



ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН УНИВЕРСИТЕТ

ФАКУЛТЕТ ПО МЕТАЛУРГИЯ И МАТЕРИАЛОЗНАНИЕ

КАТЕДРА „ФИЗИЧНА МЕТАЛУРГИЯ И ТОПЛИННИ АГРЕГАТИ”

инж. Надежда Делчева Казакова

ПРОМИШЛЕНО ОПОЛЗОТВОРЯВАНЕ НА БИОМАСА ЗА ЕНЕРГЕТИЧНИ ЦЕЛИ

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация

за придобиване на образователната и научна степен „доктор”
по научна специалност 5.9. Металургия (Металургична Топлотехника)

Научен ръководител: доц. д-р инж. Венко Петков
проф. д-р инж. Емил Михайлов

Научно жури:

1. доц. д-р инж. Борис Стефанов – председател и рецензент
2. проф. д-р инж. Минчо Минчев - рецензент
3. проф. д-р инж. Петър Савов
4. доц. д-р инж. Явор Лукарски
5. доц. д-р инж. Венко Петков

София, 2016

Дисертационният труд е написан на 213 страници, съдържа 123 фигури и 47 таблици. Цитирани са 178 източника.

Представеният дисертационен труд е обсъден и приет за защита на заседание на разширен научен съвет на научното звено на катедра „Физична металургия и топлинни агрегати”, състояло се на 11.03.2016г.

Публичната защита на дисертационния труд ще се проведе на 30.05.2016год. от 14:00 часа в зала 424, сграда „А” на ХТМУ.

Материалите са на разположение на интересуващите се на интернет страницата на ХТМУ и в отдел „Научни дейности”, стая 406, етаж 4, сграда „А” на ХТМУ.

Въведение

Рационалното използване на енергийни ресурси, а също и съобразяването с все по-строгите изисквания, свързани с опазване на околната среда и необходимостта от третиране на различни отпадъци от бита и производствената дейност на човека, са само част от основните задачи на съвременния стопански живот. Последните години се характеризират с непрекъснато увеличаване на употребата на суровини и енергия. Ежегодното нарастване на потреблението на енергия и горива от една страна води до непрекъснато покачване на цената им, а от друга изправя света пред грозиящия проблем за изчерпване на и без това ограничените им запаси. Високите емисии на димни газове при употребата на изкопаеми горива, особено на въглероден диоксид, водят до разрастване на глобалното затопляне. Въвеждането на мерки за енергийна ефективност би могло да намали около 20 % от газовите емисии с парников ефект.

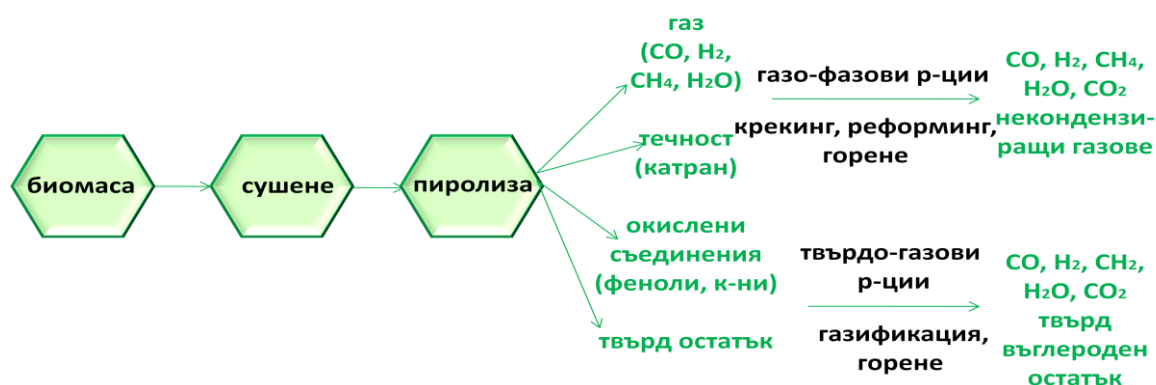
Един ден природните горива ще бъдат изчерпани. Възобновяеми енергийни източници (ВЕИ) са тези източници, които се възобновяват по естествен път. Енергията, добита от слънцето, вятъра и водата, биомасата, дори и тази, добита от топлината на земното ядро, започват да допълват енергията от изкопаемите горива. Наложително да се вземат мерки за насърчаване на развитието на възобновяема, чиста енергия, както и да се стимулира по-голяма ефективност при използването на традиционните изкопаеми и ядрени горива. Терминът „биомаса” означава биологично разграждаща се част от продукти, отпадъци и остатъци от селското стопанство, включително растителни и животински субстанции, от горското стопанство, както и биологично разградими фракции от индустриални или битови отпадъци, които могат да се използват като гориво. Широко достъпна и лесно използвана, биомасата се приема за един от най-перспективните възобновяеми енергийни източници.

Принципното предимство на биомасата са по-ниските емисии на парникови газове в сравнение с изкопаемите горива. Биомасата абсорбира толкова количество въглерод по време на растежа, колкото изразходва при изгарянето ѝ – следователно тя не допринася за глобалното затопляне и се приема като въглерод неутрална суровина. Наличието на малко количество сяра в сравнение с въглищата гарантира отделяне на по-малко SO₂ при изгаряне. Основна пречка за бърза замяна на изкопаеми горива от биомасата са обемистите и неудобни форми на биомасата. За разлика от газа или течностите, биомасата не може да се обработва, съхранява или транспортира лесно. Това осигурява основната мотивация за превръщането на твърдата биомаса в течност и газообразни горива, което може да бъде реализирано чрез един от двата основни начина биохимичен (ферментатори) и термохимичен (пиролиза, газификация). Сравнението на термохимичните и биохимичните начини за превръщане на биомаса в желани продукти показва, че биохимичният начин за

производството на етанол е по-комерсиално разработен от термохимичния, като захарта или нишестето са изходна суровина. Този начин, обаче не може да се използва при лигнино-целулозни суровини. В резултат на това, по-голяма част от наличната биомаса не може да се превърне в етанол. Въпреки, че ензимният или биохимичен процес е по-развит, този процес е ограничен и отнема един порядък по-дълго време, от термохимичния процес. В термохимичната схема, биоенергията може да бъде освободена от биомасата чрез процеси като пиролиза, газификация и горене. Сред тези технологии, газификация на биомаса е перспективна възможност, тъй като тя може да генерира топлина и може да бъде прилагана за производството на газ, който може да се използва за производство на електроенергия и химически синтез. Направеният анализ показва, че от практическа гледна точка поради по-интезивните процеси, е по-изгодно биомасата да се конвертира по термичен път, а от видовете термично третиране по-подходящо е да използваме газификацията, като процес с по-добри екологични, социални и икономически показатели и по-висок коефициент на полезно действие от директното горене. Разнообразието от газификационни технологии, като газификатори с неподвижен слой, кипящ слой и с увеличащ поток са разработени и се прилагат в различни клонове на индустрията.

Самият процес на газификация обикновено следва последователност от процеси, илюстрирани схематично на фигура 2.1 и включва следните етапи :

- предварително подгряване и сушене;
- пиролиза;
- крекинг и реформинг на катрана;
- газификация на твърдия остатък;



Фиг. 2.1. Потенциални пътища на газификация

Въпреки, че тези стъпки са често моделирани в група, няма определена граница между тях и те често се припокриват. Поради различния размер на частиците и различното им време на подаване в реакционната зона, както и процесите, които се извършват в

отделните частици са различни. В типичния процес, биомасата първо се нагрява (суши се) и след това преминава през термично разграждане или пиролиза. Продуктите на пиролизата (т.е. газ, твърд остатък и катран) реагират помежду си, както и с газифициращия агент, формирайки крайния продукт на газификация. В повечето газификатори, топлинната енергия, необходима за сушене, пиролиза и ендотермични реакции се осигурява от определено количество екзотермични реакции на горене извършвани в газификатора.

Дървесните материали са предпочитани култури по няколко причини: дървесните материали, съдържат много повече енергия, отколкото хранителните култури, съдържанието на торове и пестициди в дървото е много по-ниско, равномерното разпределение по цялата земна повърхност, за разлика от други ограничени източници на енергия, сравнително евтини и рентабилни технологии, необходими за експлоатацията на този енергиен потенциал.

Реализирането на интелигентно управление на системите за газификация изисква да се познава влиянието и по възможност да се управлява всеки един от технологичните параметри. Тази дейност е изключително затруднена поради сложността и взаимното влияние на съвместно протичащите физикохимични, хидродинамични и преносни процеси и трудоемкостта на експериментите, свързани с разхода на много средства.

Математичните модели, съставени на базата на основните закономерности, описващи протичащите процеси, дават най-точен отговор на въпросите, свързани с оценка на параметрите на състоянието на технологичната система и получаваните резултати са от съществено значение за ефективното управление на конкретния агрегат и протичащия в него технологичен процес.

Това определя мястото на математичното моделиране като един от най-прогресивните методи и задължителен етап на един комплексен подход за проектиране, изследване и усъвършенстване на технологичните процеси при създаване на високотехнологично оборудване и системи за управление с използване на възможностите, които предоставя съвременното състояние на изчислителната техника.

Симулационните модели на газификаторите могат да бъдат класифицирани в следните групи:

- термодинамичен равновесен модел;
- модел на кинетиката на процеса;
- изчисляване на динамиката на флуидите (CFD);
- изкуствени невронни мрежи.

Термодинамичният равновесен модел предсказва максималния възможен добив на желания продукт от реагиращата система. С други думи, ако реагентите се оставят да реагират достатъчно време, те ще достигнат равновесие. Добивът и съставът на продукта в това състояние се дава от равновесния модел, който се отнася до протичащите реакции, без да се вземе предвид геометрията на газификаторът. На практика времето за протичане на реакциите е ограничено. Ако газификатора се конструира така, че да има достатъчно време за протичане на реакциите, равновесния модел може да даде идеална оценка.

За практически приложения, ние трябва да използваме и кинетичния модел, за да се отчете времето на протичане на реакциите. Кинетичният модел изучава механизма на реакциите, които се извършват в реактора. Също така той дава възможност за оценка на степента на превръщането на отделните продукти на процесите в различните зони на газификатора. Той взема предвид геометрията на реактора, както и хидродинамиката в работното му пространство.

CFD модели (Ойлер тип) се свеждат до едновременното решаване на набор от уравнения за съхранение на маса, импулс, енергия и параметрите на турбулентния поток в обема на газификатора. По този начин те дават разпределение на температурата, концентрацията и други параметри в рамките на обема на реактора. Ако хидродинамиката в реактора е добре известна, CFD модела дава много точни прогнози на температурата и добива на газ в реактора.

