

Na prawach rękopisu

INSTYTUT TECHNIKI CIEPLNEJ I MECHANIKI PŁYNÓW
POLITECHNIKI WROCŁAWSKIEJ

Raport serii PREPRINTY 60/81

CHARAKTERYSTYKI ZAPŁONU I SPALANIA
WĘGLA KAMIENNEGO

Wiesław Rybak

Praca doktorska

Promotor: Prof. dr hab. inż. Mieczysław Zembrzusi



Słowa kluczowe: spalanie węgla
zapłon termiczny

WROCŁAW 1981

Promotorowi pracy Panu Profesorowi
dr hab. inż. Mieczysławowi Zembrzuskiemu
dziękuję za wieloletnią opiekę naukową
i duże zainteresowanie tematem niniejszej
pracy.

Serdecznie dziękuję także dr inż.
Henrykowi Karczowi i dr inż. Włodzimierzowi
Kordylewskiemu za pomoc okazaną mi w trakcie
realizacji pracy.

Mgr inż. Wiesław Rybak
Instytut Techniki Ciepłej i Mechaniki Płynów
Politechnika Wrocławska
Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław

CHARAKTERYSTYKI ZAPŁONU I SPALANIA WĘGLA KAMIENNEGO

Streszczenie

W pracy przedstawiono próbę wyodrębnienia i opisanie zjawisk dominujących w łańcuchu przemian fizykochemicznych, od których zależy przebieg procesu spalania węgla.

Posługując się metodą badania spalania pojedynczej cząstki węglowej, eksperymentalnie wyznaczano podstawowe wielkości charakteryzujące zapłon i spalanie węgla: czas indukcji zapłonu, czas spalania pozostałości koksowej i części lotnych, temperaturę krytyczną zapłonu oraz szybkość spalania. Badano jaki wpływ na charakterystyki zapłonu i spalania ma typ węgla i rodzaj odmiany petrograficznej, średnica ziarna oraz temperatura otoczenia. Następnie na podstawie danych doświadczalnych i nieskomplikowanej analizy matematycznej procesów fizykochemicznych, oceniano znaczenie podstawowych zjawisk fizycznych i chemicznych występujących w czasie zapłonu i spalania węgla.

SPIS TREŚCI

	Strona
Wykaz oznaczeń	1
ROZDZIAŁ I. WSTĘP	6
ROZDZIAŁ II. CEL I ZAKRES PRACY	9
ROZDZIAŁ III. KINETYKA SPALANIA WĘGLA	11
1. Charakterystyka węgla kamiennego	11
2. Zachowanie się węgla w czasie ngrzewania i spalania	13
2.1. Substancja organiczna	13
2.2. Substancja mineralna, powstawanie popiołu	14
2.3. Szybki rozkład termiczny węgla	17
2.4. Struktura porowata	25
2.5. Reakcyjność węgla	31
3. Kinetyka heterogenicznej reakcji spalania węgla	33
ROZDZIAŁ IV. APARATURA I METODYKA BADAŃ	47
1. Stanowisko badawcze	47
2. Przygotowanie prób węglowych	48
3. Metodyka badań	48
ROZDZIAŁ V. ZAPŁON	52
1. Rezultaty badań doświadczalnych	52
2. Warunki krytyczne zapłonu fazy stałej	57
3. Warunki zapłonu części lotnych	60
4. Określenie kryterium na występowanie zapłonu hetero- i homogenicznego	67
5. Wpływ wypalenia na średnice krytyczne zapłonu i gaśnięcia ziarna koksu	70
6. Wyznaczanie stałych kinetycznych zapłonu węgla	86
7. Ocena powierzchni wewnętrznej w utlenianiu węgla w warunkach zapłonu	89
8. Czas indukcji zapłonu	98

	Strona
ROZDZIAŁ VI. SPALANIE CZĘŚCI LOTNYCH	102
1. Rezultaty badań doświadczalnych	102
2. Dyfuzyjna teoria spalania części lotnych	105
ROZDZIAŁ VII. SPALANIE KOKSU	111
1. Rezultaty badań doświadczalnych	111
2. Kinetyczno-dyfuzyjna teoria spalania koksu ...	116
2.1. Dynamika spalania cząstki koksu	116
2.2. Czasy spalania koksu	116
2.3. Szybkość spalania koksu, stałe kinetyczne spalania	128
3. Spalanie koksu z dopalaniem tlenku węgla w warstwie przyściennej	131
3.1. Matematyczne modelowanie spalania ziarna pozostałości koksowej	131
3.2. Czas spalania	140
ROZDZIAŁ VIII. PODSUMOWANIE	143
UZUPEŁNIENIA	146
Spis literatury	156

