

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого
Президента России Б.Н. Ельцина»

На правах рукописи



Каграманов Юрий Александрович

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
МЕХАНИЗМА И ПРОЦЕССА СУХОЙ СЕРООЧИСТКИ УГОЛЬНОГО
СИНТЕЗ-ГАЗА В ПАРОГАЗОВОЙ УСТАНОВКЕ**

1.3.14. Теплофизика и теоретическая теплотехника

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Екатеринбург – 2025

Работа выполнена на кафедре «Теплоэнергетика и теплотехника» Уральского энергетического института ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель: доктор технических наук, доцент,
ТУПОНОГОВ Владимир Геннадьевич

Официальные оппоненты: **КУЗНЕЦОВ Гений Владимирович**, доктор физико-математических наук, профессор, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», профессор Научно-образовательного центра И.Н. Бутакова Инженерной школы энергетики;

ЛАВРОВ Владислав Васильевич, доктор технических наук, доцент, ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», профессор кафедры теплофизики и информатики в металлургии Департамента металлургии и металловедения Института новых материалов и технологий;

РЯБОВ Георгий Александрович, доктор технических наук, старший научный сотрудник, ОАО «Всероссийский дважды ордена Трудового Красного Знамени теплотехнический научно-исследовательский институт», г. Москва, заведующий лабораторией специальных котлов отделения парогенераторов и топочных устройств электростанций.

Защита состоится 14 марта 2025 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета УрФУ 2.4.08.18 по адресу: 620062, 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», <https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?d=12&rid=6818>.

Автореферат разослан «_____» _____ 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного
совета



Комаров
Вячеславович

Олег

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Уголь остается лидирующим источником энергии в мире, на его долю приходится 40 %. В некоторых регионах уголь является основным источником топлива (80 – 85 %) (Забайкальский край, Кемеровская область). В настоящее время ведется разработка новой стратегии до 2050 года, предусматривающая использование чистых угольных технологий.

Сжигание угля сопровождается высоким уровнем выбросов в атмосферу, это подтверждают экологические исследования. Статистические данные фиксируют повышенный уровень выбросов, негативно сказывающийся на здоровье населения в районах, где сжигается уголь.

За последние 10 лет ежегодный мировой прирост выработки электрической энергии составил 2,5 %, это еще сильнее обостряет экологическую проблему, связанную с углем.

Технология парогазовых установок с внутрицикловой газификацией твердого топлива (ПГУ ВЦГ¹) давно известна во всем мире. В основе лежит принцип газификации угля, когда под воздействием высоких температур происходит процесс выхода летучих веществ, частичное окисление продуктов пиролиза и преобразование в синтез-газ (смесь водорода и монооксида углерода). Сжигание синтез-газа значительно чище прямого сжигания угля и чище чем сжигание бензина, дизеля, пропана и природного газа, в виду отсутствия в своем составе углеводородов, источников сажи и радикалов.

Калорийность синтез-газа можно варьировать в широком диапазоне при помощи технологии на базе реакции водяного сдвига, таким образом синтез-газ может превышать по калорийности метан.

Синтез-газ используется, как полуфабрикат для ряда химических процессов, например: выработка водорода, метанола, оксосинтез, восстановление металлов из руды.

В РФ распространяется и развивается культура газификации и пиролиза твердых топлив. В ряде небольших производств уголь уже воспринимается, как ценное сырье, требующее переработки. С этой задачей успешно справляются отработанные технологии газификации, пока до конца не поняты и недооценены в области большой энергетики. С каждым годом таких предприятий становится больше, вместе с этим растет и актуальность изучения данной технологии, ее оптимизация и дальнейшее масштабирование.

Тема работы соответствует Перечню приоритетных направлений развития науки, технологии и техники РФ (п. 8), а также Перечню критических технологий РФ (п. 27).

¹ ПГУ ВЦГ – парогазовая установка с внутрицикловой газификацией твердого топлива

Степень разработанности

Исследования цикла ПГУ-ВЦГ с воздушной газификацией угля проводили *Giuffrida A., Gangwal S.* Исследование сухой горячей сероочистки синтез-газа проводили Сучков С. И., Строков А. А., *Kobayashi M., Meng X., Girard V., Ko T., Sun J., Jun H., Fan H.* Исследованием гидродинамики и тепло-массообмена при проведении процессов горения и конверсии топлив в дисперсных средах проводили Рябов Г. А., Кузнецов Г. В. Фундаментальные исследования реакций процесса сухой сероочистки проводили *Westmoreland P, Gibson J, Turton R, Ma Z* для реакции хемосорбции *Ranade P* для удельной площади поверхности сорбентов, *Guger C, Berman A, Steinfield A, Flytzani-Stephanopoulos M* для реакций восстановления оксида цинка в водороде, монооксиде углерода, метана и углерода. Прикладные исследования реакторов с циркуляционным кипящим слоем серопоглащающим сорбентом проводили *Gupta R, Turk B, Shiriwardane R, Shadle L, Monazam E.*

Обзор литературных источников выявил ряд нераскрытых вопросов.

1) Требуется проверка адекватности известных кинетических констант восстановительных процессов для температурного диапазона 300 -1000 °С.

2) Физические свойства сорбентов (размер пор, удельная площадь поверхности, термоустойчивость) не универсальны и требуют дополнительных исследований.

3) Нет модели физико-химического механизма процесса сухой сероочистки, учитывающей одновременное протекание реакций хемосорбции и восстановления с учетом их взаимного подавления.

4) Анализ влияния технологии газификации на рабочий температурный диапазон сухой сероочистки синтез-газа не проводился.

5) Расположение блока сухой сероочистки в технологической цепочке ПГУ-ВЦГ относительно шифт-реактора не изучалось.

6) Наблюдаются пробелы в теории связного расчета концентрированного многофазного течения и гетерогенных химических реакций.

7) Поиск оптимальной температуры и давления сероочистки не проводился.

Цель

Разработка модели физико-химического механизма процесса сухой сероочистки синтез-газа путем объединения данных о кинетике процессов хемосорбции сероводорода и восстановления оксида цинка в единой математической модели (теоретическая цель).

Разработка процессов и составление численной модели системы сухой сероочистки угольного синтез-газа, расчет реактора, определение оптимальной температуры и давления сероочистки (прикладная цель).

Задачи

1) Проведение термо-аналитических исследований для уточнения динамики процесса хемосорбции и восстановительных процессов в широком температурном диапазоне 300 – 1000 °С.

2) Создание математических моделей: термогравиметрического анализатора (ТГА) и реактора с плотным слоем (для валидации кинетических констант и моделей гетерогенных реакций), реактора с ЦКС². Составление *CFD* (вычислительная гидродинамика) модели реактора с ЦКС. Интеграция расчетного ядра *CFD* и многокомпонентной модели гетерогенных химических реакций. Составление расчетной методики и вычислительной программы для расчета процесса сероочистки. Проверка адекватности математической модели и программы путем сравнения результатов расчетов с экспериментальными и литературными данными

3) Прогнозирование работы реактора сероочистки в температурном диапазоне от 300 до 1000 °С. Сравнение воздействия синтез-газов разных технологий на параметры сероочистки: степень улавливания сероводорода, компактность установки, пропускная способность. Обоснование расположения сероочистки в технологической цепочке аппаратов ПГУ-ВЦГ относительно шифт-реактора. Поиск оптимальной температуры сероочистки в цикле ПГУ-ВЦГ для КПД цикла, гидравлического сопротивления реактора, объема реактора, степени очистки синтез-газа, мощности и капитальных затрат.

Научная новизна работы

1. Процесс сероочистки представлен единым физико-химическим механизмом, состоящим из ряда нескольких реакций: хемосорбция сероводорода, восстановление оксида цинка в водороде, монооксиде углерода, метане, углероде, учитывающим конкурентный вклад каждой реакции (селективность) в общий процесс за счет разработанной многокомпонентной модели физико-химических взаимодействий.

2. Определена динамика хемосорбции и побочных восстановительных процессов в диапазоне температур 300 – 1000 °С методом неизотермического ТГ анализа. Определены кинетические константы исследованных реакций.

3. Количественно показана степень эффективности работы реактора сухой сероочистки при разных температурных режимах с учетом селективности целевых и побочных реакций. Спрогнозирована работа блока сероочистки при разных составах синтез-газа (технологии: *GE* (Дженерал Электрик), *KRW* (Келлог-Руст-Вестинхаус), *Texaco Air*, *Texaco O₂*; *Oxy-Fuel*). Обосновано расположение сероочистки в технологической схеме ПГУ-ВЦГ относительно шифт-реактора. Проведен многофакторный анализ данных расчета термодинамического цикла ПГУ-ВЦГ, определена температура сухой сероочистки для поддержания максимального произведения мощности, КПД и капитальных затрат цикла.

Теоретическая и практическая значимость работы:

Результаты экспериментальных исследований раскрывают механизм параллельных реакций сухой горячей сероочистки синтез-газа и являются основой для разработки расчетных моделей процессов сероочистки.

² ЦКС – циркуляционный кипящий слой

Расчетная модель реактора сухой сероочистки синтез-газа позволяет с использованием результатов лабораторных исследований состава синтез-газа рассчитать режимные параметры реактора сухой сероочистки синтез-газа.