Анализът на невронни мрежи е сравнително нов симулационен инструмент за моделиране на газификатора. Той работи, като опитен оператор, който използва многогодишния си опит да предскаже как ще се държи газификатора в определени условия. Този подход изисква предварително познание за процеса. Невронната мрежа се обучава сама в хода на експлоатацията на инсталацията.

Пиролизата, която предхожда газификацията, включва термично разпадане на дългите въглеводородни молекули на биомасата в по-малки молекули газ. В зависимост от дължината на молекулите те могат да бъдат кондензиращи и некондензиращи.

Реакциите на газификация обикновено са ендотермични, но също така някои от тях могат да бъдат екзотермични. Например, тези за реагирането на въглерода с кислород и водород R3, R4, R5 са екзотермични, докато тези с въглероден диоксид и пара реакции R1 и R2 са ендотермични.

Газификацията, която следва след пиролизата (фиг. 2.1) включва химични реакции между въглеводородите в горивото, водни пари, въглероден диоксид, кислород и водород в реактора, както и химични реакции на отделените газове. От тях газификацията на твърдия въглероден остатък е най-важна. Той се получава чрез пиролиза на биомаса и не е

непременно чист въглерод. Той съдържа и определени количества въглеводородни съединения, водород и кислород.

Основен проблем при газифицирането на растителна биомаса е формирането и ефективното отстраняване на катрана. Така например отстраняването на катрана е от съществено значение за системите на охлаждането на газа, което се осъществява преди неговата употреба, тъй като кондензацията на катрана върху тръби и друго оборудване ще доведе до съществени проблеми. Освен оперативните проблеми, съществуването на катран също показва, че ефективността на газификацията е намалена. Ето защо е особено важно да се избере технология на газификация, която намалява получаването на катран. Съществуват два различни подхода за премахване на катрана:

- чрез физическото премахване на катрана, като се използват техники, наподобяващи тази на отстраняване на частици;
- каталитична или термична обработка.

Физическото отстраняване изисква полученият газ да бъде охладен, което позволява компонентите на катрана да кондензират и да бъдат отстранени. Тези технологии са сравнително скъпи и повишават стойността на получения газ. Каталитичната и термична преработка е сравнително по-евтина и може потенциално да отстрани катрана още докато той е в парообразно състояние. Тя обаче има определени изисквания, нагряване на получения газ до 1200°C, при която се разлагат всичките му компоненти. За целта е необходимо да се избере подходяща схема на газификация, да се определят режимните ѝ параметри, осигуряващи подходящи стойности на калоричността на получения газ. Необходимо е също да бъдат определено и необходимото време на престой на получения газ при подходящата температура за протичане на реакциите на термичен крекинг на катрана.

Всичко това налага едно по-подробно изследване на процесите на газификация за определяне на оптималните режимни и конструктивни параметри на процесите и реакторите, в които да бъдат реализирани в зависимост от видът на биомасата и химическия ѝ състав.

Цел:

Основната цел на настоящата дисертационна работа е да бъдат определени физичните и режимни параметри на процеса на газификация на дървесна биомаса.

Методика

За постигане на поставената цел при провеждане на детайлно изследване на процесите на газификация е прието да бъдат разработени и числено реализирани:

1. Термодинамичен равновесен модел с помощта на който да бъде определено количеството топлина, необходимо за протичане на процеса на газификация при различни температури, вида газификация и еквивалентното съотношение между горивото и подавания за газификацията въздух, както и тяхното влияние върху състава и топлотворната способност на получените газове.

2. Кинетичен модел на процеса на газификация, който да бъде използван за проследяване на механизма на реакциите, протичащи в реактора и изчисляване на температурата и относителната концентрация на отделните компоненти в обема, и на повърхността на частицата дървесна биомаса в зависимост от времето на престой на различните по размер частици в горивната камера.

Математично моделиране на процеса на газификация

Анализът на съществуващите стехиометрични модели показва, че те не могат да се използват пряко за изчисления, тъй като по правило различните изследователи не публикуват важни подробности, а много често моделите не отчитат цялото многообразие на съвместно протичащите процеси. Това не позволява директното използване на тези модели и получаваните от тях резултати. Поради тази причина е разработен термодинамичен модел на процеса на газификация, който включва материален и енергиен баланс на системата. За реализация на математичния модел е разработен изчислителен алгоритъм, който е програмно реализиран. С помощта на програмно реализирания алгоритъм са проведени симулационни изчисления за определяне на работните параметри на процеса.

Материалния баланс на разработения математичен модел включва баланса на различните участващи в процеса на газификация елементи: C, H₂, O₂ и N₂ от въздуха. При газификацията на биомаса се получават следните крайни елементи: H₂, водни пари, CO, CO₂, N₂, CH₄ и твърд въглероден остатък. За определяне количеството на тези елементи е необходимо съставянето на 7 уравнения.

Количество на стехиометричното количество въздух е:

$$L^o_B = (1 + 3,76) \cdot V^o_{O_2} \quad (3.28)$$

$$V^o_{H_2O} = 0,01[11,2H^P + 1,244(W^P + W^f)] + 0,00124g^{C,B}_{H_2O} \quad (3.29)$$

$$V^o_{CO_2} = 1,867 \cdot 0,01C^P \quad (3.30)$$

За определяне състава на газовете при газификация се прави атомният баланс на въглерода, водорода, кислорода и азота при (ER) < 1:

Баланс на въглерода:

$$1,867.0,01.C^P = V_{CO_2} + V_{CO} + V_{CH_4} + 1,867.C^* \quad (3.31)$$

Баланс на водорода:

$$0,01(12,2H^P + 1,244W^P) + (ER).L_B^O.0.001244.g_{H_2O}^{CB} = V_{H_2} + V_{H_2O} + 2.V_{CH_4} \quad (3.32)$$

Баланс на кислорода:

$$0,01(0,7.O^P + 0,623.W^P) + (ER).L_B^O.(0,21 + \frac{16}{18}.0.001244.g_{H_2O}^{CB}) = 0,5.(V_{CO} + V_{H_2}) + V_{CO_2} \quad (3.33)$$

Баланс на азота:

$$0,01.0,8.N^P + (ER).L_B^O.0,79 = V_{N_2} \quad (3.34)$$

където:

$g_{H_2O}^{CB}$ g/m³ съдържание на влага отнесена към 1 m³ сух въздух

Количеството на газа, който се получава при газификацията се дава от израза:

$$V_{\Gamma} = V_{H_2} + V_{H_2O} + V_{CO} + V_{CO_2} + V_{CH_4} + V_{N_2} \text{ m}^3/\text{kg} \quad (3.35)$$

Концентрацията на компонентите в газовите смеси се представят посредством парциалното налягане P_i . За концентрацията на отделните газове след газификацията се получава съответно:

$$\begin{aligned} P_{H_2} &= \frac{V_{H_2}}{V_{\Gamma}}.P, & P_{H_2O} &= \frac{V_{H_2O}}{V_{\Gamma}}.P, & P_{CO} &= \frac{V_{CO}}{V_{\Gamma}}.P, \\ P_{CO_2} &= \frac{V_{CO_2}}{V_{\Gamma}}.P, & P_{CH_4} &= \frac{V_{CH_4}}{V_{\Gamma}}.P, & P_{N_2} &= \frac{V_{N_2}}{V_{\Gamma}}.P \end{aligned}$$

където: P – налягане в газификатора Pa.

Величините в лявата страна на уравнения от (3.31) до (3.34) са известни.

По време на процеса на газификация, протичат реакции R1, R2 и R3 (реагирането на въглерода с CO₂, H₂O, 2H₂).





Равновесните константи за реакциите R1, R2 и R3 се дават от изразите:

$$K_{R1} = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}} \quad (3.36)$$

$$K_{R2} = \frac{P_{CO} \cdot P_{H_2}}{P_{H_2O}} \quad (3.37)$$

$$K_{R3} = \frac{P_{CH_4}}{P_{H_2}^2} \quad (3.38)$$

Решаването на системата от седем уравнения от (3.31) до (3.38), позволява да бъдат определени седем неизвестни, които дават, както добивите и състава на продукта на газификацията за дадени еквивалентно съотношение (ER) и температура и налягане в газификатора. Сложността се увеличава с броя на уравненията за разглеждания период. За известен реакционен механизъм, стехиометричното равновесие предсказва максималния възможен добив на желанния продукт и състава на получения газ.

Енергийният баланс, съставен за 1 kg сухо гориво, на процеса на газификацията може да се опише със следното уравнение:

$$LHV_B + c_A(ER)L_0T_A = V_g LHV_g + V_g c_g T_g + Q \quad (3.41)$$

$$LHV_B = 349.1C + 1178.3H + 100.5S - 103.4O - 15.1N - 21.1ASH - 22.6(9H + W), \text{ kJ/kg}, \quad (3.42)$$

$$LHV_g = (12.63V_{CO} + 35.80V_{CH_4} + 10.79V_{H_2}), \text{ MJ/kg}, \quad (3.43)$$

От лявата страна на уравнение (3.41), двата члена описват общата топлина на образуване на биомасата и енталпията на въздушния поток. Първите два члена на дясната страна описват общата топлина на образуване и общата енталпия за всички получени продукти. Загубата на топлина от системата в околната среда е обозначен с Q. За дадения химически състав на биомасата, температурата на въздуха и температурата на газификация на произведения газ, при комбиниране на масовите балансови уравнения (3.31), (3.32), (3.33) и (3.34) с уравненията за равновесните константи (3.36), (3.37), (3.38) и уравнението на енергийния баланс (3.41), може да бъдат определени: еквивалентното съотношение (ER), количеството, съставът и калоричността на получения газ.