Wykaz oznaczeń

ASA	- powierzchnia aktywna
$a_{1,2}$	- współczynnik wyrównania temperatury (m^2/s)
a	- k_{ad}/k_{de}
c	- stężenie objętościowe (%)
$[C_t]$	- koncentracja centrów aktywnych (centrum aktywne/ m^2)
c_p	- ciepło właściwe (kJ/kgK)
$D_{1,2}, D$	- współczynnik dyfuzji molekularnej (m^2/s)
D_{ef}	- efektywny współczynnik dyfuzji (m^2/s)
d_a	- gęstość pozorna węgla (kg/m^3)
d_o	- średnica ziarna ($\mu m, m$)
E	- energia aktywacji (kJ/mol)
H	- szerokość strefy reakcji ($\mu m, m$)
h	- bezwymiarowa szerokość strefy reakcji
h	- krok całkowania w przestrzeni
K_s^c	- powierzchniowa szybkość spalania ($g/cm^2s, kg/m^2s$)
K_m^c	- masowa szybkość spalania ($g/gs, kg/kgs$)
K_φ	- współczynnik kształtu ziarna
k	- stała szybkości reakcji chemicznej (wymiar zależy od formuły na szybkość reakcji)
k_o	- współczynnik przedeksponencjalny w zależności Arrheniusa (wymiar zależy od wzoru na szybkość reakcji)
M_i	- masa cząsteczkowa
M, m	- masa (g, kg)
M	- $r_o^2 v(r_o)/D$
m	- rzeczywisty rząd reakcji
$\dot{m}$	- masa części lotnych zawartych w węglu (kg)
m_c	- masa atomów węgla przypadająca na jedno centrum aktywne ($kg/centrum\ aktywne$)

n	- pozorny rząd reakcji
p	- ciśnienie (atn, Pa)
p_{O_2}	- ciśnienie parcjalne tlenu (atn)
Q	- ciepło reakcji (kJ/kg)
q_0	- ciepło spalania części lotnych (kJ/kg)
R_g	- stała gazowa (kJ/molK)
$R(\gamma)$	- $\exp[\frac{\gamma}{2} (1 - 1/\gamma)]$
R_0	- początkowy promień ziarna (μm , m)
R	- promień strefy spalania części lotnych (μm , m)
r	- współrzędna
r_0	- promień ziarna (μm , m)
r_p	- promień pory ($\text{\AA}$, nm, μm)
S	- powierzchnia (cm^2 , m^2)
S_p	- powierzchnia wewnętrzna ziarna (m^2/g)
S_e	- właściwa powierzchnia zewnętrzna ziarna (cm^2/g , m^2/kg)
S_e	- liczba Semenova
S_{cz}	- powierzchnia zewnętrzna cząstki (cm^2 , m^2)
T	- temperatura (K)
T_K	- temperatura karbonizacji (K)
t	- czas (s)
t_z	- czas zapłonu (s)
t_a	- adiabatyczny czas zapłonu (s)
t_1	- czas nagrzewania cząstki (s)
t_v	- czas spalania części lotnych (s)
t_p	- czas odgazowania węgla (s)
t_s	- czas spalania koksu (s)
u	- Y/Y_∞
V^*	- wydzielona ilość części lotnych (%daf)
V^R	- ilość części lotnych pozostała w koksie (%daf)

- V^{daf} - ilość części lotnych oznaczona w warunkach standardowych (%daf)
- V_θ - właściwa objętość ziarna (cm^3/g , m^3/kg)
- V_{cz} - objętość cząstki (cm^3 , m^3)
- $v(r)$ - szybkość strumienia konwekcyjnego (cm/s , m/s)
- $\dot{w}$ - szybkość reakcji homogenicznej
- X - stopień wypalenia ziarna(%)
- x - bezwymiarowa współrzędna (wg wzoru 31)
- Y - udział masowy
- γ_i - funkcje Airy'ego
- α - współczynnik przejmowania ciepła ($\text{kJ/m}^2\text{Ks}$)
- β - stechiometryczny stosunek masy utleniacza do masy paliwa
- β - $R_g T_\infty / E$
- β_T - bezwymiarowa różnica temperatur
- γ - $E/R_g T_\infty$
- γ - $R_g T_\infty^2 c_{p1} / (3EQ)$
- δ - parametr Frank-Kameneckiego
- ε - emisyjność węgla
- ε - porowatość (%)
- ξ - r_0/r
- η - stopień wykorzystania powierzchni wewnętrznej
- θ - $E(T - T_\infty) / R_g T_\infty^2$
- ϑ - T/T_∞
- ϑ_i - udział objętościowy
- χ - $\theta - \theta_s^c$
- λ - przewodność cieplna (kJ/mK)
- μ - cieplna liczba Biota
- γ - dyfuzyjna liczba Biota
- γ_i - współczynnik stechiometryczny

ξ	- r/r_0
ρ_i	- gęstość (kg/m^3)
ϱ	- r/r_0
σ	- stała promieniowania ciała doskonale czarnego ($\text{kJ/m}^2\text{sK}^4$)
τ	- $3t \lambda_2 / (r_0^2 a c_{p1})$
τ	- krętość
τ	- krok całkowania w czasie (s)
$\bar{p}, \Phi_{\infty}$	- moduł Thielea
φ	- współczynnik stechiometryczny reakcji utleniania węgla
φ_d	- współczynnik dylatacji
φ_k	- r_0/R_0
ψ	- $\xi - \xi_s^c$
ω	- dowolnie mała liczba