Полученные зависимости режимных параметров сероочистки могут быть использованы для определения снижающих потери сорбента температурных интервалов процессов горячей сероочистки, а также оптимизировать схемы сероочистки, совмещенные с конверсией состава синтез-газа, используемые в ПГУ, водородной энергетике, химическо-термической переработке твердых топлив и металлургии.

Полученные результаты были рекомендованы для моделирования реакторов горячей сероочистки синтез-газа в рамках НИР, выполненной по гранту РФФИ №14-19-00524 «Решение проблемы применения бедных промышленных и синтез-газов для выработки электроэнергии в комбинированном цикле».

Методы исследования

Экспериментальные

1) Для экспериментального определения динамики изменения массы сорбента при температурах до 1000 °С в среде компонентов синтез-газа использовался метод неизотермического термогравиметрического анализа.

2) Для определения элементного состава сорбента использовался метод сканирующей микроскопии.³

3) Для определения элементарного состава газа на выходе из реактора исследовался метод масс-спектрометрии.

4) Для определения удельной площади поверхности, размера пор использовался метод Брунауэра-Эммета-Теллера.³

Расчетные

1) Обработка данных термогравиметрического анализа проводилась путем линеаризации функции зависимости константы скорости реакции от температуры.

2) Для проверки разработанной многокомпонентной модели физико-химических взаимодействий на соответствие эксперименту применялся метод решения прямой кинетической задачи.

3) Для расчета гидродинамики многофазного потока в реакторе применялись методы компьютерного инженерного анализа: метод конечных объемов, многофазная модель Эйлера, закон трения Гидаспова, модель турбулентности к-эпсилон.

4) Для определения в динамике степени очистки синтез-газа, времени отработки сорбента, оценки оптимальной температуры и давления в реакторе сероочистки использовалась разработанная многокомпонентная модель физико-химических взаимодействий.

³ Эксперименты проводились в УрФУ в лаборатории УЦКП «Современные нанотехнологии»

Положения, выносимые на защиту:

- 1) Разработанная модель физико-химического механизма процесса сухой сероочистки синтез-газа.
- 2) Результаты исследования компонентного состава сорбентов и их пористой структуры, их термоустойчивости в нейтральной среде (аргон), кинетики реакций хемосорбции сероводорода оксидом цинка и восстановления оксида цинка в водороде и монооксиде углерода.
- 3) Модели: кинетическая, газодинамическая и термодинамическая. Результаты валидации по ТГ-экспериментам и на стендах ЦКС ВТИ и DOE (департамент министерства энергетики США).
- 4) Обоснование расположения системы сероочистки синтез-газа в технологической цепочке аппаратов относительно шифт-реактора.
- 5) Результаты связного оптимизационного расчета системы сероочистки синтез-газа.

Личный вклад

Общее направление экспериментальных и теоретических работ задавалось научным руководителем проф., д.т.н. Тупоноговым В. Г. Совместно с сотрудниками кафедры ТЭС УрФУ под руководством проф., д.т.н. Рыжкова А. Ф. автор участвовал в научных исследованиях. Автор лично:

- 1) Провел обзор литературы и сформулировал цели и задачи.
- 2) Разработал программу экспериментов, провел обработку результатов⁴.
- 3) Разработал методику расчета ТГА реактора. *CFD* модель реактора сухой сероочистки синтез-газа. Разработал многокомпонентную модель гетерогенных реакций. Связал *CFD* и многокомпонентную модель гетерогенных реакций. Провел проверку адекватности разработанных расчетных методик. Обобщил знания о физико-химических процессах при сухой сероочистке.
- 4) Применил расчетные методики при масштабировании гетерогенных процессов для узлов промышленных аппаратов технологической схемы ПГУ-ВЦГ. Обосновал расчетным путем расположение сероочистки в технологической схеме относительно шифт-реактора. Определил оптимальную температуру сероочистки ПГУ-ВЦГ двумя способами: обработкой термодинамических расчетов цикла и расчетом кинетики гетерогенной системы в реакторе сухой сероочистки с учетом состава синтез-газа (технологии газификации).

Достоверность результатов работы обеспечивается применением высокоточного современного оборудования с высокой чувствительностью изменения параметров процесса хемосорбции и восстановления частиц твердого сорбента, сопоставлением поисковых экспериментов с известными литературными данными и воспроизводимостью результатов экспериментальных исследований.

Апробация работы.

⁴ Эксперименты проведены сотрудниками кафедры ТЭС Никитиным А. Д. и Осиповым П. В.

Основные результаты работы были представлены и доложены на: 15-ом международном форуме по тепло-массообмену (г. Минск, 2016), «Энерго- и ресурсосбережение. Нетрадиционные и возобновляемые источники энергии», Международной молодежной научной конференции «Физика. Технологии. Инновации» (Екатеринбург, 2015, 2017, 2018, 2019, 2021), Современные проблемы теплофизики и энергетики (Москва, 2020), ФТИ-2020 (Екатеринбург, 2020), 5th International workshop on heat mass transfer advances for energy conservation and pollution control (Новосибирск, 2019), Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Теплотехника и информатика в образовании, науке и производстве» (Екатеринбург, 2017, 2018, 2019), III и IV Всероссийской научной конференции «Теплофизика и физическая гидродинамика», ТРН (Ялта, 2018), VII Всероссийской конференции с международным участием «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды» (Чебоксары, 2018), конференции молодых ученых Уральского энергетического института (Екатеринбург, 2016, 2018), Седьмой российской национальной конференции по тепломассообмену РНКТ-7 (Москва, 2018), Перспективные энергетические технологии. Экология, экономика, безопасность и подготовка кадров (Екатеринбург, 2016), Всероссийской научной конференции молодых ученых «Наука. Технологии. Инновации» (Новосибирск, 2016), Интеллектуальные энергосистемы (Томск, 2016).

Публикации

По теме исследования опубликовано 22 научные работы, из них 10 в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ, включая 9 статей в журналах, входящих в международные системы цитирования *Scopus* и *Web of Science*; 1 монография, получен 1 патент РФ на полезную модель.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности. В рамках диссертационной работы проводились экспериментальные и теоретические исследования процессов совместного переноса тепла и массы в бинарных и многокомпонентных смесях веществ, включая химически реагирующие смеси оксида цинка и компонентов синтез-газа; выполнялось исследование термодинамических процессов и циклов применительно к установкам производства и преобразования энергии, что соответствует пп. 6, 7 Паспорта научной специальности 1.3.14.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, основных выводов, списка литературы и приложений. Диссертация изложена на 155 страницах машинописного текста, содержит 58 рисунков и 31 таблицу. Список литературы включает 152 зарубежных и русскоязычных источника.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** диссертации приведены актуальность темы исследования; степень ее проработанности; цели и задачи; научная новизна; теоретическая и практическая значимость работы; методология и методы исследования; положения, выносимые на защиту; степень достоверности и апробации результатов, а также другие сведения.

В первой главе представлен обзор опубликованных в литературе результатов исследований по нескольким направлениям:

- 1) сравнение циклов с мокрой и сухой сероочисткой в рамках кислородной и воздушной газификации;
- 2) обзор технологий сухой сероочистки;
- 3) обзор сорбентов для сухой сероочистки: на основе оксида цинка, на основе цинко-ферритов и композитов на основе оксида титана;
- 4) обзор методик расчета реакций и сопряжения с методами компьютерной газодинамики.

Парогазовая установка с внутрицикловой газификацией твердого топлива (рис. 1) состоит из нескольких ключевых узлов. Газификатор, в нем происходит термическое разложение твердого топлива и его частичное окисление, в газификаторе генерируется синтез-газ и снимается часть высокопотенциального тепла через кессоны в защитном гарнисаже.



Рисунок 1 – Схема ПГУ-ВЦГ

После газификатора и его газоохладителей синтез-газ направляется на блок сероочистки, где он очищается от несгоревших частиц, тяжелых металлов и соединений серы. Очищенный газ сжигается в камере сгорания газовой турбины. Продукты сгорания поступают в котел утилизатор, где снимается вторая часть высокопотенциального тепла и низко потенциальное тепло, охлажденные продукты сгорания поступают в систему утилизации и захоронения. Пар с газоохладителей газификатора и котла утилизатора подается на паровую турбину. По данным ряда исследований правильный подбор температуры сероочистки (рис. 1 точка А), а как следствие и самой ее технологии, приводит к значительному увеличению КПД всего цикла. И хотя на сегодняшний день нет единого мнения о том, какая именно температура сероочистки должна быть, все исследования сходятся в одном, что эта температура должна быть выше 100 °С, что может обеспечить технология сухой сероочистки, требующая разработки.

Процесс сероочистки состоит из нескольких реакций: основной – реакция хемосорбции сероводорода оксидом цинка, и побочных: реакции восстановления оксида цинка в: водороде, монооксиде углерода, метане, углероде.

Результаты анализа литературных данных были учтены при формулировке задач исследования.