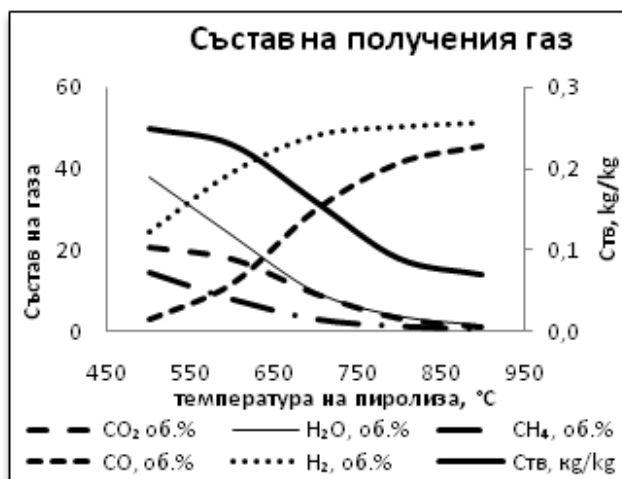
Описаният по-горе модел на газификацията беше програмно реализиран и с негова помощ са проведени симулационни изследвания при различни стойности на параметрите за

оценка на неговата ефективност. За целта е разработен алгоритъм на двустепенна газификация, който е програмно реализиран. Моделът отчита:

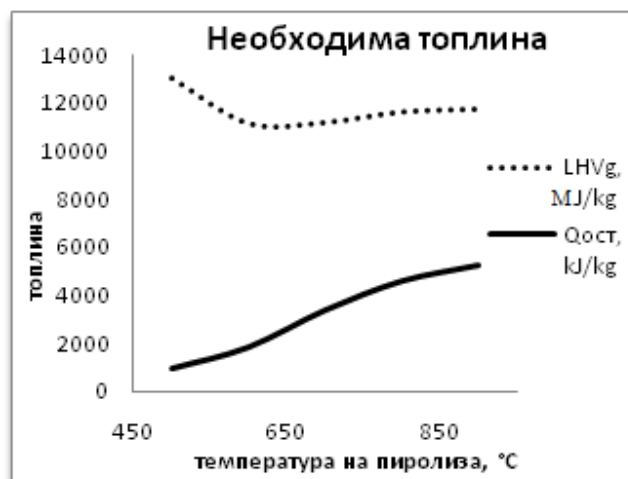
- подгряването на биомасата – въвеждане на топлина в първата степен на газификатора;
- подгряване на въздухът използван за газификацията;
- промяна на температурата на газа след първата степен на процеса газификация.

Първоначално са проведени изчисления, за определяне на състава и количеството на получения газ, при условията на пиролиза в първата степен на газификатора (ER) = 0 при температура на пиролизата съответно 500, 600, 700, 800 и 900 °C. Определена е калоричността на получения газ, както и топлината, която е необходимо да се въведе в системата, за да протече процеса на пиролиза. Резултатите от тези изчисления са представени на фиг.3.3 и 3.4.

Анализът на резултатите от фиг.3.3 и 3.4 показва, че с увеличаване на температурата на газификация, количеството на CO_2 , H_2O , CH_4 и $C_{тв}$ намалява, докато количеството на CO и H_2 се увеличава. С увеличаване на температурата на газификация се увеличава, както калоричността на получения газ, така и топлината, която трябва да се въведе за покриване на загубите на топлина от ендотермичните реакции на газификация.



Фиг. 3.3. Състав на получения газ



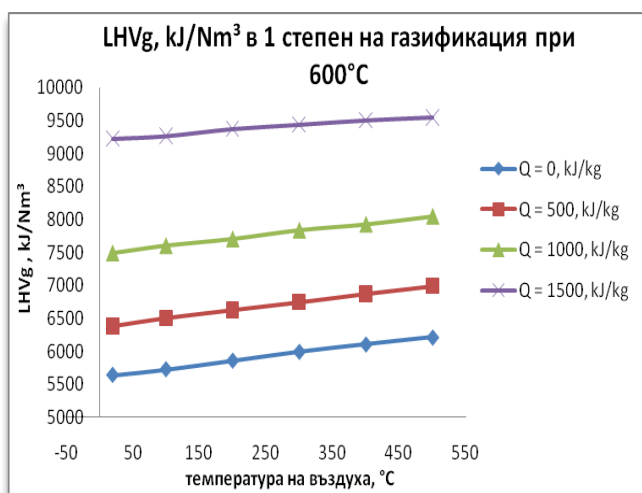
Фиг. 3.4. Необходимата топлина за осъществяване на реакциите

Симулационните изследвания включваха и промяна на следните режимни параметри:

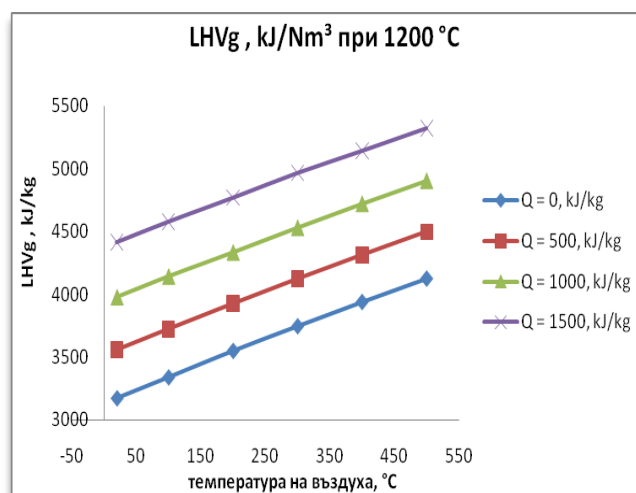
- температурата на въздуха за газификацията беше задавана 20, 100, 200, 300, 400 и 500°C;
- за въвеждане на топлина в първата степен на газификатора: 0, 500, 1000 и 1500kJ/kg;

- температурата в първата степен на газификатора: 600, 700 и 800 °C;
- температурата във втората степен на газификатора е зададена 1200 °C.

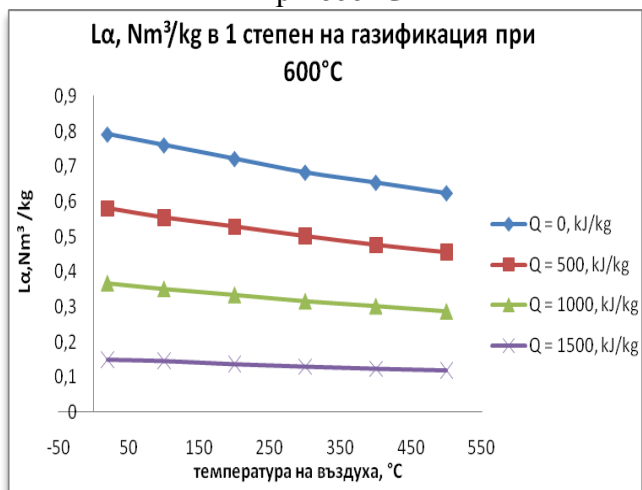
На следващите фигури са представени част от резултатите получени с разработения и програмно реализиран термодинамичен равновесен модел за първа степен на газификация, при температура на газификация 600 °C и 1200 °C .



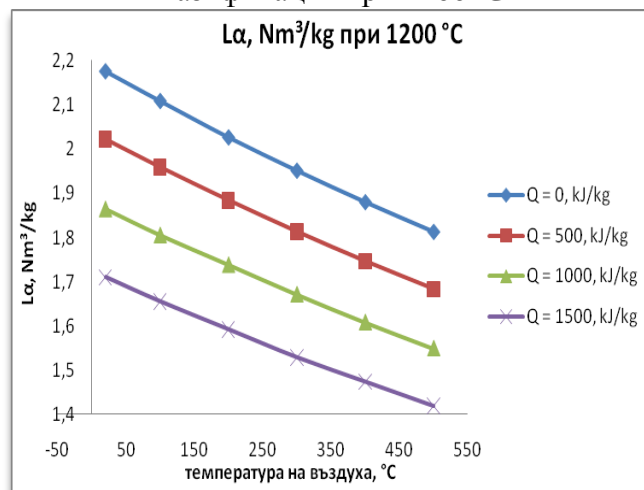
Фиг.3.7. LHV_g в първа степен на газификация при 600 °C



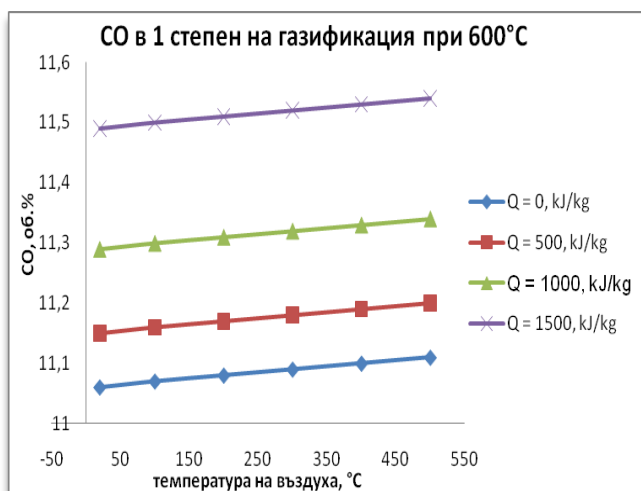
Фиг. П.3.16. LHV_g в първа степен на газификация при 1200 °C



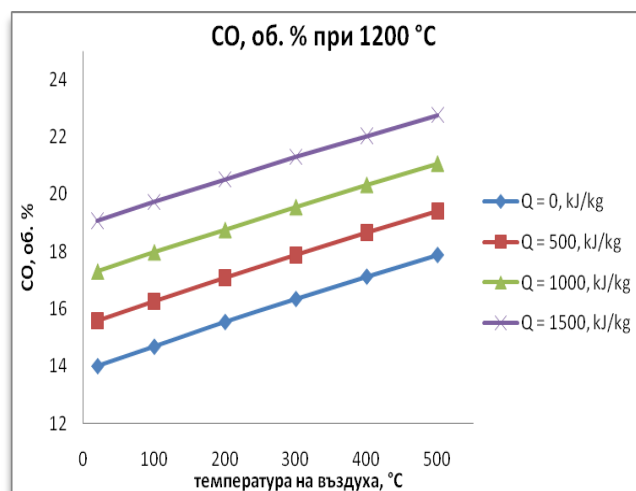
Фиг. 3.8. L_a в първа степен на газификация при 600 °C



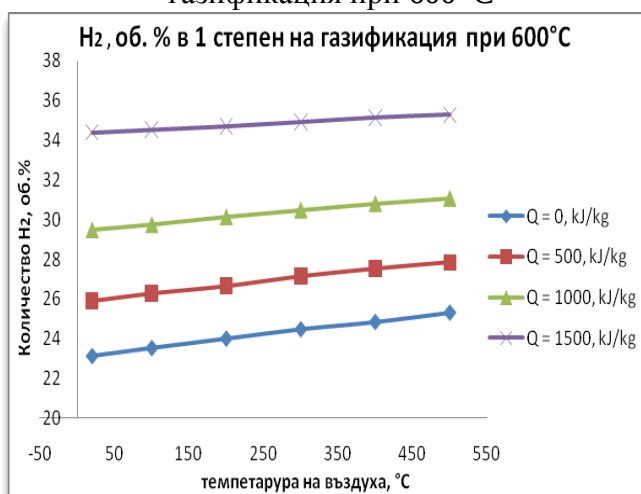
Фиг. П.3.19. L_a в първа степен на газификация при 1200 °C