Indeksy dolne

o	- dla $t = 0$
1	- odnosi się do fazy stałej
2	- odnosi się do fazy gazowej
∞	- w nieskończoności
a	- wielkość pozorną
ad	- adsorpcja
CO	- tlenek węgla
CO ₂	- dwutlenek węgla
ch	- w obszarze kinetycznym
D, d	- w obszarze dyfuzyjnym
de	- desorpcja
e, *	- gaśnięcie
f	- części lotne

g - gaz
i - zapłon
i - kolejny składnik mieszaniny gazowej
o - tlen
s - powierzchnia cząstki
s - stan ustalony
t - wielkość rzeczywista
v - piroliza
wd - w obszarze wewnętrznym, dyfuzyjnym

ndeksy górne

c,* - warunki krytyczne zapłonu
+ - pośredni etap całkowania

I. WSTĘP

Kryzys energetyczny wywołany wzrostem cen ropy naftowej spowodował ponowne zainteresowanie węglem. Poszukuje się nowych, efektywnych metod wykorzystania węgla w postaci paliwa i surowca do otrzymywania płynnych i gazowych produktów węglpochodnych. Jednakże przeróbka węgla na produkty płynne i gaz nawet w krajach wysoko uprzemysłowionych jest zaledwie we wstępnej fazie rozwoju. Opracowane dotychczas technologie są jeszcze zbyt kosztowne. W porównaniu ze zgazowaniem i upłynnianiem węgla, daleko większe perspektywy ma zastąpienie węglem oleju opałowego zużywanego w elektrowniach i przemyśle.

W Polsce prognozy przewidują na rok 2000 dostarczenie 70 % energii z bloków energetycznych opalanych węglem. Opóźnienia w rozwoju energetyki jądrowej skłaniają do przypuszczeń, że udział węgla w bilansie energetycznym będzie musiał być jeszcze większy. Rosnące zapotrzebowanie energetyki i przemysłu zmuszać będzie do eksploatacji niewykorzystanych dotąd złóż węglowych o niskiej jakości.

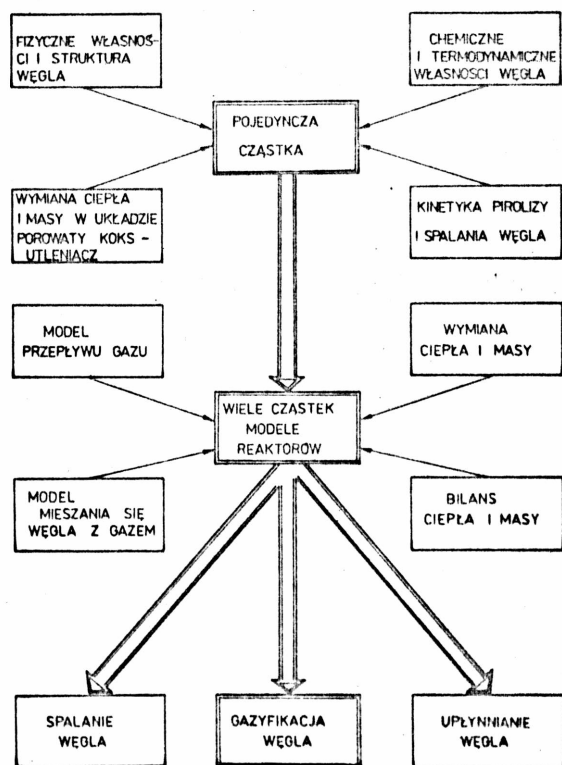
Przeróbka węgla obejmuje szeroką klasę procesów technologicznych. Ogólnie procesy stosowane do wytwarzania płynnych i gazowych produktów oraz energii z paliw stałych można podzielić na następujące grupy:

- 1) spalanie - wykorzystanie paliw stałych jako źródła energii cieplnej ;
- 2) gazyfikacja - oddziaływanie na paliwo stałe parą wodną lub dwutlenkiem węgla w celu uzyskania paliwa gazowego ;
- 3) upłynnianie - uzyskiwanie z węgla paliw płynnych.

Przegląd ważniejszych czynności związanych z modelowaniem procesów przeróbki węgla kamiennych podano na rysunku 1.

Spalanie, gazyfikacja i upłynnianie węgla prowadzone jest w różnych typach reaktorów. Najczęściej jest to nieruchome złożo spoczywające na ruszcie, złożo fluidalne i strumień pyłowo-powietrzny. Różne dla tych reaktorów są warunki pracy: temperatura, ciśnienie, szybkość przepływu gazu i paliwa, czas przebywania i mieszanie paliwa z gazem.

W projektowaniu tego typu urządzeń należy uwzględnić nie tylko reagowanie pojedynczej cząstki węglowej, lecz także



Rys.1. Procesy przeróbki węgla

aerodynamikę gazu oraz warunki wymiany masy i energii. Dotychczas projektowane komory spalania swój rozwój zawdzięczały głównie doświadczeniu i intuicji projektanta. Obecnie postęp techniczny tych urządzeń osiągnął taki poziom, że dalszy rozwój jest możliwy tylko przez wnikliwe poznanie czynników decydujących o intensywności spalania, wymianie energii i masy.

W ostatnich latach przeprowadzono wiele prac dla poznania procesu spalania węgla, jednak podstawowe problemy spalania nadal nie są rozwiązane. W pracach, które ukazały się w ostatnim dziesięcioleciu, próbowano wyjaśnić mechanizm reakcji pirolizy i spalania, zbadać powstawanie substancji szkodliwych, opisać procesy wymiany masy i energii oraz sformułować model procesu spalania cząstki węglowej i strumienia pyłowo-powietrznego.