Во **второй главе** приводится методика экспериментальных исследований, граничные условия опытов, перечисляется оборудование и параметры применяемого сырья. Физико-химические опыты проводились при помощи неизотермического термогравиметрического метода на экспериментальной приборе *NETZSCH STA 449 F3 JUPITER* состоящей из: блока весов, печи, масс-спектрометра *QMS-403C Aeolos*, держателя проб, обогреваемой линии для подачи газов, обогреваемой линии для отбора пробы на выходе из печи, баллонов с газами. Проводились серии неизотермических экспериментов в средах: H_2S-Ar , H_2-Ar , $CO-N_2$, CH_4-Ar , C , CO_2 . Температурная программа: нагрев от 25 °С до 1000 °С. Скорость нагрева: 20 °С/мин для H_2S-Ar , 15 °С/мин для остальных. Масса навески сорбента 20 мг. Состав исследуемого сорбента: ZnO 94.42; Fe_2O_3 0.63; Al_2O_3 3.55; CaO 1.41. В качестве твердой фазы брались сорбенты трех типов (гранулированный, дробленый и порошок). Гранулированный сорбент для очистки газов от сероводорода *Katalco 32-4* компании *J&M* послужил основой для гранулированных и дробленных образцов. Порошковый образец – порошок оксида цинка ГОСТ 10262-73. Часть сорбентов подвергалась прокалке перед термогравиметрическим анализом, часть – нет.

1) В составе сорбента были обнаружены следы алюминия, кальция и железа. Методом электронной микроскопии была зафиксирована неоднородность компонентного состава. Содержание оксида цинка в разных участках поверхности сорбента различается на 10%.

2) Электронная микроскопия частиц сорбента зафиксировала развитую пористую структуру, состоящую из микроскопических зерен и пор между ними. Эксперименты выявили, что удельная площадь поверхности сорбентов и порошка равна 21 м²/г, средний по объему диаметр пор $9 \cdot 10^{-9}$ м.

3) Все сорбенты показали термустойчивость в инертной и окислительной среде. Хемосорбция сероводорода оксидом цинка стабильно протекает при температуре 350 °С и выше. Восстановление оксида цинка в водороде начинается при 450 °С и экспоненциально растет, в монооксиде углерода начинается при 600 °С, в углероде – при 800 °С в метане при 900 °С. Скорость реакции приведенная к массе сорбента у гранулы в 4,5 раза меньше чем у дробленого образца. У порошка и дробленого образца удельные скорости равны. При диаметре меньше 100 мкм реакция идет в кинетическом режиме.

В **третьей главе** описаны газодинамическая модель многофазных потоков (рис. 2), кинетическая многокомпонентная модель гетерогенных реакций, представлены постановки модельных задач (геометрические характеристики расчетных областей, начальные и граничные условия, входные и выходные параметры): ТГ-реактор, холодный реактор с ЦКС ВТИ, горячий реактор с ЦКС *DOE*.

Газодинамическая модель составлена из системы уравнений движения для двухфазного дисперсного потока в трехмерной постановке, модели турбулентности *k-epsilon*.

Кинетическая многокомпонентная модель гетерогенных реакций построена на законе сохранения массы компонента:

$$\frac{\partial}{\partial \tau} (\rho Y_i) + \nabla \cdot (\rho \vec{v} Y_i) = -\nabla \cdot \vec{J}_i + R_i^* + S_i \quad (1)$$

Y_i – мольная концентрация компонента, моль/м³

τ – время, с

S_i – источник либо сток компонента, моль/с

Диффузионный поток для ламинарного и турбулентного режима

$$\vec{J}_i = -\rho D_{i,m} \nabla Y_i \quad (2)$$

T – температура, К

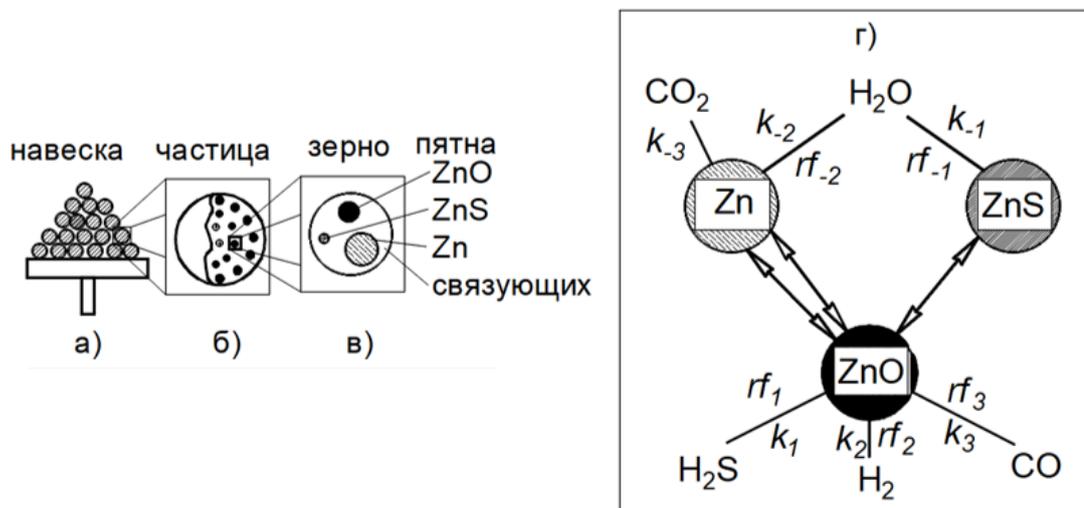


Рисунок 2 – Многокомпонентная модель гетерогенных реакций: а) масштаб навески б) масштаб частицы в) масштаб зерна г) масштаб пятна

$D_{i,m}$ – коэффициент массовой диффузии, м²/с

$$\vec{J}_i = -\left(\rho D_{i,m} + \frac{\mu_t}{Sc_t}\right) \nabla Y_i \quad (3)$$

R_i^* – итоговая скорость реакции, моль/с

$$R_i^* = rf_i \cdot R_i \quad (4)$$

$Sc_t = 0,7$ – турбулентное число Шмидта;

μ_t – турбулентная вязкость, Па·с.

В случае параллельного течения реакции могут конкурировать друг с другом, тем самым ослабляя реакции. Доля конкурентного вклада в процесс (коэффициент селективности) в модели представлено следующей формулой

$$rf_i = \frac{R_i}{\sum_{i=1}^N R_i} \quad (5)$$

Размер частиц, объемная доля твердой фазы, используемые для расчета гидродинамики многофазного потока являются входными параметрами для многокомпонентной модели. В ходе многокомпонентного расчета меняется структура частиц, их состав, объем и соответственно диаметр, который в ходе связанного расчета возвращается обратно в CFD решатель. Частица в многокомпонентной модели представлена набором зерен, количество зерен и из

размер определяются эмпирическими функциями для удельной площади поверхности, диаметра пор и зерен. Объем и поверхность зерен многокомпонентны: в состав зерна могут входить инертные связующие, реагенты и твердые продукты реакций обмена (рис. 2в). Пятна, из которых состоит зерно – однородны. Многокомпонентная модель рассчитывает скорость реакций в два этапа: в первый раз скорость реакции рассчитывается по закону действующих масс без учета других реакций, таким образом определяется абсолютная скорость реакции. В ходе второго этапа проводится сравнение абсолютных скоростей реакций и их доля конкурентного вклада в общий процесс (селективность). Перемножение абсолютной скорости реакции на ее селективность (формула 4) уменьшает абсолютную скорость реакции, учитывая тем самым феномен взаимного подавления параллельных реакций в ходе их конкурентирования. При этом конкуренция моделируется как для твердых, так и для газообразных реагентов. Например, пятно оксида цинка может одновременно вступать в реакции и с сероводородом, и с водородом, и с монооксидом углерода. В то время, как сероводород может реагировать с оксидом цинка и металлическим цинком.

Независимая скорость реакции (моль/с) рассчитывается в соответствии с законом действующих масс (кинетическое уравнение в общем виде):

$$S_i = R_i = k_i C_c^n A(T, \tau) m_s \quad (6)$$

m_s – масса сорбента, кг

Удельная площадь поверхности сорбента ($\text{м}^2/\text{кг}$), как функция от времени и температуры (обработка данных [Ranade, 1981])

$$A(T, \tau) = \begin{cases} \text{если } t < 300 \text{ C, то } A_0 \\ \text{если } 300 < t < 500 \text{ C, то } -1.333\tau^3 + 60\tau^2 - 1066.7\tau + A_0 \\ \text{если } 500 < t < 600 \text{ C, то } -4\tau^3 + 180\tau^2 - 1583.3\tau + A_0 \end{cases} \quad (7)$$

При $600 < t < 1000 \text{ C}$

$$A(T, \tau) = -4\tau^3 + 180\tau^2 - 3000\tau + A_0 \quad (8)$$

$$k_i = k_{so} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (9)$$

C_c^n – концентрация газа, возведенная в степень порядка реакции, моль/ м^3 ;

A_0 – удельная площадь поверхности до начала процесса, $\text{м}^2/\text{кг}$;

k_{so} – пред-экспоненциальный множитель, (моль $^{1-n} \cdot \text{м}^{3n-2}$)/с;

E – энергия активации, Дж/моль.