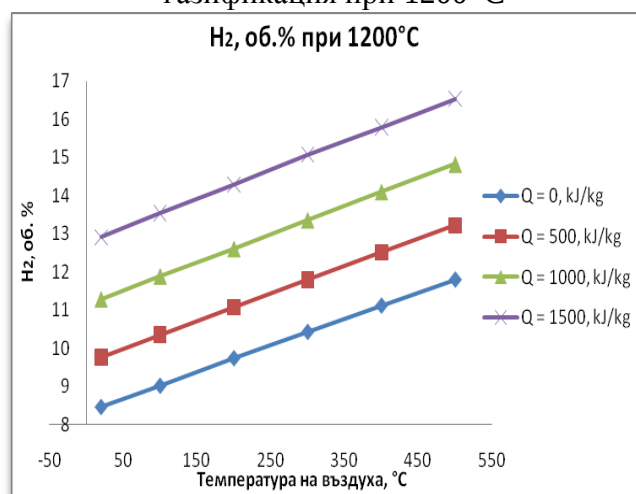
Фиг. 3.9. Състава на СО в първа степен на газификация при 600 °C



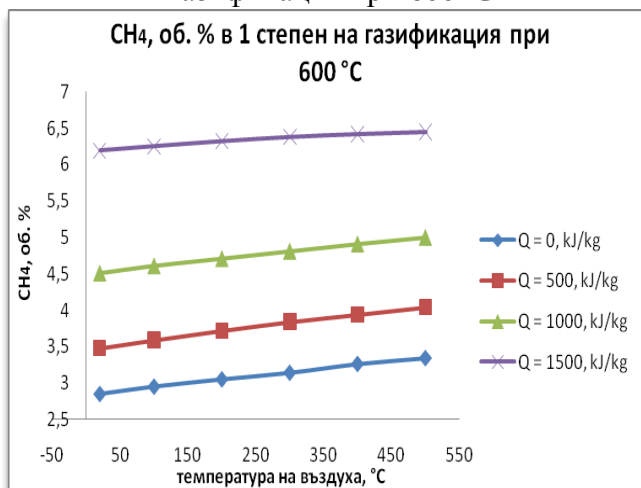
Фиг. П.3.22. Състава на СО в първа степен на газификация при 1200 °C



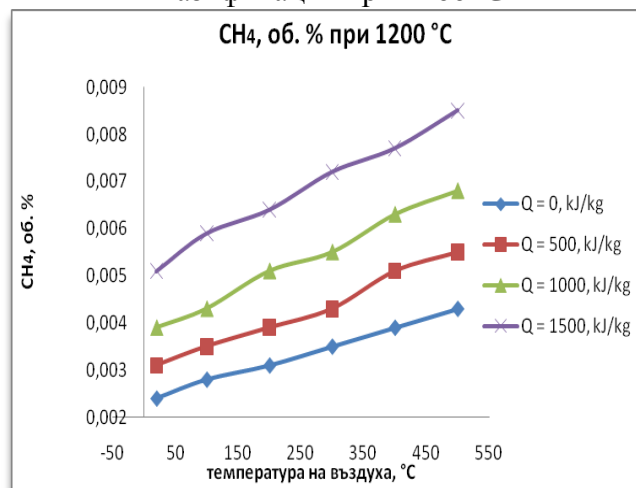
Фиг. 3.10. Състава на H₂ в първа степен на газификация при 600 °C



Фиг. П.3.25. Състава на H₂ в първа степен на газификация при 1200 °C



Фиг. 3.11. Състава на CH₄ в първа степен на газификация при 600 °C

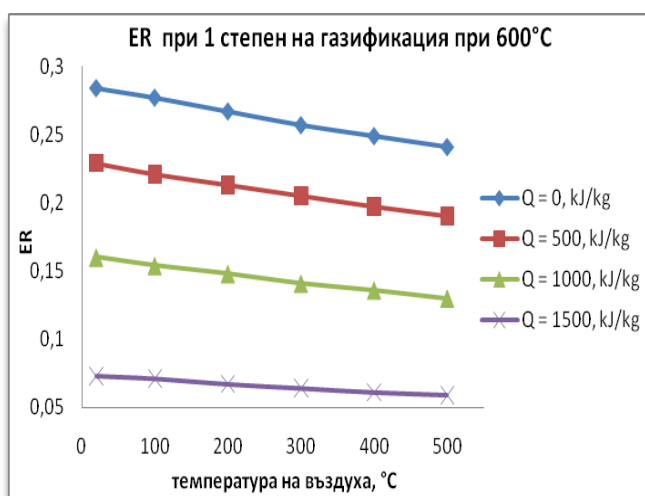


Фиг. П.3.28. Състава на CH₄ в първа степен на газификация при 1200 °C

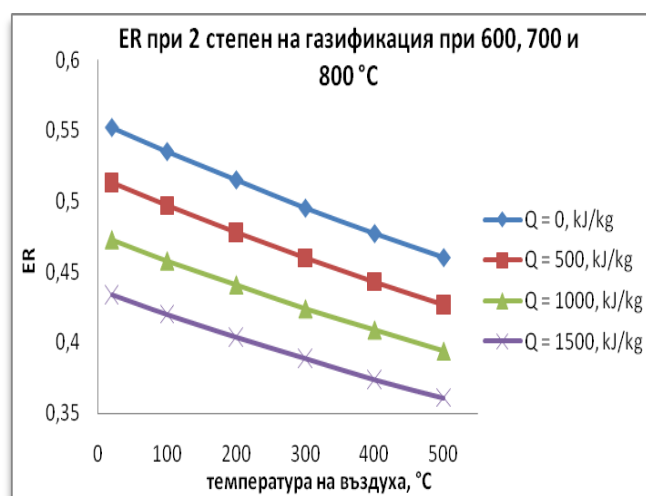
Анализът на получените резултати, показва, че за реализиране на двустепенен режим на газификация, осигуряващ нагряване до 1200 °C, които са необходими за термичния

крекинг на кондезиращите газове във втората степен и 4500 kJ/m^3 колоричност на получения газ, е необходимо въвеждането на допълнително количество топлина в първата степен на газификатора. Подгръването на въздуха, също подпомага процеса на газификация, въвеждайки допълнително количество топлина, но само тя не е достатъчна, поради малкото количество на въздуха, необходим за газификацията.

На фигури 3.12 и 3.13 е представено еквивалентното съотношение (ER), в зависимост от него се определя образуването на горим или димен газ. При по-високи стойности на ER, каквито са и стойностите получени при симулационните изчисления е необходимо допълнително подаване на топлина или гориво в агрегата, с цел получаване на целения продукт (CO и H_2).



Фиг. 3.12. Еквивалентното съотношение при 1 степен на газификация при 600°C



Фиг. 3.13. Еквивалентното съотношение при 2 степен на газификация при $600, 700$ и 800°C

С увеличаване температурата на газификация в 1 степен на газификация стойността на ER се увеличава, докато стойностите на еквивалентното съотношение ER във втората степен на газификация са еднакви при $600, 700$ и 800°C .

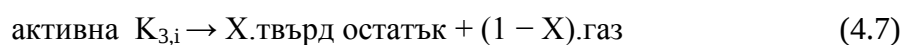
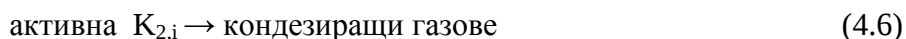
От направената литературна справка се установи, че съществуват достатъчно на брой модели на кинетиката на пиролизата на биомаса. Въпреки това в настоящия момент все още няма единна методика за изчисляване на протичащите процесите. Този факт определя голямото разнообразие на технологии и апарати реализиращи процеса, тъй като резултатите от лабораторни и полупромишлени опити не могат да се пренасят механично в промишлени условия. Опростените кинетични модели не отчитат цялото разнообразие на топло и масообменни процеси протичащи при газификацията на биомаса.

За провеждането на по-подробни изследвания на процесите на газификация на растителна биомаса е разработен многоетапен кинетичен модел, отчитащ газификацията на трите основни компонента на биомасата - целулоза, хемицелулоза и лигнин. Той дава

сравнително подробна информация за количествата на продуктите на пиролиза: газ, катран и твърд остатък.

За отчитане на кинетиката на процеса на пиролиза на биомаса се решава системата от уравнения на: материалния баланс, движението на получените газове в твърдото тяло, енергийния баланс и кинетиката на химичните реакции на разлагането на първичната биомаса.

Всеки един от основните компоненти на биомасата се разлага по отделна реакционна схема, която може да се обобщи по следния начин:



където, $i = c$ (целулоза), h (хемицелулоза), l (лигнин)

Всички реакции са моделирани с помощта на уравнения на Арениус от първия порядък: $K_i = A_i \exp^{(-E_i/RT)}$.

Изменение на масата

Приложението на уравнението за запазване на масата за всеки компонент, позволява да се определи техният състав и количеството им във всеки момент на времето. Всички реакции са моделирани с помощта на уравнения на Арениус от първи порядък. Скоростта на възникване на отделните продукти за единица време може да се опише, както следва:

$$S_{a,i} = K_{1,i} \rho(\tau)_{w,i} \quad (4.13)$$

$$S_{k,i} = K_{2,i} \rho(\tau)_{a,i} \quad (4.14)$$

$$S_{c,i} = K_{3,i} X_i \rho(\tau)_{a,i} \quad (4.15)$$

$$S_g = \sum K_{3,i} (1 - X_i) \rho(\tau)_{a,i} + \sum K_4 \rho(\tau)_{k,i} \quad (4.16)$$

Промяната на масата на единица обем за всеки компонент в твърдата фаза, зависи от реакциите на пиролиза:

➤ за първична биомаса:

$$\frac{\partial \rho(\tau)_{w,i}}{\partial \tau} = S_{w,i} = -K_{1,i} \rho(\tau)_{w,i} \quad (4.17)$$

➤ за активна биомаса

$$\frac{\partial \rho(\tau)_{a,i}}{\partial \tau} = S_{a,i} = K_{1,i} \rho(\tau)_{w,i} \quad (4.18)$$

➤ за твърдия остатък:

$$\frac{\partial \rho(\tau)_{c,i}}{\partial \tau} = S_{c,i} = K_{3,i} X_i \rho(\tau)_{a,i} \quad (4.19)$$

Изменението на масата в контролния обем за всеки един от компонентите от газовата фаза, може да се изрази от масите на потоците от контролния обем и масата на възникването им по време на пиролизата. Масовият поток на всеки един компонент от газовата фаза се състои от конвективен и дифузионния поток. Тъй като частта на дифузионния поток е много по-малка от частта на конвективния поток, при изчисленията дифузионният поток се пренебрегва.

$$\frac{\partial (\varphi(\tau)_{k,i})}{\partial \tau} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 V \rho(\tau)_{k,i}) = S_{k,i} = K_{2,i} \rho(\tau)_{a,i} \quad (4.20)$$

$$\frac{\partial (\varphi(\tau)_g)}{\partial \tau} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 V \rho(\tau)_g) = S_{g,i} = \sum K_{3,i} (1 - X_i)(\tau) \rho_{a,i} + K_4 \rho(\tau)_g \quad (4.21)$$

където: $\rho(\tau)_{k,i}$ – плътност на кондензиращи газове;

$\rho(\tau)_g$ – плътност на некондензиращи газове;

$\rho(\tau)_{a,i}$ – плътност на активната биомаса;

S_k – получена маса на кондензиращите газове за единица време;

S_g – получена маса на некондензиращите газове за единица време;

$K_{3,i}$ – скоростна константа на образуване на въглеродния остатък;

$K_{2,i}$ – скоростна константа на образуване на кондензиращите газове;

K_4 – скоростна константа на образуване на некондензиращите газове получени от конверсията на кондензиращи газове;

$i=1$ целулоза, $i=2$ хемицелулоза и $i=3$ лигнин.