Złożoność zagadnienia stwarza jednak znaczne trudności w jego syntetycznym ujęciu. Wynika to ze skomplikowanej budowy węgla i odmiennego zachowania się różnych węgli w warunkach spalania.

Stąd konieczne jest określenie charakterystyk spalania każdego typu węgla. Wymaga to prowadzenia żmudnych badań eksperymentalnych. Dodatkowo krytyczną oceną wyników doświadczalnych, utrudnia równoczesne występowanie procesów fizycznych i chemicznych.

Próbie usystematyzowania poglądów na temat spalania węgla podjęli w ostatnim dziesięcioleciu: Mulcahy i Smith (1969)

[1] , Wójcicki (1969) [2], Lavrov (1971) [3] , Zembrzuski (1971) [4] , Javorskij (1973) [5] , Karcz (1974) [6] , Gray i in. (1974) [7] , Anthony i Howard (1976) [8], Chzmaljan i Kagan (1976) [9] , Essenhight (1977) [10] , Wen i Tone (1978) [11] , Laurendeau (1978) [12] , Simons (1979) [13] oraz Smoot i Pratt (1979) [14].

II. CEL I ZAKRES PRACY

Podczas spalania ziaren pyłu węglowego w rezultacie procesu pirolizy wydzielają się lotne produkty, które po wymieszaniu się z powietrzem spalają się w fazie gazowej. Pozostały po odgazowaniu koks spala się na powierzchni fazy stałej. Etapy spalania części lotnych i koksu rozpoczynają się od momentu zapłonu i kończą się gaśnięciem. Przebieg procesu spalania uzależniony jest od kinetyki przemian na powierzchni i wewnątrz ziarna, od procesów dyfuzji tlenu i produktów reakcji oraz od wymiany ciepła z otoczeniem.

Dane informujące o przebiegu podstawowych zjawisk fizykochemicznych towarzyszących procesowi spalania koksu i części lotnych nazywa się charakterystykami zapłonu i spalania węgla. Zalicza się do nich: czas indukcji zapłonu, temperaturę i średnicę krytyczną zapłonu oraz czas i szybkość spalania.

W pracy przedstawiono rezultaty pomiarów i obliczeń numerycznych obrazujących wpływ czynników fizycznych i chemicznych na charakterystyki zapłonu i spalania. Przyjęta w pracy metoda analizy wpływu poszczególnych parametrów polegała na:

- a) Eksperymentalnym wyznaczeniu podstawowych charakterystyk zapłonu i spalania wytypowanych węgli kamiennych. Dane doświadczalne uzyskano przez rejestrację procesu spalania pojedynczej cząstki węglowej.
- b) Porównaniu wyznaczonych doświadczalnie parametrów charakteryzujących zapłon i spalanie pojedynczej cząstki węglowej z wartościami określonymi na podstawie modeli opisujących różne etapy spalania węgla. Analiza oparta jest na wielu danych doświadczalnych, co pozwoliło na krytyczną ocenę uproszczeń przyjętych w opisie matematycznym.
- c) Badaniu w procesie spalania roli następujących czynników:
 - 1) parametry fizykochemiczne paliwa i utleniacza (średnica ziarna, koncentracja i temperatura utleniacza, stałe kinetyczne, typ węgla i rodzaj odmiany petrograficznej) ;
 - 2) procesy dyfuzyjne ;
 - 3) dopalanie tlenku węgla w otoczeniu ziarna.

W pracy przyjęto następujący układ treści. W rozdziale III przedstawione są najnowsze dane literaturowe dotyczące procesu spalania węgla. Najpierw ogólnie scharakteryzowano węgle kamienne. Następnie omówiono te własności węgla, które zmieniają się podczas spalania i wpływają na reakcyjność (chemiczna struktura substancji organicznej i mineralnej, budowa układu kapilarnego i rozkład termiczny węgla). Dalej dyskutowano stałe kinetyczne otrzymane przez różnych autorów; analizowano jaka jest rola procesów dyfuzyjnych w reagowaniu chemicznym.

Aparaturę badawczą i metodykę badań przedstawiono w rozdziale IV.

Rozdział V dotyczy charakterystyk zapłonu - dyskutowano problem zapłonu fazy stałej i gazowej. Wyznaczono wielkość średnicy ziarna, dla której zmienia się sposób zapłonu. Przedstawiono analizę wpływu średnicy ziarna, powierzchni wewnętrznej i konsumpcji paliwa na krytyczną temperaturę zapłonu. Na podstawie doświadczalnie wyznaczonych krytycznych temperatur zapłonu określano wartości stałych kinetycznych. Również numerycznie analizowano wpływ temperatury i koncentracji utleniacza oraz średnicy i temperatury początkowej ziarna na czas indukcji zapłonu.

W rozdziale VI i VII omówiono charakterystyki spalania ziaren węglowych. Opierając się na wynikach badań doświadczalnych, zwrócono uwagę na "kwadratową" zależność czasów spalania części lotnych i koksu od średnicy ziarna. Na tej podstawie wnioskowano o dyfuzyjnym charakterze spalania dużych ziaren węglowych ($d_0 > 200 \mu\text{m}$), na co wskazuje także analiza zależności szybkości spalania od temperatury ziarna. Przedstawiono różne modele spalania części lotnych i koksu. Niektóre z nich wynikały z kinetyczno-dyfuzyjnej teorii spalania paliw stałych i są z powodzeniem używane do interpretowania rezultatów doświadczalnych.