Для определения оптимальной температуры в точке А, рис. 1, использовалась методика многофакторного анализа применительно к результатам термодинамического расчета цикла перспективной ПГУ с ВЦГ на каменном угле Кузнецкого месторождения и результатов кинетических расчетов реактора сероочистки, взятым из литературы. Обобщающая функция термодинамических расчетов цикла, определяется, как:

$$f(t) = \eta_{i,4} \cdot Q_{i,4} \cdot \mathcal{E}_{i,4} \quad (10)$$

где $\eta_{i,4}$ – это КПД (%), $Q_{i,4}$ – мощность (МВт), $\mathcal{E}_{i,4}$ – экономичность (МВт/млн. евро 2010 г.).

Температура сероочистки одновременно влияет на параметры с различными единицами измерения: объем (компактность установки), гидравлическое сопротивление (пропускная способность), глубина очистки и время безвозвратного

разрушения слоя сорбента (экономичность использования сорбента). Обобщающая функция $g(t)$ кинетических расчетов определяется, как

$$g(t) = F_{i,4} \cdot X_{i,4} \cdot SE_{1,4} \quad (11)$$

где $F_{1,4}$ – пропускная способность реактора (Па^{-1}); $X_{1,4}$ – глубина очистки синтез-газа от сероводорода; $SE_{1,4}$ – экономичность использования сорбента ($\frac{\text{кг синтез-газа} \cdot \text{кг слоя}}{\text{моль Zn}}$). Индексы 1 и 4 соответствуют буквам i и a , описанным в методике многофакторного анализа вместе с физическим смыслом параметров.

В четвертой главе представлены результаты ТГ экспериментов и результаты отладки расчетных моделей: газодинамической и кинетической. Постановка расчетной области ТГ реактора показана на рис. 3а, габариты соответствуют габаритам прибора *Netzsch*.

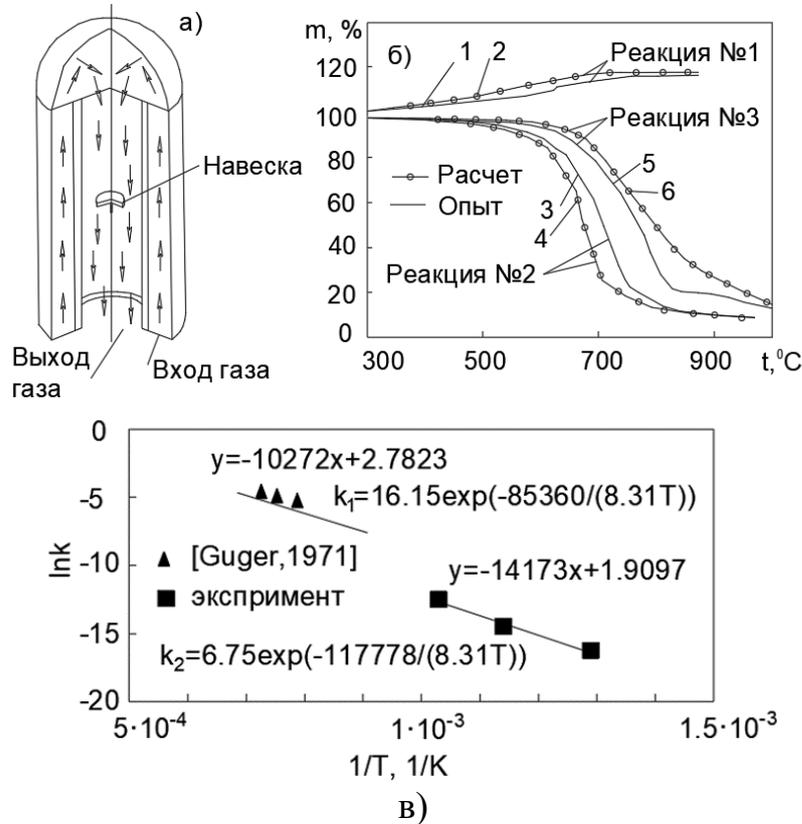


Рисунок 3 – Результаты ТГ исследований: а) Расчетная область ТГ реактора.

Результаты решения б) прямой и в) обратной кинетической задачи

Для определения кинетических констант решалась обратная кинетическая задача с использованием метода линеаризации зависимости логарифма константы скорости реакции от обратной температуры, рис. 3в. Для калибровки кинетических констант при использовании в *CFD* программном обеспечении, решалась прямая кинетическая задача, результаты решения которой сравнивались с первичными данными ТГ анализа экспериментальными и литературными (рис. 3б). В ходе сопоставления экспериментальных и литературных данных было обнаружено, что результаты настоящего исследования экспериментально подтверждают теоретические предположения о кинетике восстановления оксида цинка монооксидом углерода в диапазоне температур от 300 до 1000 °С (рис. 3в).

Откалиброванные константы реакций №1, №2 и №3 обобщены в табл. 1.

Таблица 1 – Кинетические константы для многокомпонентной модели гетерогенных реакций

№	Название реакции	k_{so}	E , кДж/моль	n
1	Хемосорбция сероводорода оксидом цинка $ZnO + H_2S = ZnS + H_2O$	$8,3 \cdot 10^{-5}$	32	1
2	Восстановление оксида цинка в водороде $H_2 + ZnO = Zn + H_2O$	0,56	100	0,5
3	Восстановление оксида цинка в монооксиде углерода $CO + ZnO = Zn + CO_2$	0,28	100	1

Отладка методики газодинамического расчета проверялась на соответствие литературным данным, полученным в условиях работы холодного стенда с циркуляционным кипящим слоем (реактор с ЦКС) Всероссийского теплотехнического института (ВТИ) рис.4а, прототипе реактора сероочистки. Входными параметрами были: геометрические характеристики реактора с ЦКС, расход воздуха, диаметр частиц, материал частиц, высота засыпки плотного слоя. Выходными параметрами были: поля скоростей, давлений, объемная доля твердой фазы и ее концентрация, рис. 4б.

Отлаженная газодинамическая модель использовалась для расчета горячего реактора с циркуляционным кипящим слоем *DOE*, рис. 5а. В условиях работы этого же реактора по полученным и сверенным с литературными данными профилям концентрации сорбента, отлаживалась кинетическая многокомпонентная модель. При отладке кинетической модели входными параметрами являлись: профили концентраций сорбента по высоте реактора, скорости потока, распределение давлений, поле температур, кинетические константы из табл. 1, расход и состав очищаемого газа. В ходе расчета выводились профили концентраций сероводорода, рис. 5б.

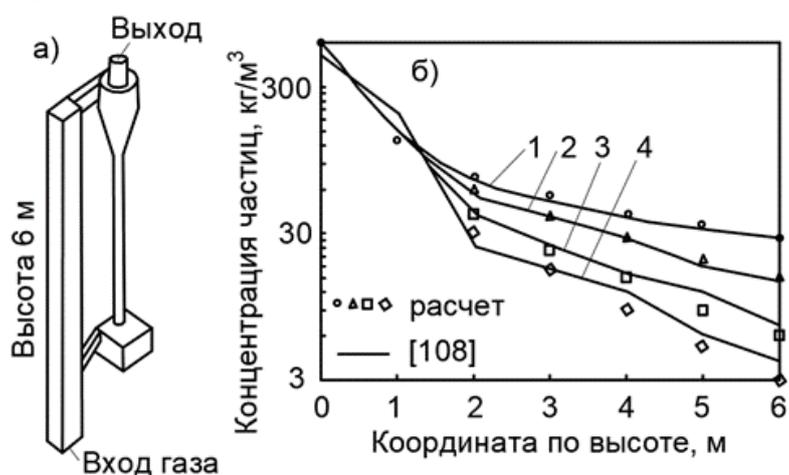


Рисунок 4 – Результаты отладки газодинамической модели: а) геометрические характеристики реактора с ЦКС ВТИ, б) профили концентраций твердой фазы по вертикальной координате. Линии 1, 2, 3, 4 соответствуют скоростям потока воздуха в подъемной шахте 6,3; 5,3; 4,3; 3,75 м/с. Масса слоя 80 кг. Материал частиц: анионит. Плотность частиц 1240 кг/м³. Диаметр частиц 3 мм