Тъй като структурата на дървесината и твърдия остатък включват тънки пори, движението на възникващите в обема газови потоци са доминирани от вискозните сили. При пренебрегване на инерционните сили, уравнението на Навие-Стокс може да се преобразува в баланс между градиента на налягането и вискозните сили. Така компонентите на скоростта на газовия поток V се определят по закона на Дарси .

$$V = -\frac{B}{\mu} \frac{\partial P}{\partial r} \quad (4.22)$$

където: V – скорост;

B – пропускливост;

μ – визкозитет;

P_k, P_g – налягане на кондензиращите пари (катран) и некондензиращи пари (газ).

Общото налягане P е сума от парциалните налягания на кондензиращите некондензиращи пари:

$$P = P_k + P_g \quad (4.23)$$

Вискозитетът на летливите се определя, като функция от температурата по уравнението:

$$\mu = \mu_p \frac{T}{T_p} \quad (4.24)$$

Коефициентът на топлопроводност и пропускливостта се определят чрез линейна интерполация между първичната биомаса и твърдия въглероден остатък:

$$\lambda = (1 - \eta)\lambda_w + \eta\lambda_c \quad (4.25)$$

$$B = (1 - \eta)B_w + \eta B_c \quad (4.26)$$

където: $\eta = 1 - \frac{\rho_a}{\rho_w}$

приема се, че компонентите на газовата фаза се подчиняват на закона за идеален газ.

$$P = \frac{\rho RT}{M} \quad (4.27)$$

където: M и R са молекулното тегло и универсалната газова константа.

При комбинирането на уравнения 4.18 - 4.27 се получава:

➤ Уравнение за парциалното налягане на кондензиращите газове:

$$\frac{\partial}{\partial \tau} \left(\frac{\varepsilon P_k}{T} \right) = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{BP_k}{\mu T} \frac{\partial P}{\partial r} \right) + \frac{R}{M_k} \sum S_{k,i} \quad (4.28)$$

➤ Уравнение за парциалното налягане на некондензиращите газове:

$$\frac{\partial}{\partial \tau} \left(\frac{\varepsilon P_g}{T} \right) = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{BP_g}{\mu T} \frac{\partial P}{\partial r} \right) + \frac{R}{M_g} \sum S_{g,i} \quad (4.29)$$

Налягането по повърхността на частицата се приема за равно на това на околната среда
 $P_s = P_o$

Енергиен баланс

Уравнението на запазването на енергията, отчита промяната на количеството енергия за сметка на топлинния поток от топлопроводност, конвекция и потокът на газовата фаза, както и генерирането на топлина от реакциите на пиролиза. Уравнението за съхранение на енергията в контролния обем, може да се представи както следва:

$$\begin{aligned} & (C_w \rho(\tau)_w + C_a \rho(\tau)_a + C_c(\tau) \rho_c + \varepsilon C_g \rho(\tau) + \varepsilon C_{kt} \rho(\tau)_k) \frac{\partial T}{\partial \tau} + (C_g \rho(\tau)_g + \\ & C_k \rho(\tau)_k) V \frac{\partial T}{\partial r} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \lambda \frac{\partial T}{\partial r} \right) + Q_x \end{aligned} \quad (4.30)$$

където генерираната топлина Q_x е:

$$Q_x = - (\sum S_{k,i} \Delta h_k + \sum S_{g,i} \Delta h_g + \sum S_{c,i} \Delta h_c) \quad (4.31)$$

$$S_{k,i} = K_{2,i} \rho(\tau)_{a,i} \quad (4.32)$$

$$S_{c,i} = K_{3,i} X_i \rho(\tau)_{a,i} \quad (4.33)$$

$$S_g = \sum K_{3,i} (1 - X_i) \rho(\tau)_{a,i} + \sum K_4 \rho(\tau)_{k,i} \quad (4.34)$$

където: $i=1$ целулоза, $i=2$ хемицелулоза и $i=3$ лигнин

Δh_k – топлина на образуване на катрана

Δh_g – топлина на образуване на газа

Δh_c – топлина на образуване на твърдия остатък

Съвместното решаване на уравненията от 4.5 до 4.8 и от 4.13 до 4.34 позволява да бъдат определени температурното поле в обема на частицата, процесите на пиролиза и

концентрацията на крайните продукти във всеки момент от времето, както и тяхното разпределение в обема по време на процеса.

Начални и гранични условия

За провеждане на изследванията при така формулирания математичен модел са зададени следните начални и гранични условия:

➤ Начални условия:

$$\tau=0; \quad \rho(0)_{w,i} = \rho_{0,w,i}; \quad \rho(0)_{a,i}=0; \quad \rho(0)_{k,i}=0; \quad \rho(0)_{c,i}=0; \quad \rho(0)g=0; \quad T(r,0)=T_0$$

➤ Гранични условия за частицата:

за центъра на частицата:

$$\tau>0 \quad r=0 \quad \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right)_{r=0} = 0;$$

за повърхността на частицата:

$$\tau>0 \quad r=R \quad \lambda \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right)_{r=R} = \alpha(T_f - T) + \sigma \varepsilon (T_f^4 - T^4)$$

Представената система от нелинейни диференциални уравнения, в настоящия момент е невъзможно да се реши аналитично, затова е необходимо да бъдат използвани числени методи за нейното решаване. За целта е разработен специален алгоритъм.

Изчислителен алгоритъм

За числената реализация е разработен алгоритъм за изчисляване на пиролизата на биомаса, включващ следната последователност от операции:

1. Задаване на начални условия за всички зависими променливи. Началните данни са взети от литература. Определят се параметрите на изчислителната мрежа и дискретизацията във времето.
2. Решаване на уравненията за степента на пиролиза на биомаса на трите основни компонента на биомасата - целулоза, хемицелулоза и лигнин при зададена температура. Определя се скоростта на възникване на продуктите на пиролизата: газ, катран и твърд остатък уравнения 4.13-4.16. за единица време. Всички реакции са моделирани с помощта на уравнения на Арениус : $K_i = A_i \exp^{(-E_i / RT)}$ от първия порядък, където константите на скоростта A_i , активиращите енергии E_i за реакции K_1 , K_2 , K_3 и съотношението на масата X_i зависят от конкретния компонент, а всички параметри на реакциите на вторично разлагане на кондезиращи газове (K_4) са независими и се определят от уравнение (4.8).

Промяната на масата на единица обем за всеки компонент на твърдата фаза се определя от уравнения (4.17 - 4.19), а на всеки един от компонентите от газовата фаза от уравнения (4.20 - 4.21).

3. За решаване на уравненията за определяне на налягането на компонентите на газовата фаза (4.28 и 4.29) за отделните слоеве на изчислителната мрежа, се използва неявна итерационна схема до достигане на сходимост във всички възли от изчислителната мрежа (вътрешен итерационен цикъл). В качеството на критерий за сходимост, се приема разликата между всички променливи за две последователни итерации, да не надвишава предварително зададената стойност.
4. Определяне на скоростите на газовата фаза във всеки слой на изчислителната мрежа по (4.22 - 4.27).
5. Изчисляване на топлината, която се изразходва за ендотермичните реакции по уравнения (4.31 - 4.34).
6. Изчисляване на топлината, която се пренася с газовата фаза.
7. Изчисляване на температурата и относителната концентрация на отделните компоненти.
8. Получените стойности на зависимите променливи се приемат за изходни и процедурата се повтаря за следващия интервал от време до достигане на зададеното време за пиролиза.

Програмна реализация

Описаният алгоритъм е програмно реализиран. Използван е програмният език Fortran. Програмата има модулна структура и се характеризира с висока адаптивна способност, т. е. тя е от отворен тип, тъй като е съставена от отделни, обособени, като самостоятелни единици (модули) и има възможност да бъде променяна в зависимост от конкретната техническа задача. Блок-схема на алгоритъма, свързващ отделните модули е представена на фиг. 4.7.

Програма MAIN

Това е основната програма. Цялата изчислителна процедура е разделена между няколко подпрограми и обемът на програмата *MAIN* не е голям. Тъй като основната ѝ задача се състои във въвеждането на входните данни, тя е свързана с подпрограмата *DATA*. В тази програма се задават началните условия на всички променливи във всеки слой от изчислителната мрежа.

След това програмата предава управлението на подпрограмата *PIR*.

Подпрограма PIR

Тази подпрограма се извиква от програмата *MAIN*. Тя избира съгласно въведените данни, уравненията, които подлежат на решаване съгласно точка 2 на описания алгоритъм.

След определяне на промяната на масата на единица обем за всеки компонент на твърдата фаза и на всеки един от компонентите от газовата фаза, управлението се предава на подпрограма *PRES*.

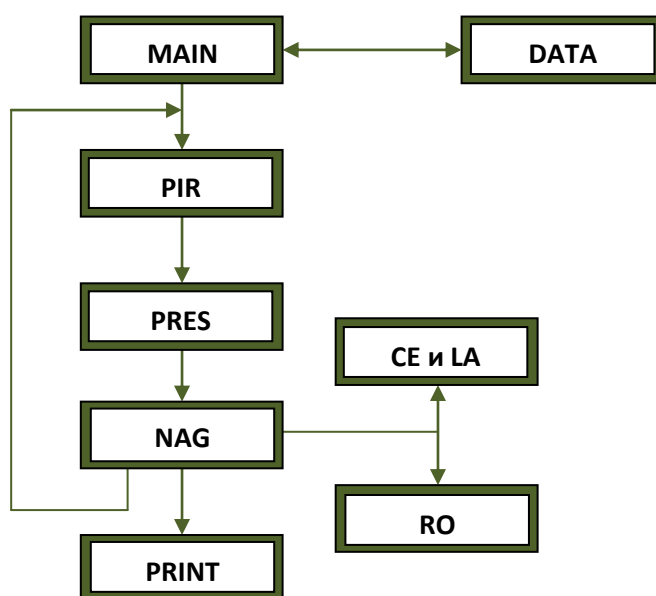
Подпрограма PRES

В тази подпрограма решаването на уравненията за определяне на налягането на компонентите на газовата фаза за отделните слоеве на изчислителната мрежа, се използва итерационна схема до достигане на сходимост във всички слоеве на изчислителната мрежа. Итерациите се повтарят до достигане на сходящо решение. В качеството на критерий за сходимост се приема разликата между две последователни итерации на всички променливи да не надвишава предварително зададената стойност.