III. KINETYKA SPALANIA WĘGLA

1. Charakterystyka węgla kamiennego [15]

Węgiel kamienny jest kopalnym paliwem stałym pochodzenia roślinnego, powstałym przez naturalne uwęglenie pod wpływem czynników geologicznych, chemicznych i biochemicznych. Rodzaj powstałego węgla kamiennego zależy od wyjściowego materiału roślinnego, rodzaju jego przemiany biochemicznej oraz przebiegu procesów diagenety i metamorfizmu.

W Polsce węgle kamienne klasyfikuje się wg stopnia uwęglenia, oznaczając poszczególne typy kolejną numeracją od 31 do 42 (tab. 1). Wydobywane w Polsce węgle w 80 % należą do węgla typu 31 i 32. W Zagłębiu Górnośląskim, gdzie wydobywa się niemal 90 % węgla, występują typy od 31 do 35. Reszty dostarcza Zagłębie Dolnośląskie, w którym występują węgle typu od 34 do 41.

W celu określenia typu węgla należy oznaczyć skład elementarny substancji organicznej, zawartość części lotnych, wilgoć, ciepło spalania i inne własności. Analiza elementarna węgli kamiennych wykazuje następujący skład pierwiastkowy: węgiel (70-90 %), wodór (4,7-5,4 %), tlen (4,5-14 %), azot (1,5-1,8 %) i siarka (0,8-1%).

Analiza techniczna obejmuje oznaczenie wilgoci, części lotnych i popiołu oraz ciepła spalania i wartości opałowej. Wartość opałowa różnych węgli waha się w granicach od $146 \cdot 10^5$ do $343 \cdot 10^5$ J/kg. Zależnie od typu węgla ilość części lotnych wynosi od 8 do 48 % wag., a zawartość popiołu nie przekracza 20 %.

Węgiel jest wysoce niejednorodną substancją organiczną, dlatego też jego charakterystykę uzupełnia się budową petrograficzną. Budowa petrograficzna węgla badana jest mikroskopowo i makroskopowo. Litotypy są makroskopowo wyróżnialnymi utworami petrograficznymi. Należą do nich:

- a) węgiel błyszczący (witryn),
- b) węgiel półbłyszczący lub półmatowy (klaryn),
- c) węgiel matowy (duryn),
- d) węgiel włóknisty (fuzyn).

Litotypy są zbudowane z mikroskopowo wyróżnialnych mikrolitotypów (witryt, fuzyt, klaryt, duryt), a te z kolei zbudowane

**Tabela 1. Polska klasyfikacja węgla kamiennych
wg PN-68/G-97002**

Typ węgla		Parametry klasyfikacyjne			
		zawartość cz.lot- nych wg. PN-66/ G-04516	zdolność spieka- nia wg PN-67/ G-04518	dylatacja wg PN-66/ G-04517	ciepło spalania wg PN-67/ G-4513
Nazwa	Wyróżnik	%		%	kcal/kg
Węgiel płomienny	31.1	powyżej 28	poniżej równe 5	nie nor- malizuje się	poniżej równe 7400
	31.2				powyżej 7400
Węgiel gazowo- płomienny	32.1	powyżej 28	powyżej 5 do 20		nie nor- malizuje się
	32.2		powyżej 20 do 45		
Węgiel gazowy	33	powyżej 28	powyżej 45 do 55		
Węgiel gazowo- koksowy	34	powyżej 28	powyżej 55		
Węgiel ortokok- sowy	35.1	powyżej 26 do 31	powyżej 45		
	35.2	powyżej 20 do 26			powyżej 0
Węgiel metakok- sowy	36	powyżej 14 do 20	powyżej 45		powyżej 0
Węgiel se- mikoksowy	37	powyżej 14 do 28	powyżej równe 5	nie nor- malizuje się	
Węgiel chudy	38	powyżej 14 do 28	poniżej 5		
Węgiel an- tracytowy	41	powyżej 10 do 14	0		
Antracyt	42	3-10	0		

są z jeszcze mniejszych składników - maceriałów. Maceriały dzielą się na: witrynit, inertynit i egzynit.

Witrynit jest głównym składnikiem węgla (60-90 % wag.). Odnacza się znacznymi własnościami koksoowniczymi, a zwłaszcza dużą zdolnością spiekania. Inertynit w czasie nagrzewania zachowuje się przeważnie obojętnie. Egzynity wykazują dużą plastyczność i dylatację. Stopień uwęglenia maceriałów (%C) wzrasta w kierunku: egzynit → witrynit → inertynit, a stosunek H/C maleje.

Odmiany petrograficzne posiadają różną reakcyjność chemiczną. Badania przedstawione w pracach [16, 17] wykazały, że w zakresie niskich temperatur najbardziej aktywnym w stosunku do tlenu jest fuzyt.