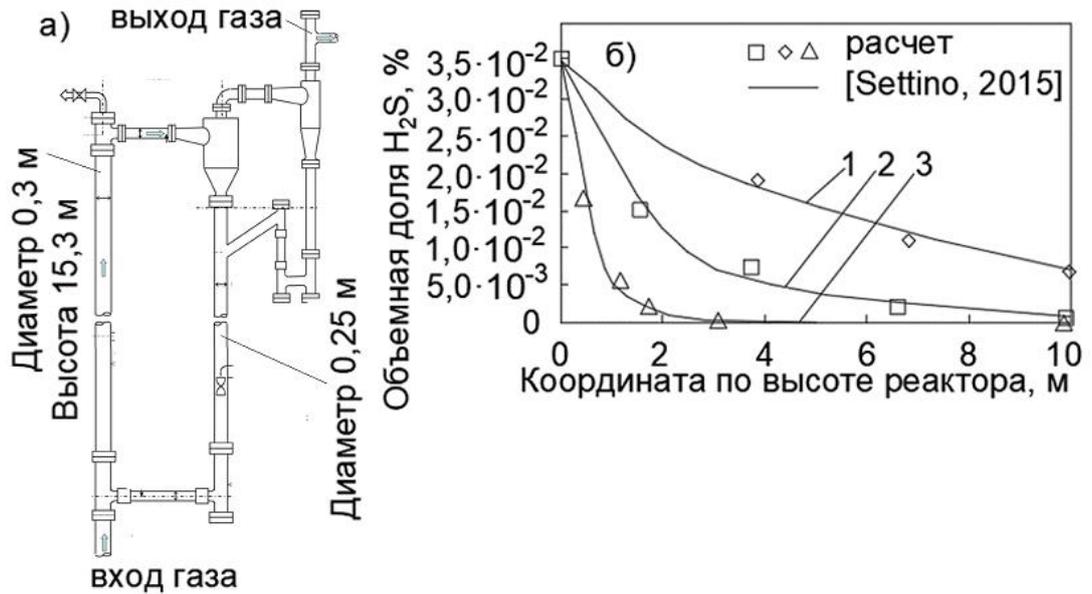


Рисунок 5 – Результаты отладки кинетической модели. а) схема и габаритные размеры реактора с ЦКС DOE б) профили объемной доли сероводорода по вертикальной координате. Линии 1, 2, 3 соответствуют удельным расходам сорбента 45, 125, 540 кг/(м²•с)

В пятой главе представлены результаты расчета реактора сухой сероочистки синтез-газа для перспективной ПГУ-ВЦГ 220 МВт с воздушной газификацией кузнецкого каменного угля. Входные параметры (определенные из экспериментов): состав сорбента, пористость, размер зерен, диаметр частиц, удельная площадь поверхности, плотность. Варьируемые параметры: температура и давление. Выходные параметры: диаметр реактора, количество реакторов, подключенных параллельно, высота реактора, расход сорбента, время отработки сорбента, поля скоростей, давлений, объемной доли твердой фазы, аэродинамическое сопротивление реактора, состав очищенного газа на выходе.

На рис. ба показана схема системы сухой сероочистки. Поток неочищенного синтез-газа I поступает в камеру смешения 1. Поток II сорбента С возвращается из циклона, проходит через гидрозатвор и подсасывается потоком I в подъемную шахту 2, где протекает процесс сероочистки синтез-газа. В циклоне 3 происходит отделение сорбента от потока очищенного газа IV. Часть потока II отбирается на регенерацию в блок 5. Поток газа VI окисляет отработанный сорбент. Поток окисленного сорбента III возвращается обратно в подъемную шахту реактора. Поток продуктов регенерации V сепарируется от потока III в циклоне регенератора.

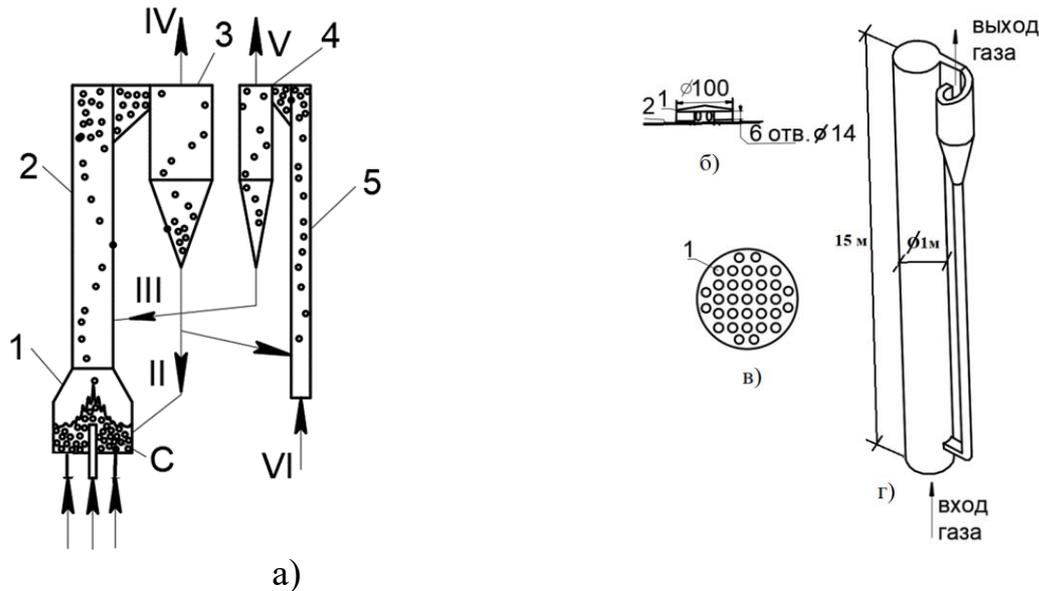


Рисунок 6 – Система сухой сероочистки: а) Схема блока сероочистки синтез-газа. Потoki: I – неочищенный синтез-газ, II – сорбент из циклона, III – сорбент из регенератора, IV – очищенный газ, V – газообразные продукты регенерации, VI – кислород/воздух. Элементы: 1 – камера смешения, 2 – подъемная шахта, 3 – циклон адсорбера, 4 – циклон регенератора, 5 – регенератор, С - сорбент. Эскиз конструкции адсорбера: б) сопловой аппарат, в) распределительная решетка, г) реактор. 1 – колпачок, 2 – корпус решетки

Для *CFD* анализа была взята конструкция реактора ЦКС рис. 6г, состоящая из: подъемной шахты высотой 15 м диаметром 1 м, циклона, опускного стояка и гидрозатвора типа L-Valve. Для газораспределения газа в камере смешения предусмотрена распределительная решетка, рис. 6в с расположенными в ней колпачковыми сопловыми аппаратами, рис. 6б.

Таблица 2 – Расчетные случаи

$t, ^\circ\text{C}$	250	300	350	400	450	500	550
GE	1	2	3	4	5	6	7
KRW	8	9	10	11	12	13	14
TexA	15	16	17	18	19	20	21
TexO	22	23	24	25	26	27	28
ДШ	29	30	31	32	33	34	35
ПШ	36	37	38	39	40	41	42
ГП	43	44	45	46	47	48	49

Изобарный реактор поточного типа с давлением 3,0 МПа рассчитывался в сорока девяти расчетных режимах, табл. 2, для семи составов газов и семи температур. Составы газов обобщены в табл. 3. Состав синтез-газа зависит от технологии газификации и расположения блока сероочистки в технологической цепочке аппаратов ПГУ ВЦГ.

Газы технологий *GE* и *Texaco Air* отличаются высоким содержанием водяного пара 25 - 30 % (табл. 3). Газы *KRW*, *Texaco Oxygen* и ГП – сухие с низким содержанием водяного пара 3 – 12 %. В синтез-газе после шифт-реактора содержание водяного пара достигает 30 %.

Таблица 3 – Составы синтез-газов⁵

№	<i>T</i>	<i>H₂</i>	<i>CO</i>	<i>H₂O</i>	<i>CO₂</i>	<i>N₂</i>	<i>H₂S</i>	<i>M</i>	№	<i>T</i>	<i>H₂</i>	<i>CO</i>	<i>H₂O</i>	<i>CO₂</i>	<i>N₂</i>	<i>H₂S</i>	<i>M</i>
1	<i>GE</i>	15	8	30	11	36	0,25	23	4	<i>TexO</i>	31	42	12	14	1	0,05	21
2	<i>KRW</i>	10	15	5	15	55	0,25	27	5	ПШ	28	7	30	25	10	0,03	22
3	<i>TexA</i>	12	13	25	4	46	0,05	23	6	ДШ	7	17	6	19	51	0,03	29
									7	ГП	27	11	3	3	56	0,03	21

Для качественного изучения влияния температуры и состава синтез-газа на процесс сероочистки рассчитывалась функция $g(t)$ (11), обобщающая информацию о пропускной способности реактора, глубине очистки и экономичности использования сорбента. Для определения пропускной способности необходимо проведение численного газодинамического расчета реактора сероочистки. Для определения глубины сероочистки и экономичности использования сорбента необходимы результаты кинетического расчета реактора. Блок схема расчетов реактора (численного эксперимента) представлена на рис. 7. Сначала проводятся аналитические расчеты для предварительной оценки размеров конструктивных элементов реактора сероочистки: диаметр патрубка подвода газа, диаметр подъемной шахты, габариты циклона сепаратора. По результатам аналитических расчетов строятся геометрические модели расчетных областей с использованием *CAD* программы *ANSYS Design Modeler*). На следующем этапе геометрия разбивается на конечные объемы в специализированных программах сеткопостроителях: *ANSYS Mesh* и *ANSYS Fluent Mesh*. Заранее подготавливаются сетки разного качества, для предварительного проведения исследования сеточной сходимости. Перед проведением численного исследования всего реактора отдельно изучались его конструктивные элементы: подводящий патрубок, подъемная шахта и циклон. В задаче с патрубком подвода газа уточнялись скорости на срезе сопла и параметры турбулентности.