След изпълнение на условието за прекратяване на итерационната процедура, се определя скоростта на газовата фаза и управлението се предава на подпрограмата *NAG*.

Подпрограма NAG

В *NAG* се определят топлината, която се изразходва за ендотермичните реакции и топлината, която се пренася с газовата фаза, след което се изчисляват температурите във всички слоеве на изчислителната мрежа по метода на крайните разлики. Този модул е свързан с подпрограмите *CE*, *LA* и *RO*, където се изчисляват съответно специфичният топлинен капацитет и коефициентът на топлопроводност в зависимост от температурата и плътността на твърдата фаза. Крайните резултати се предават в модула *PRINT*, където се осъществява печата



Фиг. 4.7 Блок-схема

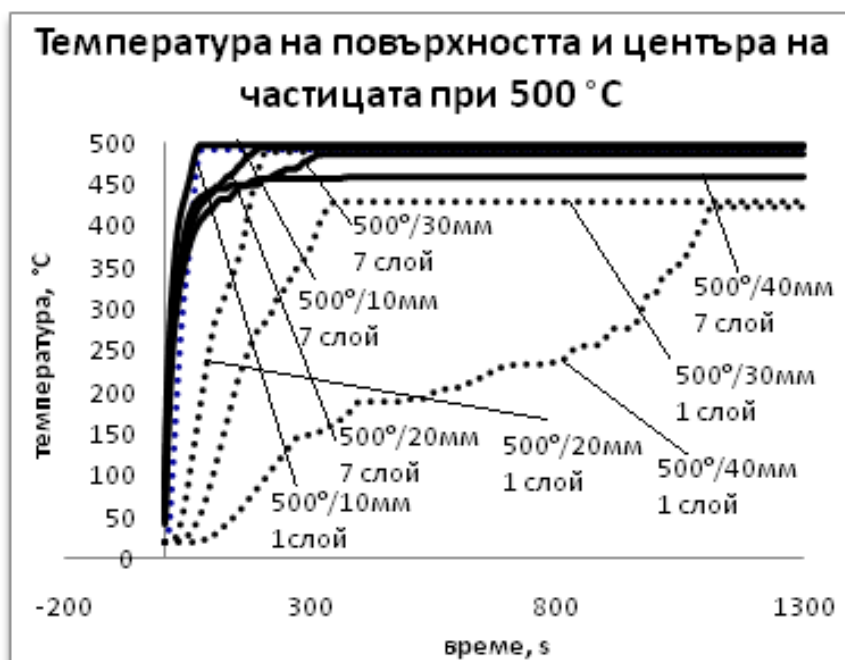
С помощта на описания и програмно реализиран модел са проведени изчисления на процеса на газификация на единична сферична частица от дървесна биомаса. При тези изчисления са въведени следните параметри:

1. Диаметрите на сферичните частици от биомаса са: 10, 20, 30 и 40 mm.
2. Температурата в апарата за пиролиза е: 500, 600, 700 и 800 °C.

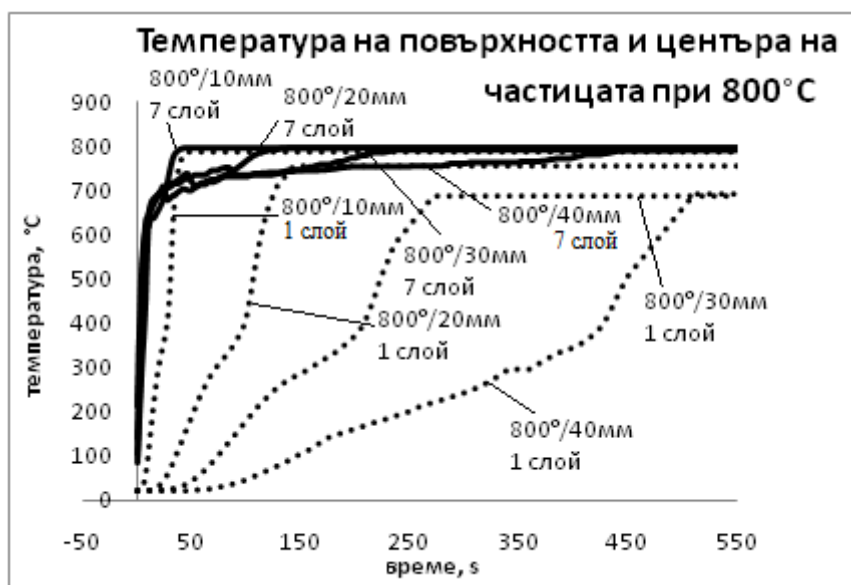
Времето за нагряване на сферичните частици се определя от следните условия:

- Температурата на повърхността и центъра на сферичните частици да остава постоянна във времето.
- Концентрацията на продуктите на пиролиза да остава постоянна във времето.

На фигури 4.22. и 4.8. е представено влиянието на температурата на повърхността и центъра на частицата във времето за температура на пиролиза 500 и 800 °C и диаметър 10, 20, 30 и 40 mm. Температурата на повърхността практически не се влияе от диаметъра на частицата, докато температурата в центъра се влияе силно от диаметъра. Тук следва да се отбележи, че температурата на повърхността на частицата, започва да се влияе от диаметъра й, когато тя се приближи до температурата на пиролиза. Това се дължи на обстоятелството, че топлинният поток към повърхността намалява, а охлаждащото действие на газовата фаза, възникваща в по-студените вътрешни слоеве, оказва влияние на температурата на повърхността.



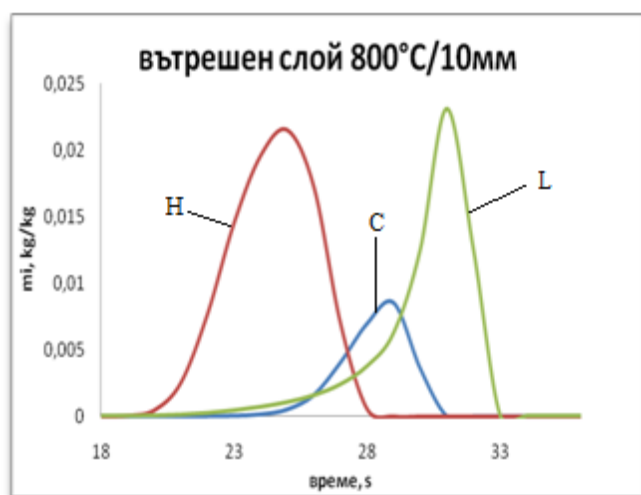
Фиг. 4.22. Температурата на повърхността и центъра на частицата във времето за температура на пиролиза 500 °C и диаметър 10, 20, 30 и 40 mm.



Фиг. 4.8. Температурата на повърхността и центъра на частицата във времето за температура на пиролиза 800 °C и диаметър 10, 20, 30 и 40 mm.

Анализът на фигурата показва, че диаметърът на частицата влияе съществено на температурата в центъра. Това се дължи на голямото термично съпротивление на частиците биомаса. При това положение температурите на вътрешните слоеве на частицата ще бъдат различни от тези на нейната повърхност и в апарата за пиролиза. Различните температури по сечението на частицата ще определят и различните параметри на пиролизния процес, които ще зависят от диаметъра на частицата и температурата на пиролиза.

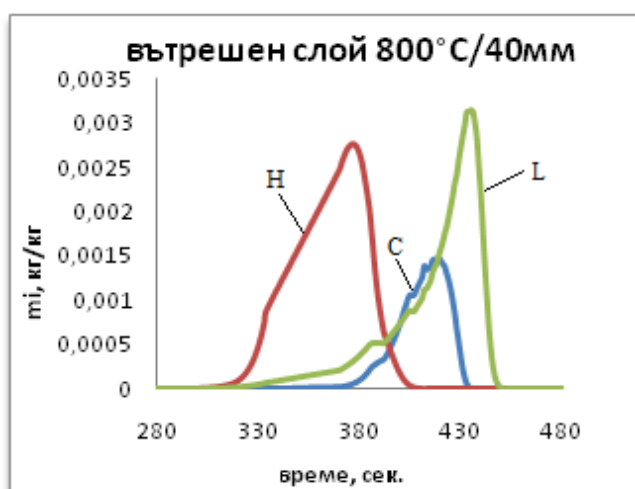
На фиг. П.4.23 до П.4.52 дадени в Приложение 6 от дисертацията е показано изменението на скоростта на възникване на твърдия въглероден остатък от пиролизата за различните съставни части на биомасата за повърхността и центъра на частицата във времето, при различни диаметри и температури на пиролиза, а на фигури от П.4.53 до П.4.82 представени в Приложение 7 сумарните стойности на катрана, газа и твърдия остатък за повърхността и центъра на частицата във времето, при различни диаметри и температури на пиролиза. За илюстрация на фигури 4.9 и 4.10 е показано изменението на скоростта на възникване на твърдия въглероден остатък от пиролиза за различните съставни части на биомасата за повърхността и центъра на частицата във времето, при диаметър 10 и 40 mm и температури на пиролиза 800 °C, а на фигури 4.11, 4.12, 4.57 и 4.58 сумарните стойности на катрана, газа и твърдия остатък за повърхността и центъра на частицата във времето при същите условия. На фигурите с *C*, *H*, *L* са отбелязани съответно целулоза, хемицелулоза и лигнин, както и катран, *Ств* – твърдия въглероден остатък и газа.