2. Zachowanie się węgla w czasie nagrzewania i spalania

2.1. Substancja organiczna [15, 18, 19]

Znajomość budowy substancji organicznej węgla pozwala klasyfikować paliwa oraz może być podstawą w przewidywaniu i oznaczaniu ich reakcyjności.

Substancja organiczna węgla nie jest jednorodna i stanowi mieszaninę różnych składników. Badania rentgenograficzne prowadzone przez Hirscha [20] wykazały występowanie w węglu płaskich warstewek złożonych przeważnie ze skondensowanych pierścieni aromatycznych. W miarę postępującego procesu uwęglenia, wzrastają wymiary warstewek i stopień ich uporządkowania oraz wzrasta liczba warstewek tworzących tzw. krystality.

Na podstawie wyników badań, Hirsch odróżnia trzy rodzaje struktury węgla: strukturę "otwartą" typową dla węgla o zawartości do 85% C, strukturę "typu cieczy" typową dla węgla o zawartości 85-91 % oraz strukturę "antracytową" typową dla węgla o zawartości 91 % C.

Typowy węgiel kamienny posiada szereg aromatycznych i hydroaromatycznych skupień zawierających przeciętnie 2-5 pierścieni. Skupienia połączone są mostkami metylenowymi $-CH_2-$. Z badań Mookherjea i Mazumdara [21] wynika, że z pierścieniami aromatycznymi związanych jest około 75 % atomów C, z pierścieniami hydroaromatycznymi - 17 %, a z alifatycznymi - 8 %. Atomy H związane są z pierścieniami hydroaromatycznymi co najmniej

w ilości 30-50 %.

Po ugrupowaniach C i H ugrupowania tlenowe posiadają najważniejsze znaczenie dla budowy węgla. Tlen występuje w substancji organicznej węgla w postaci grup hydroksylowych - OH, karboksylowych -COOH, metyloksylowych - OCH₃, karbonylowych =CO oraz jako tzw. tlen niereaktywny.

W miarę wzrostu stopnia uwęglenia, liczba grup -OH maleje. Węgla o zawartości około 90 % C zawierają już tylko 1 % tlenu w postaci grup -OH. Grupy metyloksylowe i karboksylowe obecne są głównie w węglach brunatnych.

Siarka i azot obecne są w związkach heterocyklicznych jako pirydyna C₅H₅N, pirol C₄H₅N i tiofen C₄H₄S.

Podczas nagrzewania substancja organiczna węgla przechodzi przez złożone procesy fizykochemiczne. W rezultacie następuje rozrywanie mostków i depolimeryzacja substancji organicznej na mniejsze jednostki strukturalne.

Rozkład termiczny węgla zaczyna się od odrywania peryferyjnych rodników zawierających heterocykliczne pierścienie i alifatyczne łańcuchy, a także odczepianiem się oddzielnych karboksylowych i hydroksylowych grup. Wiązania alifatyczne i hydroaromatyczne są najbardziej podatne na rozrywanie. Najmniej trwałąmi są grupy zawierające tlen. Najbardziej trwałąmi są wiązania typu C_{aromat}-C_{aromat}. Atomy tych wiązań tworzą pozostałość po odgazowaniu, tzn. koks. Smoła powstaje z atomów węgla związanych z pierścieniami hydroaromatycznymi, węgiel ze związków alifatycznych tworzy CH₄, CO i CO₂.

Dalsze podgrzewanie węgla powoduje pękanie mostków, odwodornienie i reakcje kondensacji. Hydroaromatyczne zespoły przechodzą w aromatyczne. Powstają krystality i wzrasta stopień ich uporządkowania.

2.2. Substancja mineralna, powstawanie popiołu

[15, 19, 22]

Substancja mineralna występuje w węglu (10-30 % wag.) w postaci czterech głównych grup minerałów: 1) glino-krzemiany - głównym ich przedstawicielem jest koalinit Al₂(Si₂O₅)(OH)₄ - 50 % wag. substancji mineralnej, 2) tlenki takie jak krzemionka SiO₂, hematyt Fe₂O₃ - 15 % wag., 3) węglany - kalcyt CaCO₃,

syderyt FeCO_3 i dolomit $\text{CaCO}_3\text{MgCO}_3$ - 10 % wag., i 4) związki siarki - piryt FeS_2 i gips $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - 25 % wag. Balast mineralny w węglu zawiera również dużą liczbę pierwiastków (do 30) występujących w śladowych ilościach. Koncentracje od 5 do 500 ppm¹⁾ są typowe dla tych pierwiastków.

Minerały obecne w węglu są różnego pochodzenia. Część z nich pochodzi z minerałów obecnych w roślinności węglotwórczej. Nie daje się ich usunąć i przyjęło nazywać się je związaną (wewnętrzną) substancją mineralną.

W odróżnieniu od związanej substancji mineralnej, grupy minerałów które są makroskopowo rozróżnialne i możliwe jest ich usunięcie metodami fizycznymi przyjęło nazywać się wolną (zewnętrzną) substancją mineralną. Minerały tej grupy pochodzą z materiałów zgromadzonych w warstwach sedymentacyjnych i z minerałów rozpuszczonych w wodach podziemnych.

W rezultacie mielenia, zwykle wolna substancja mineralna oddziela się od węgla. Powstają wówczas trzy typy ziaren:

- 1) ziarna węglowe pozbawione balastu mineralnego,
- 2) ziarna ze związaną substancją mineralną,
- 3) ziarna substancji mineralnej.