⁵ *T* – технология газификации; *GE* – General Electric; *KRW* – Kellogg Rust Westinhouse; *TexA*, *TexO* – Texaco воздушная и кислородная; ПШ – обогащенный синтез-газ; ДШ – необогащенный синтез-газ; ГП – газ перспективной ПГУ ВЦГ, *M* – молярная масса смеси, г/моль

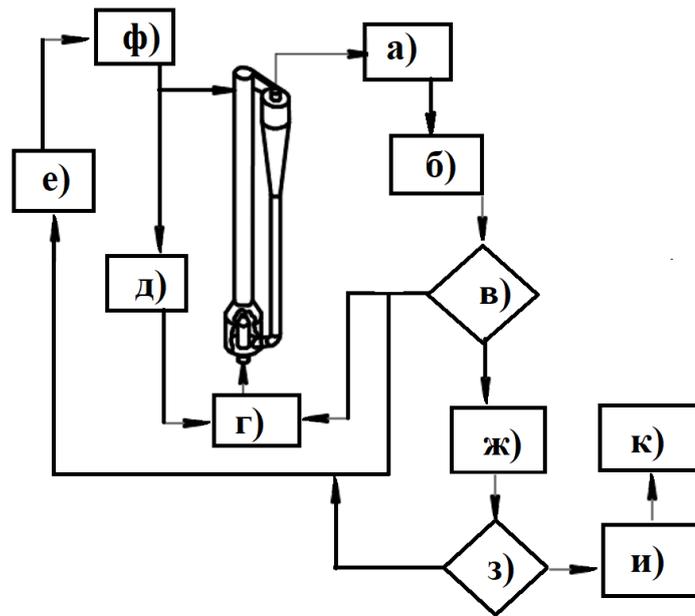


Рисунок 7 – Блок схема расчета реактора сухой сероочистки синтез-газа: а) газодинамический расчет двухфазного потока, б) пост-обработка анализ данных, в) проверка условия №1, г) изменение расхода, ввод исходных данных, д) отдельное изучение элементов конструкции реактора, е) аналитический расчет элементов ЦКС, ф) подготовка расчетной сетки, з) расчет кинетики, и) построение $g(t)$, поиск экстремума, к) сравнение экстремумов функций $f(t)$ и $g(t)$

Для определения скорости на входе в подъемную шахту реактора и распределения концентраций частиц проводился отдельный расчет камеры смешения. Геометрическая постановка камеры учитывала наличие грибовидных колпачков и питателя, рис. 8а. Результаты расчета камеры смешения показаны на рис. 8. При вертикальной отметке расположения питателя $H_{п} = 0,5$ м пульсации объемной доли твердой фазы на выходе из камеры в более чем два раза меньше, чем при расположении питателя на отметке $H_{п} = 2,5$ м, рис. 9.

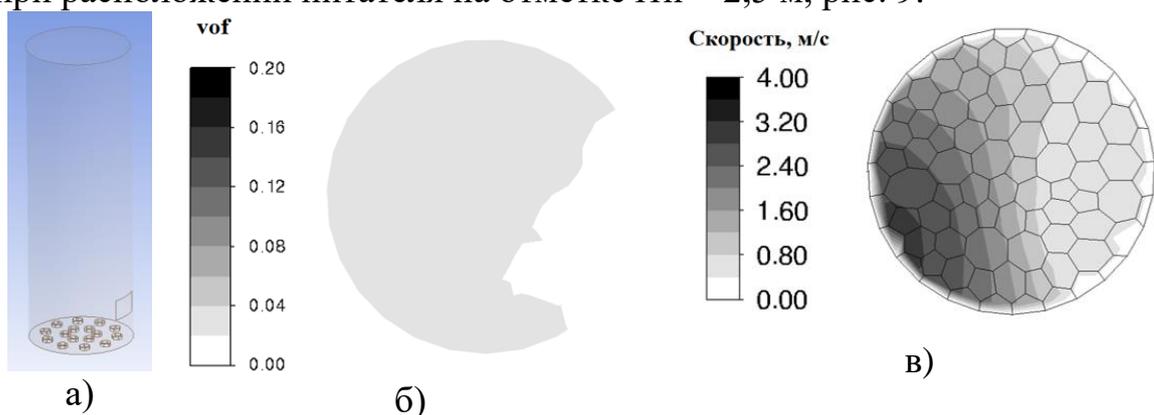


Рисунок 8 – Камера смешения: а) геометрия расчетной области, б) поле объемной доли твердой фазы на выходе из камеры, в) поле скоростей на выходе из камеры смешения

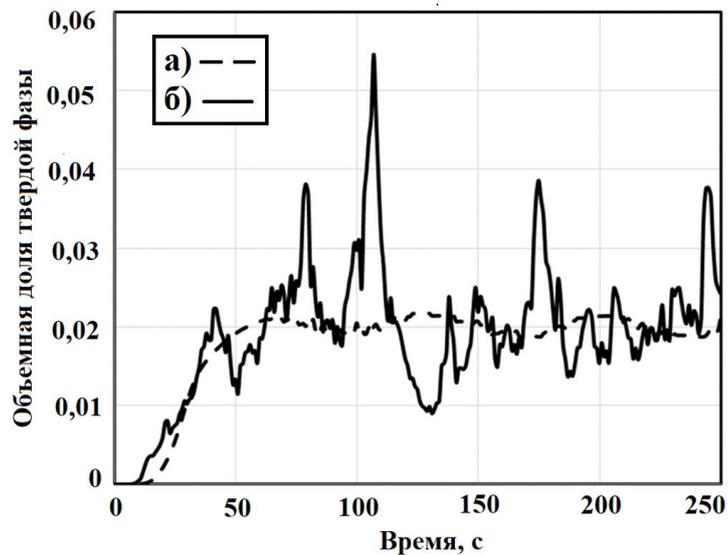


Рисунок 9 – Пульсации объемной доли твердой фазы на выходе из камеры смешения при $Hп$: а) 0,5 м, б) 2,5 м

По представленным на рис. 8 и 9 результатам расчета камеры смешения производился газодинамический расчет реактора сухой сероочистки. При размере частиц 100 мкм и истинной плотности 5690 кг/м³, циклон системы сероочистки сепарирует 99,9 % частиц, рис. 10г.

Для проведения кинетического расчета необходимы скорости потока и профиль объемной доли твердой фазы по вертикальной координате. Эти данные были получены для расчетных случаев из табл. 2, результаты расчетов случаев с первого по шестой показаны на рис. 10.

В табл. 4 приведены сопротивления и пропускная способность реактора в зависимости от температуры. Пропускная способность $F_{i,0}$ нужна для определения по методике многофакторного анализа удельной пропускной способности $F_{i,4}$ и функции $g(t)$ по формуле (11).

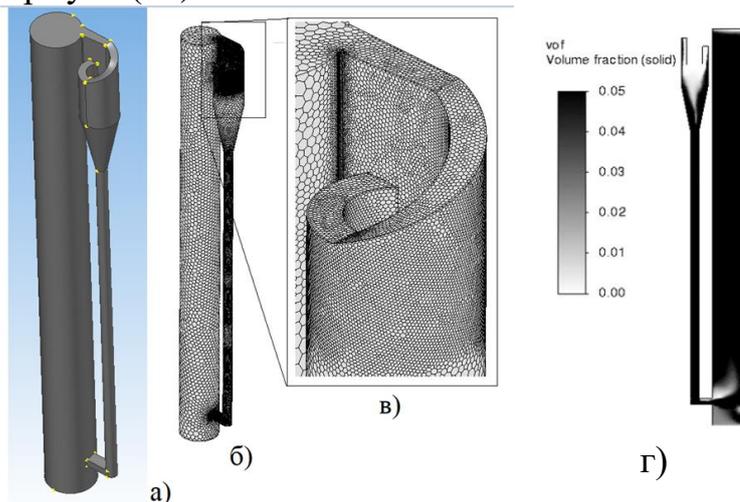


Рисунок 10 – Реактор сухой сероочистки синтез-газа: а) геометрия расчетной области, б) сеточная дискретизация расчетной области, в) расчетная сетка зоны циклона. Результаты расчета: г) поле объемной доли твердой фазы в продольном сечении

Таблица 4 – Гидродинамическое сопротивление в реакторе с учетом сопла и пропускная способность ($F_{i,0}$)⁶

$t, ^\circ\text{C}$	250	300	350	400	450	500	550
все	40192	44140	40804	41657	49122	44965	52454
газы	$1,21 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$1,23 \cdot 10^{-5}$	$1,12 \cdot 10^{-5}$	$1,08 \cdot 10^{-5}$	$1,04 \cdot 10^{-5}$	$1,93 \cdot 10^{-5}$

Для определения содержания сероводорода на выходе из реактора проводился кинетический расчет. Полученные профили объемной доли твердой фазы рис. 11 и кинетические константы табл. 1 были использованы при проведении кинетического расчета. В ходе расчета были получены профили объемной доли сероводорода по высоте реактора, которые использовались для определения значений $X_{1,4} \cdot SE_{1,4}$ обобщенным в табл. 5.