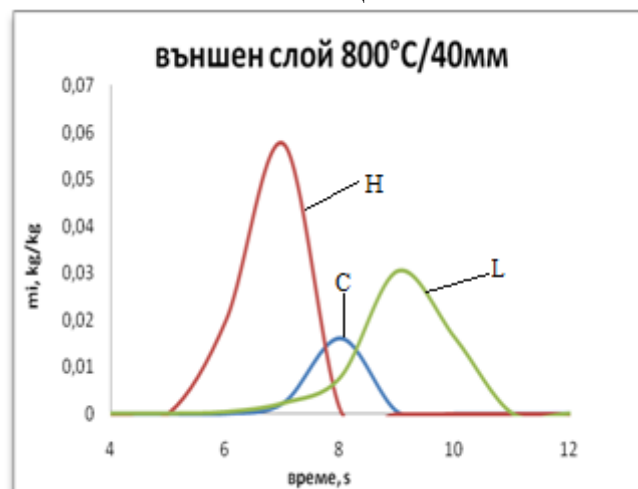
Фиг. 4.9. Скоростта на възникване на твърдия въглероден остатък в центъра на частицата



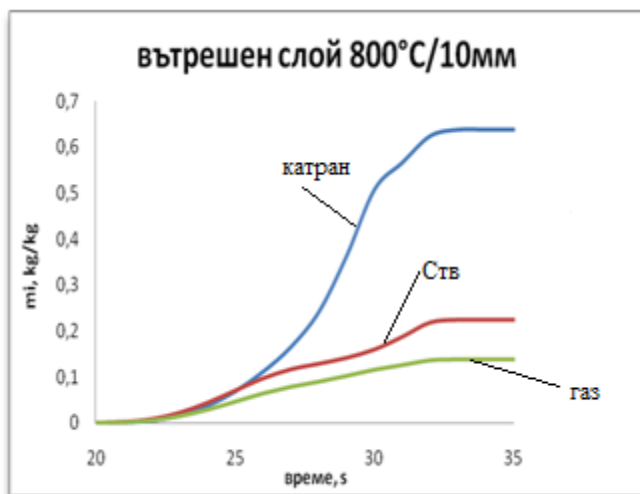
Фиг. 4.10. Скоростта на възникване на твърдия въглероден остатък на повърхността на частицата



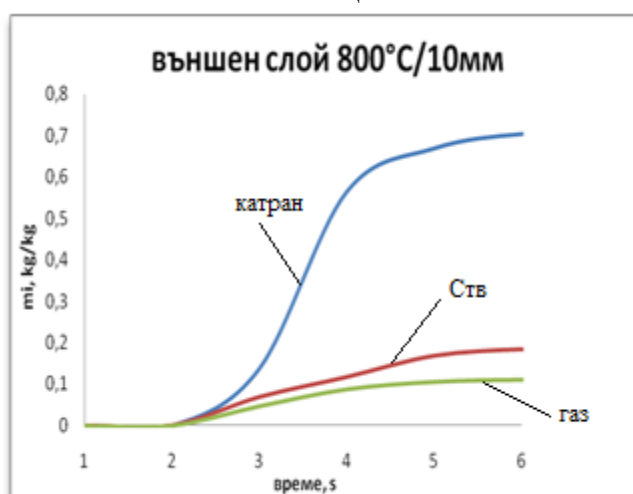
Фиг. 4.27. Скоростта на възникване на твърдия въглероден остатък в центъра на частицата



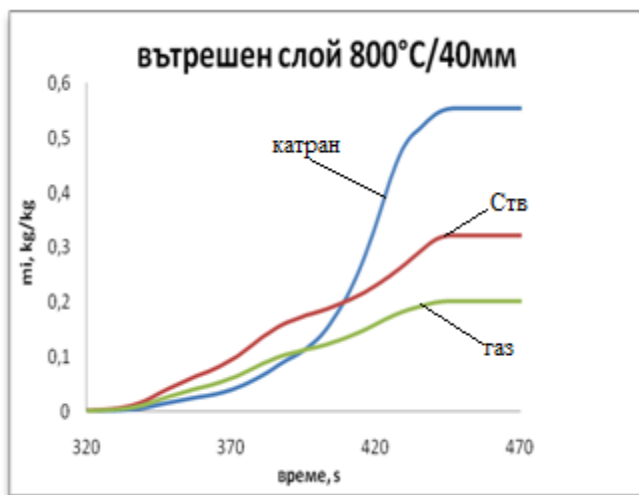
Фиг. 4.28. Скоростта на възникване на твърдия въглероден остатък на повърхността на частицата



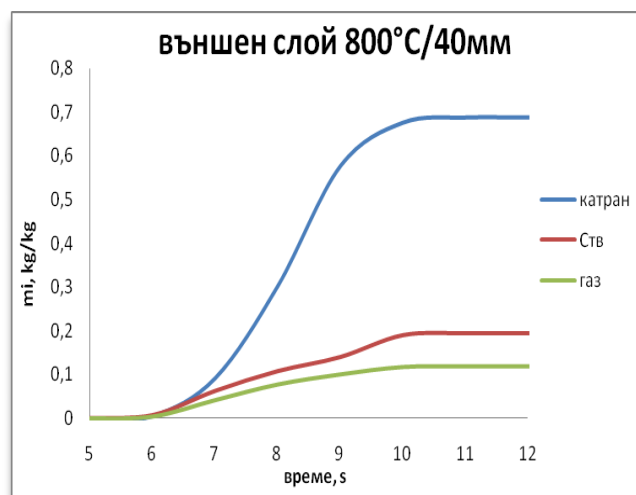
Фиг. 4.11. Сумарните стойности на катрана, газа и твърдия остатък за центъра на частицата



Фиг. 4.12. Сумарните стойности на катрана, газа и твърдия остатък на повърхността на частицата



Фиг. 4.57. Сумарните стойности на катран, газа и твърдия остатък за центъра на частицата



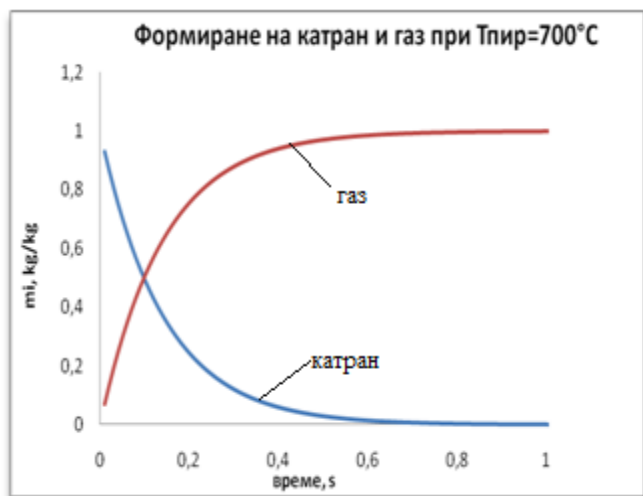
Фиг. 4.58. Сумарните стойности на катрана, газа и твърдия остатък на повърхността на частицата

Анализът на фигури от П.4.23 до П.4.52 представени в Приложение 6 и фигури 4.9 и 4.10 показва, че скоростта на възникване на твърдия остатък от пиролизата за различните съставни части на биомасата, се изменя по различен начин и съставът на биомасата трябва да се отчита в процеса на пиролиза.

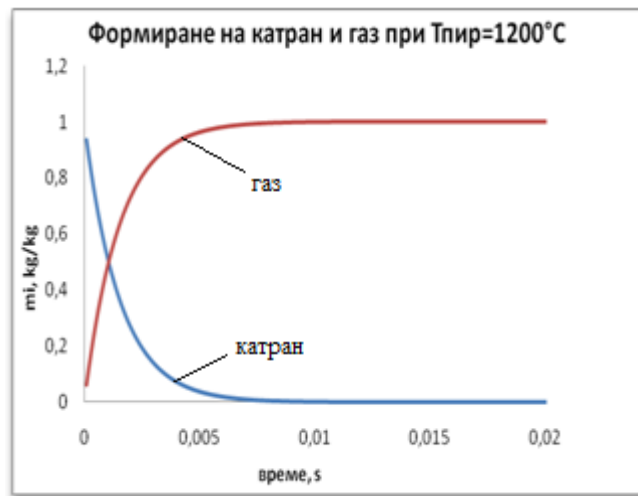
От фигури П.4.53 до П.4.82 в Приложение 7 и фигури 4.11, 4.12, 4.57 и 4.58 се вижда, че крайната стойност на твърдия остатък за повърхността и центъра на частицата се различава, което се обяснява с факта, че условията на пиролиза (температурата) са различни. Тези стойности се различават и от равновесната стойност на твърдия остатък в таблица 3.4. Това се дължи на факта, че по хода на процеса на пиролиза температурата във вътрешните слоеве на частицата, се различава от температурата на пиролиза, а газовата фаза напуска частицата и нарушава термодинамичното равновесие на системата.

След напускане на частицата газовата фаза най-често попада в области с различна температура, където протича вторичното разлагане на кондензиращите газове, формиращи катрана. За оценка на влиянието на температурата върху степента на вторичното разлагане на катрана, е използвано уравнение (4.8) за определяне на скоростта на вторичното разлагане на катрана. За определяне на количеството на газа получен при вторичното разлагане на катрана във времето е разработен допълнителен алгоритъм, който е програмно реализирана. С негова помощ са проведени серия от изчисления за установяване на влиянието на температурата върху количеството на газа, получен при разлагането на катрана. Проведени са изчисления при температури 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 1100 и 1200 °C. Този диапазон обхваща двустепенната схема на газификация. Резултатите са представени

в таблици от П.4.19 до П.4.22 на приложение 8, на фигури 4.13 и 4.14, и фигури П.4.83 до 4.88, представени в Приложение 9 от дисертацията.



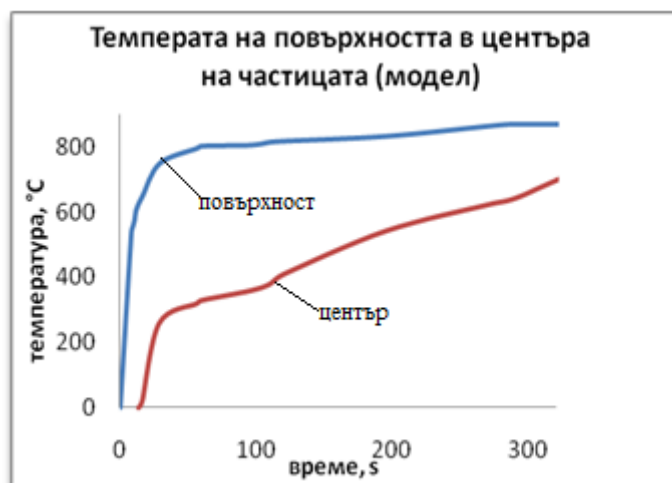
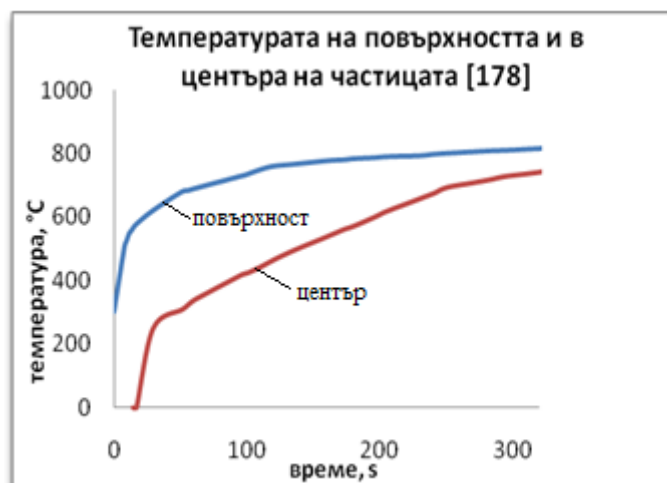
Фиг. 4.13. Формиране на катран и газ при температура на пиролиза 700 °C