Liczbę ziaren grupy 1 i 2 dla pyłu o $d_0 < 100 \mu\text{m}$ Littejohn [23] określił odpowiednio w zakresach: 40-70 % i 20-40%. Liczba ziaren grupy 3 wg Ramsdena [24] nie przekraczała 7,5 %. Sarofim [25] ocenił, że tylko około 10 % wag. substancji mineralnej pozostaje w węglu po zmieleniu.

Balast mineralny pozostający w węglu ma formę przypadkowych wtrąceń o wielkości od 1 do 15 μm . Przeciętny wymiar cząstek substancji mineralnej wynosi 2 μm .

Balast mineralny w węglu określamy przez oznaczenie popiołu. Popiół zawarty w węglu jest pozostałością po całkowitym spalaniu. Jest go mniej niż substancji mineralnej, ponieważ krzemiany tracą wodę krystaliczną, a węglany ulegają rozkładowi termicznemu. Zwykle masa substancji mineralnej jest 1,1 razy większa od masy popiołu.

Pełny charakter przemian zachodzących w czasie nagrzewania i utleniania substancji mineralnej przedstawia tabela 2 [22]. Przeciętny skład popiołu wynosi: SiO_2 (20-60 %), Al_2O_3 (10-35 %), Fe_2O_3 (5-35 %), CaO (1-20 %), MgO (1-5 %).

1) Ppm - jedna część na milion.

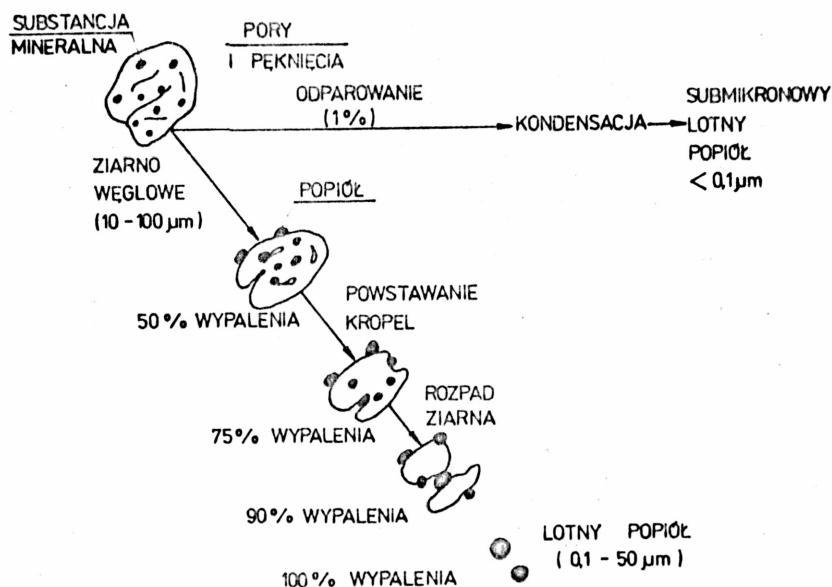
Tabela 2. Główne reakcje zachodzące podczas powstawania popiołu [22]

Minerał	Reakcja	Przybliżona temp., K	Uwagi
Kaolinit $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Al}_2\text{O}_3 \downarrow + 2\text{SiO}_2$	820-870	w warunkach szybkiego nagrzewania woda może być zachowana do 1270-1470 K
Piryt FeS_2	$2\text{FeS}_2 + \frac{12}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{SO}_2$ $\text{FeS}_2 \rightarrow \text{FeS} + \text{S}$ $\text{FeS}_2(\text{s}) \rightarrow \text{FeS}_2(\text{g})$	770 1468 1445	wolny nagrzew szybki nagrzew. b.szyb. nagrzew.
Siarczany CaSO_4	$\text{CaSO}_4 \rightarrow \text{CaO} + \text{SO}_3$	1450	
Węglany CaCO_3 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	$\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{MgO} + 2\text{CO}_2$	980-1220 1010-1070	

Podczas nagrzewania i spalania węgla, równocześnie z przemianami chemicznymi, w substancji mineralnej zachodzą przemiany fizyczne: topnienie, parowanie i kondensacja. Topnienie popiołu rozpoczyna się w temperaturze 1100-1300 K. W czasie spalania temperatura na powierzchni ziarna może przekraczać temperaturę otoczenia od 100 do 500 K. W tych warunkach małe cząstki związanej substancji mineralnej mięknią lub topią się. Obserwacje mikroskopowe [23, 25] częściowo wypalonych ziaren węgla wykazały, że wraz z ubywaniem masy węgla, cząstki popiołu zlepiają się tworząc na powierzchni koksu pojedyncze krople (ciekły popiół nie zwilża powierzchni koksu). Łączenie się cząstek popiołu w większe krople, następuje podczas końcowego etapu spalania dla około 75 % wypalenia ziarna [26]. Wg Sarofima [25]

liczba cząstek popiołu zmniejszała się o 15 % dla wypalenia 50 % i o 70 % dla 90 % wypalenia.

Zachowanie się popiołu podczas spalania węgla i powstawanie lotnego popiołu przedstawia model podany przez Flagana [26] schematycznie zaznaczony na rysunku 2.