По данным из табл. 5 проводился многофакторный анализ, в ходе которого определялись значения $g(t)$. Функция $g(t)$ газов ДШ и ПШ достигает максимальное значение при одной и той же температуре 350 °С рис. 12а. Значение $g(t)$ газа ДШ при этой температуре в 1,6 раза выше, чем у газа ПШ. Это говорит о том, что работа системы сероочистки предпочтительнее на газе, не прошедшем шифтование. На рис. 12б приводится сравнение пиков функций $f(t)$ и $g(t)$ для состава газа ГП: кинетический расчет показал, что реакции №2 и 3 не позволяют достичь желаемой температуры $t_{f,\max}=450$ °С. При такой температуре $g(t)$ для всех рассмотренных газов близок нулю, условие №2 не выполняется. Если проводить сероочистку при температуре 350 °С, то $f(t)$ упадет на 21%, что все равно будет на 19% выше чем $f(t=250$ °С), соответственно применение сухой сероочистки остается выгоднее традиционной мокрой холодной сероочистки даже при не полностью использованном потенциале технологии.

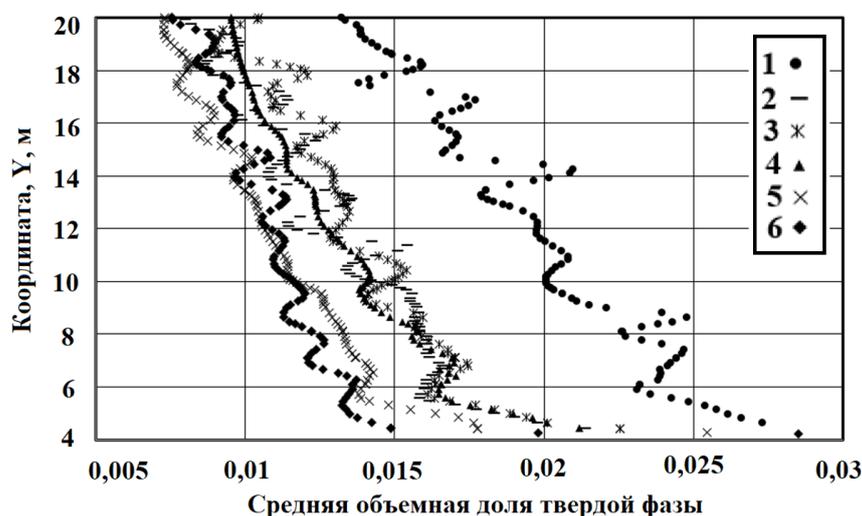
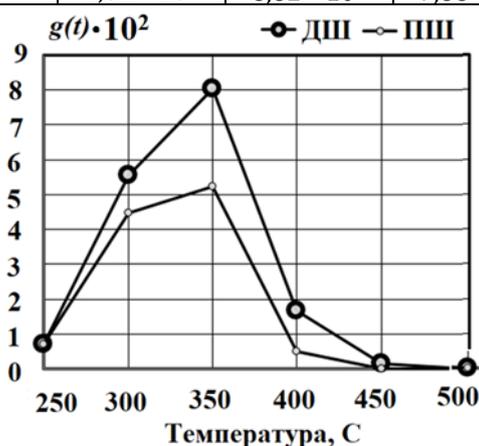


Рисунок 11 – Зависимость профиля объемной доли твердой фазы в подъемной шахте от температуры для газа технологии GE: 1) 2) 3) 4) 5) 6) – температуры 250, 300, 350, 400, 450, 500 °С

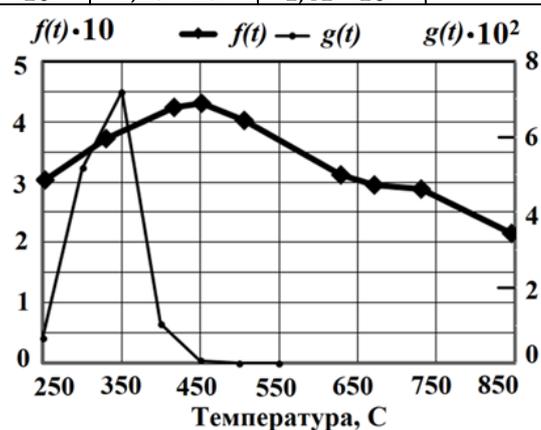
⁶ числитель - сопротивление, Па; знаменатель - $F_{i,0}$

Таблица 5 – Глубина очистки и экономичность использования сорбента⁷

	250	300	350	400	450	500	550
GE	$\frac{1,66}{7,94 \cdot 10^7}$	$\frac{6,19}{1,36 \cdot 10^6}$	$\frac{7,93}{1,14 \cdot 10^5}$	$\frac{6,44}{2,10 \cdot 10^4}$	$\frac{3,62}{5,91 \cdot 10^3}$	$\frac{1,87}{2,00 \cdot 10^3}$	$\frac{1,03}{7,35 \cdot 10^2}$
KRW	$\frac{1,69}{9,63 \cdot 10^7}$	$\frac{6,31}{1,65 \cdot 10^6}$	$\frac{8,18}{1,36 \cdot 10^5}$	$\frac{6,68}{2,51 \cdot 10^4}$	$\frac{3,75}{7,03 \cdot 10^3}$	$\frac{1,93}{2,36 \cdot 10^3}$	$\frac{1,06}{9,19 \cdot 10^2}$
TexA	$\frac{1,69}{8,70 \cdot 10^7}$	$\frac{6,20}{1,22 \cdot 10^6}$	$\frac{7,96}{8,13 \cdot 10^4}$	$\frac{6,48}{1,39 \cdot 10^4}$	$\frac{3,65}{3,90 \cdot 10^3}$	$\frac{1,89}{1,31 \cdot 10^3}$	
TexO	$\frac{1,62}{3,35 \cdot 10^7}$	$\frac{4,67}{7,49 \cdot 10^5}$	$\frac{5,15}{7,22 \cdot 10^4}$	$\frac{3,96}{1,39 \cdot 10^4}$	$\frac{2,24}{3,86 \cdot 10^3}$		
ДШ	$\frac{1,70}{1,17 \cdot 10^8}$	$\frac{6,57}{1,93 \cdot 10^6}$	$\frac{8,75}{1,56 \cdot 10^5}$	$\frac{7,21}{2,84 \cdot 10^4}$	$\frac{4,05}{7,97 \cdot 10^3}$	$\frac{2,08}{2,66 \cdot 10^3}$	
ПШ	$\frac{1,70}{4,54 \cdot 10^7}$	$\frac{5,49}{8,82 \cdot 10^5}$	$\frac{6,56}{7,88 \cdot 10^4}$	$\frac{5,19}{1,48 \cdot 10^4}$	$\frac{2,92}{4,16 \cdot 10^3}$	$\frac{1,51}{1,41 \cdot 10^3}$	



а)



б)

Рисунок 12– Результаты многофакторного анализа: а) Зависимость функции $g(t)$ от температуры для газов ДШ и ПШ, б) сравнение пиков функций $f(t)$ и $g(t)$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1) Разработана модель физико-химического механизма процесса сухой сероочистки синтез-газа, объединяющая данные о кинетике процессов хемосорбции и восстановления, с учетом макрокинетики частиц, их пористости и удельной площади поверхности. В модели реагенты каждой фазы газовой и твердой могут конкурировать между собой, в случае большой разницы подавлять реакции. Численно изучен процесс сухой сероочистки угольного синтез-газа, проведен расчет реактора, найдена оптимальная температура сероочистки 350 °С.

2) Изучен компонентный состав сорбентов и их пористая структура, термоустойчивость сорбента в нейтральной среде (аргон). Экспериментальное изучение хемосорбции сероводорода, гетерогенных процессов восстановления оксида цинка в среде водорода, монооксида углерода и метана (по-отдельности), гомогенного процесса восстановления порошка оксида цинка в порошке угля показала, что целевой процесс имеет значительно меньшую активность в отличие от побочных, среди которых наиболее опасным для сорбента является восстановление оксида цинка в водороде. Вторым по скорости идет реакция восстановления оксида в монооксиде углерода. Реакции восстановления в метане и углероде проявляются при температурах свыше 800 °С, и не представляют

⁷ числитель – $X_{i,0}$, знаменатель – $SE_{i,0}$

опасности для системы сероочистки, работающей при температурах до 650 °С. Неизотермические термогравиметрические эксперименты позволили рассмотреть динамику побочных процессов в широком температурном диапазоне 300 -1000 °С и подтвердить теоретические представления о кинетике процесса, описанные в литературе.

3) Созданы модели: кинетическая, гидродинамическая и связанная. Проведена интеграция расчетного ядра *CFD* и многокомпонентной модели гетерогенных химических реакций. Составлена расчетная методика и вычислительная программа для расчета процесса сероочистки. Проведена проверка адекватности математической модели и программы путем сравнения результатов расчетов с экспериментами и литературными данными. Уточнены кинетические константы реакций составленного физико-химического механизма.

4) МФА результатов кинетических расчетов реактора сероочистки показали, что $g(t)$ у газа ДШ выше в полтора раза, чем у газа ПШ. Очистку рекомендуется проводить у газа непрошедшего шифтование.