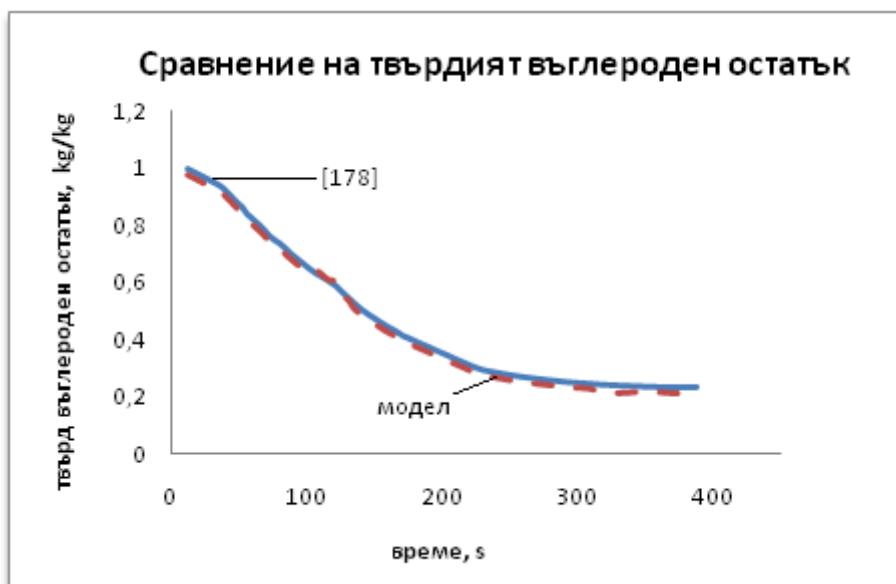
Фиг. 4.14. Формиране на катран и газ при температура на пиролиза 1200 °C

Анализът на получените резултати показва, че повишаването на температурата от 700 на 1200 °C намалява времето за пълното разлагане на катрана от 1.41 на 0.0152 секунди, което благоприятства неговата деструкция.

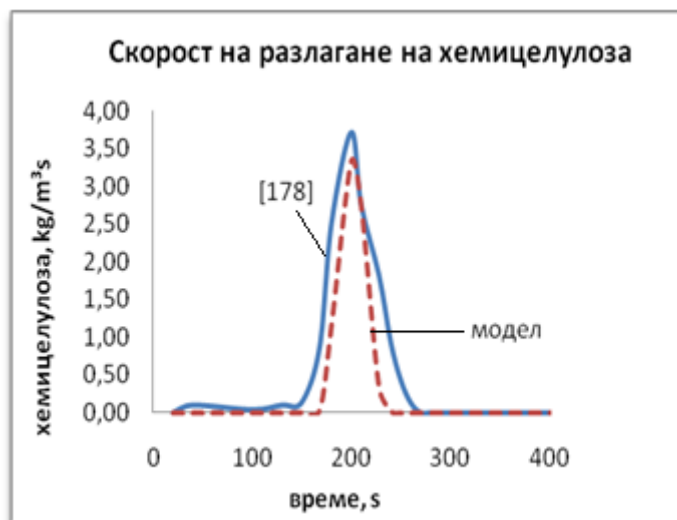
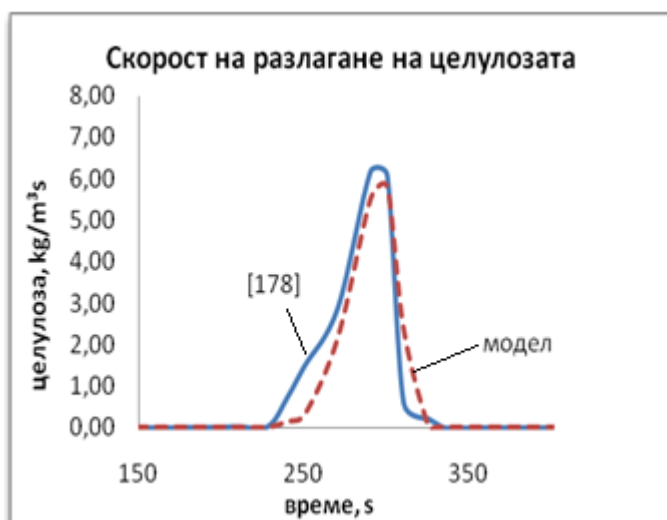
Кинетичния математичен модел на пиролизата на биомаса има много добро съвпадение с подобни модели [178]. Съпоставени са данни за температурата на повърхността и центъра на частицата, скоростта на разлагането на целулоза и хемицелулоза, и твърдят въглероден остатък фиг. 4.17, 4.18 и 4.19.



Фиг. 4. 17. Сравнение на температурите в центъра и на повърхността на частицата от модела и [178]



Фиг. 4.18. Сравнение на твърдия въглероден остатък получен от модела и литературни данни [178]



Фиг. 4.19. Сравнение на степента на разлагане на целулозата и хемичеселулозата с данни от литературата [178]

Обобщавайки получените резултати можем да направим извода, че при проектирането на пиролизни и газифициращи инсталации, трябва да се изчислява процесът на пиролизата на биомаса, тъй като по-високото налягане на газовата фаза в частицата не позволява на окислителните газове да навлязат в нея.

Научни приноси

1. Разработен е термодинамичен равновесен модел за двустепенен режим на газификация на биомаса, включващ материален баланс на отделните компоненти на биомасата и енергиен баланс на системата. С негова помощ се изчислява количеството топлина, необходимо за протичане на процеса. При условие, че тази топлина се получава за сметка на изгаряне на част от горивото, могат да се определят еквивалентното съотношение на биомасата към газифициращия агент, и съставът, и количеството на получения газ.

2. Съставен е кинетичен модел на газификацията на биомаса, на сферична частица който включва:
 - определяне на скоростта на възникване и степента на пиролиза на продуктите на пиролизата - газ, катран и твърд остатък за трите основни компонента на биомасата - целулоза, хемицелулоза и лигнин;
 - определяне на налягането на компонентите на газовата фаза в обема на частицата;
 - определяне на скоростта на газовата фаза в обема на частицата и нейната повърхност;
 - изчисляване на топлината, която се изразходва за ендотермичните реакции;
 - изчисляване на топлината, която се пренася с газовата фаза;
 - изчисляване на температурата и относителната концентрация на отделните компоненти;
 - модел на вторичен крекинг на кондензиращите газове на газовата фаза.

Моделът за вторичния крекинг на кондензиращите компоненти на газовата фаза (катрана), който е част от кинетичния модел включва следните етапи:

- вторичното разлагане на кондензиращите газове, фармиращи катрана;
- оценка на влиянието на температурата и времето на престой в работната камера, върху степента на вторичното разлагане на катрана, чрез разработена за целта програма на базата на кинетичното уравнение, описващо процеса.

Научно-приложни приноси

1. За численото решение на термодинамичен равновесен модел е разработен изчислителен алгоритъм, който е програмно реализиран. С негова помощ са проведени изследвания, за определяне на състава и количеството на получения газ, калоричността на получения газ, както и количеството топлината, което е необходимо да се въведе в системата, за да реализира процеса на пиролиза. при различни температури на пиролиза.

Установено е, че за реализиране на двустепенен режим на газификация, осигуряващ нагряване до 1200 °C, необходими за термичния крекинг на кондезиращите газове във втората степен и 4500 kJ/m³ калоричност на получения газ е необходимо въвеждането на допълнително количество топлина в първата степен на газификатора. Подгръването на въздуха, също подпомага процеса на газификация, въвеждайки допълнително количество топлина, но само тя не е достатъчна, поради малкото количество на въздуха, необходим за газификацията.

2. За изследване на кинетиката на процеса на газификация на биомаса е разработен изчислителен алгоритъм, който е програмно реализиран и включва определяне на:
 - разлагането на основните компоненти на дървесна биомаса;
 - плътността на частицата биомаса във всеки момент от време;
 - полето на налягането в различна по диаметър сферична частица;
 - скоростта на газовата фаза;
 - топлината, която се изразходва за ендотермичните реакции протичащи при пиролизата на дървесна биомаса;
 - температурното поле по сечение на частицата.
3. Установено е, че крайната стойност на твърдия остатък за повърхността и центъра на частицата се различават, поради различните условията на пиролиза (температурата). Тези стойности се различават и от равновесната стойност на твърдия остатък поради това, че по хода на процеса газовата фаза напуска частицата и нарушава термодинамичното равновесие на системата.
4. Установено е, че с повишаването на температурата в газификатора времето за пълното разлагане на катрана намалява, което благоприятства неговата деструкция.

5. Получените резултати от математичните модели, описващи: термодинамиката, кинетиката и процесите на топло- и масообмен при газификация на сферична частица от дървесна биомаса, могат да се използват при проектирането на нови и изследване на работата на вече съществуващи инсталации.
6. Разработените модели могат да бъдат прилагани за провеждане на анализи и да бъдат използвани, като симулатори за студентите занимаващи се в областта на възобновяеми енергийни източници.

Списък на публикациите по дисертационния труд:

1. V. Petkov, Em. Mihailov, N. Kazakova, Modeling of biomass gasifications, Journal of Chemical Thechnology and Metallyrgy, 3(2014)
2. N. Kazakova, V. Petkov, Em. Mihailov, Modeling of biomass pyrolysis, Journal of Chemical Thechnology and Metallyrgy, 50, 3(2015)
3. Н. Казакова, В. Петков, Ем. Михайлов, Изследване на топло и масаобменните процеси при процеса на пиролиза на биомаса, Научни известия на НТСМ, ISSN 1310-3946, XXIII, 2(165) юни 2015.

Участия в научни конференции и семинари:

1. 11-th International course for young researchers. Computational engineering, Pamporovo, Bulgaria, 2015
2. XXX Международна конференция „Дефектоскопия’15” и XXVI Младежка школа “Безразрушителен контрол на структурата и физико-механичните свойства на материалите” Созопол, България, 2015
3. Turkey, Istanbul, Energy Institute, Istanbul Technical University Campus, Second Balkan School on Fundamental Crystallography and workshop on Magnetic Symmetry, 2015
4. Bulgaria, Nessebar, Sixth Balkan Conference on Glass Science and Technology. 18-th Conference on Glass and Ceramics, 2014
5. Anniversary Scientific Conference with International Participation. 60 years UCTM, Sofia, Bulgaria, 2013