5) Многофакторный анализ литературных данных термодинамического расчета ПГУ ВЦГ показал, что обобщающая функция $f(t)$ достигает своего максимума при температуре 450 °С. Многофакторный анализ результатов кинетических расчетов реактора показал, что обобщающая функция $g(t)$ достигает максимума при температуре 350 °С.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ:

1. Dubinin, A. M. Two-zone air blow gas generator with fluidized bed / A. M. Dubinin, V. G. Tuponogov, A. F. Ryzhkov, **Y. A. Kagramanov**, E. S. Labintsev // Bulletin of the Tomsk Polytechnic University, Geo Assets Engineering. - 2015. - №326 (3). - Pp. 50-57; 0,63 п.л. / 0,13 п.л. (Scopus).

2. Dubinin A. M. Experimental and theoretical study of the effective-ness of the production of hydrogen by steam conversion of methane using circulating fluidized bed technology / A. M. Dubinin, S. E. Shcheklein, V. G. Tuponogov, M. I. Ershov, **Y. A. Kagramanov** // International Journal of Hydrogen Energy. – 2016. – Т. 41. – №22. P. 8433 – 8437; 0,43 п.л. /0,09 п.л. (Scopus).

3. Каграманов Ю. А. Разработка системы глубокой сероочистки синтез-газов / Ю. А. Каграманов, В. Г. Тупоногов, А. Ф. Рыжков // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Энергетика. – 2016. – Т. 16. – № 4. С. 5 – 11; 0,55 п.л. / 0,18 п.л.

4. Dubinin, A. M. Air-based coal gasification in a two-chamber gas reactor with circulating fluidized bed / A. M. Dubinin, V. G. Tuponogov, **Y. A. Kagramanov** // Thermal Engineering. – 2017. – Vol. 64, № 1. – Pp. 46-52; 0,5 п.л. / 0,17 п.л. (Scopus)

5. Kagramanov, Y. A. Syngas clean-up system kinetics investigation / **Y. A. Kagramanov**, V. G. Tuponogov, P. V. Osipov, A. F. Ryzhkov // Thermal Science. – 2018. – Vol. 22, № 1. Part B. – Pp. 699 – 707; 0,46 п.л. / 0,12 п.л. (Scopus, Web Of Science).

6. Kagramanov, Y. A. Analytical modeling of hot gas clean up reactor / **Y. A. Kagramanov**, V. G. Tuponogov, A. F. Ryzhkov, P. V. Osipov // Journal of Physics:

Conference series. 3rd All Russian Scientific Conference Thermophysics and Physical Hydrodynamics with the School of Young Scientists: TPH. – 2018. – Vol. 1128, № 1. – 012066; 0,32 п.л. / 0,08 п.л. (Scopus, Web Of Science).

7. Kagramanov, Y. A. Determining kinetic constants for reactions of zinc oxide sorbents with syngas components / **Y. A. Kagramanov**, A. F. Ryzhkov, V. G. Tuponogov, A. D. Nikitin // Journal of Physics: Conference Series. – 2019. – Vol. 1359, № 1. – 012091; 0,37 п.л. / 0,09 п.л. (Scopus).

8. Kagramanov, Y. A. Influence of the coal-derived synthesis gas composition on the thermal stability of ZnO sorbents in the desulfurization process / **Y. A. Kagramanov**, A. F. Ryzhkov, V. G. Tuponogov, A. D. Nikitin // Journal of Physics: Conference Series. – 2019. – Vol. 1369, № 1. – 012030; 0,37 п.л. / 0,09 п.л. (Scopus, Web Of Science).

9. Kagramanov, Y. A. Multiple Gas-Solid Reactions in a Porous Sorbent Applied to Warm Gas Desulfurization / **Y. A. Kagramanov**, V. G. Tuponogov, A. F. Ryzhkov, A. D. Nikitin // Industrial & Engineering Chemistry Re-search. – 2020. – Vol. 52, №29 – Pp. 12943 – 12954; 1,43 п.л. / 0,36 п.л. (Scopus, Web Of Science).

10. Morozov I. O. Modeling of a syngas solid-sorbent desulfurization reactor / U. V. Zhizhina, **Y. A. Kagramanov**, V. G. Tuponogov, A. F. Ryzhkov // AIP Conference Proceedings 2466. - American Institute of Physics, 2022. 050046, Vol. 2466 - Pp. 25-30; 0,46 п.л. / 0,12 п.л. (Scopus).

Патент

11. Патент на полезную модель RU 167567 U1 Российская Федерация, МПК C10J 3/56. Газогенератор с псевдооживленным слоем для воздушной газификации твердых топлив / В. Г. Тупоногов, А. М. Дубинин, **Ю. А., Каграманов**, С. А. Грицук, Е. С. Лабинцев; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет». – № 2015147131; заявл. 2.11.2015; опубл. 10.01.2017.

Монография

12. Тупоногов В.Г., Каграманов Ю.А., Лабинцев Е. С. Система очистки синтез-газа // Анализ технологических решений для ПГУ с внутрицикловой газификацией угля / под ред. А. Ф. Рыжкова. – Екатеринбург. - 2016. С. 416-461; 2,25 п.л. / 0,75 п.л.

Другие публикации:

13. Дубинин А. М. Оптимальные параметры реактора с заторможенным насадкой циркуляционным псевдооживленным слоем для паровой конверсии метана / А. М. Дубинин, С. Е. Щеклеин, В. Г. Тупоногов, М. И. Ершов, **Ю. А. Каграманов** // Международный научный журнал. Альтернативная энергетика и экология. 2015. - №13-14. – С. 98 – 103; 0,6 п.л. / 0,12 п.л.

14. Каграманов Ю.А. Моделирование поглощения сероводорода оксидом цинка / **Ю. А. Каграманов**, В. Г. Тупоногов, А. Ф. Рыжков, Е. В. Черепанова, Е. С. Лабинцев, М. И. Ершов // Сборник тезисов докладов и сообщений XV Минского международного форума по тепло- и массообмену, 23-26 мая 2016 г., Минск: изд. НАН Беларуси, т.2 с. 83-87; 0,37 п.л. / 0,19 п.л.

15. Каграманов Ю. А. Исследование кинетических характеристик сорбента для горячей сероочистки синтез-газов / **Ю. А. Каграманов**, А. Ф. Рыжков, В. Г. Тупоногов // Наука. Технологии. Инновации. - Новосибирск: НГТУ, 2016. - С. 233-235; 0,22 п.л. / 0,04 п.л.

16. Дубинин А. М. Применение псевдооживленного мелкодисперсного ингибитора в термохимических реакторах конверсии метана / А. М. Дубинин, В. Г. Тупоногов, М. И. Ершов, **Ю. А. Каграманов** // Тепловые процессы в технике. – 2016. – Т. 8. - №10. С. 456 – 460; 0,97 п.л. / 0,19 п.л.

17. Каграманов Ю. А. Моделирование пузырькового кипящего слоя методом сплошных сред и методом дискретных фаз / **Ю. А. Каграманов**, Е. С. Лабинцев, М. И. Ершов, В. Г. Тупоногов. // Сборник докладов IV международного молодежного форума в 3 томах «Интеллектуальные энергосистемы». Томск. – 2016. – С. 89 = 93; 0,43 п.л. / 0,11 п.л.

18. Каграманов Ю. А. Исследование устойчивости сорбента на основе оксида цинка / **Ю. А. Каграманов**, А. Ф. Рыжков, П. В. Осипов, В. Г. Тупоногов // Сборник докладов седьмой российской национальной конференции по теплообмену. Москва. – 2018. – Т.1 – С. 394 – 397; 0,32 п.л./0,08 п.л.

19. Каграманов Ю.А. Оценка концентрации оксидов азота на выходе из камеры сгорания модельной газовой турбины / **Ю. А. Каграманов**, В. Г. Тупоногов, А. Ф. Рыжков, У. В. Жижина, В. В. Назарова // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Энергетика - 2020. - №3. - С. 17-25; 0,85 п.л. / 0,17 п.л.

20. Каграманов Ю.А. Моделирование мультиреакционной горячей сероочистки синтез-газа / **Ю. А. Каграманов**, В. Г. Тупоногов, А. Ф. Рыжков, Я. О. Морозов // Современные проблемы теплофизики и энергетики. Материалы III международной конференции. - Москва: 2020. - С. 560-561; 0,11 п.л. / 0,03 п.л.

21. Каграманов Ю.А. Кинетика взаимодействия сорбентов на основе оксида цинка с компонентами синтез-газа / **Ю. А. Каграманов**, Я. О. Морозов, У. В. Жижина, В. Г. Тупоногов, А. Ф. Рыжков // Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2020. тезисы докладов VII Международной молодежной научной конференции, посвященной 100-летию Уральского федерального университета. - Екатеринбург: 2020. - С. 698-699; 0,11 п.л. / 0,02 п.л.

22. Каграманов Ю. А. Газификация угольной пыли в вихревой топке / **Ю. А. Каграманов**, В. Г. Тупоногов, Я. О. Морозов // Сборник докладов VIII международной конференции по тепло-массообмену и гидродинамике в закрученных потоках. Москва. – 2021. – С. 167 – 168; 0,11 п.л. / 0,04 п.л.

Подписано в печать __.__.2025 Формат 60x84 1/16

Бумага писчая

Офсетная печать

Тираж 100

Заказ № 8027

Отпечатано в типографии

ООО «Издательство УМЦ УПИ»

г. Екатеринбург, ул. Гагарина, 35а, оф. 2

Тел.: (343) 362-91-16