Rys. 2. Powstawanie lotnego popiołu.

Lotny popiół składa się z dwóch frakcji: 1) dużych ziaren (0,1-50 μm) popiołu powstających z kropeł popiołu (zwykle z jednego ziarna węglowego powstają 3 krople popiołu dla węgla brunatnych i 5 dla kamiennych [25]) i wolnej substancji mineralnej, i 2) submikronowych ziaren (0,1 μm) powstających z odparowania i kondensacji części związanej substancji mineralnej.

W płomieniu pyłowym udział drugiej frakcji wynosi mniej niż 0,1 % [27] całkowitej ilości lotnego popiołu.

2.3. Szybki rozkład termiczny węgla

Nagrzewanie węgla bez dostępu powietrza powoduje złożone przemiany fizykochemiczne substancji organicznej nazywane rozkładem termicznym, odgazowaniem lub pirolizą. W rezultacie rozkładu termicznego węgla powstają lotne i stałe produkty, w skład których wchodzi gazy palne i niepalne oraz smoła i koks.

Badania nad pirolizą mają bogatą tradycję. Wczesne prace związane były głównie z rozwojem technologii koksowania.

Badano rozkład termiczny dużych ziaren węglowych znajdujących się w nieruchomym złożu paliwa przy szybkościach nagrzewania poniżej 10 K/min. W podobnych warunkach wyznacza się znormalizowanymi metodami standardową ilość części lotnych zawartych w węglu.

Rezultaty z tych oznaczeń tylko w niewielkim stopniu mogą być przydatne do opisanie procesu pirolizy w warunkach panujących w strumieniu pyłowym lub złożu fluidalnym. W tych warunkach małe ziarna węglowe nagrzewane są z szybkością 10^4 K/s do temperatury powyżej 1000 K w czasie mniejszym niż 50 ms. Czas trwania pirolizy wynosi nie więcej niż kilka sekund.

Techniki badawcze, w których osiągnięto takie warunki opierają się na nagrzewaniu ziaren węglowych: a) umieszczonych na siatce oporowej [28-35], b) unoszonych w gorącym strumieniu gazu [36-40], c) w złożu fluidalnym [41, 42], d) w płomieniu pyłowym [43].

Z wymienionych badań wynika, że rozkład termiczny węgla przebiega co najmniej przez dwa etapy. W temperaturze 600-900 K ma miejsce etap pierwotnego odgazowania. W czasie tego etapu w zależności od typu węgla z paliwa wydzielą się blisko 80 % części lotnych [44]. Pozostała ilość odgazowuje w czasie trwania drugiego etapu, aż do osiągnięcia temperatury 1200-1300 K.

Części lotne powstające w pierwszym etapie odgazowania nie reagują z powierzchnią węgla [35] - wędrują przez jego porowatą strukturę bez wtórnego reagowania ze ściankami porów. Reagowanie części lotnych ze ściankami porów rozpoczyna się po osiągnięciu przez ziarno odpowiednio wysokiej temperatury. Dzięki temu zmienia się aktualna ilość części lotnych w zależności od temperatury. Wielkość tej zmiany zależy również od wielkości ziarna, szybkości nagrzewania, ciśnienia oraz koncentracji pyłu w mieszaninie pyłowo-powietrznej.

Autorzy prac: [28, 30, 36, 37] obserwowali, że nagrzewanie ziaren węglowych z szybkością powyżej 10^4 K/s ma znaczny wpływ na ilość wydzielonych części lotnych. W rezultacie szybkiego nagrzewania otrzymuje się większą ilość lotnych produktów pirolizy niż w warunkach powolnego nagrzewania. Wzrost ilości części lotnych otrzymanych w warunkach szybkiego nagrzewania ponad ilość oznaczoną wg normy, definiowano parametrem Q, zgodnie z zależnością

$$Q = \frac{V^*}{v^{daf} - v^R} \quad (1)$$

gdzie: V^* - oznacza wydzieloną ilość części lotnych (% daf) ,
 v^{daf} - ilość części lotnych oznaczona w warunkach standardowych (% daf), a v^R - ilość części lotnych pozostałą w koksie, określona w warunkach standardowych (% daf). Przykładowe wartości Q przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Wartości parametru Q

Autor	Węgiel	Szybkość nagrzewania (K/s)	Końcowa temperatura (K)	Q
Kimber, Gray (1967) [37]	węgłe nisko-uwęglone	150000-400000	1070-2170	1,3-1,8
Badzioch, Hawksley (1970) [36]	spiekające słabospiek.	25000-50000	1120	1,49-1,83
Mentser i in. (1974) [30]	nisko- i wysokouwęglone	8250	670-1420	1,1-1,36
Nsakala i in. (1977) [38]	brunatny $v^{daf} = 43\%$ brunatny $v^{daf} = 47\%$	8000	1080	1,8 2,0

Najnowsze rezultaty badań przedstawione przez Anthony'ego [8,34,35] i Suuberga [32,33] wskazują, że wzrost ilości części lotnych ponad ilość oznaczoną wg normy jest raczej rezultatem rozproszenia małych ziaren, niż dużych szybkości nagrzewania. Autorzy wspomnianych prac obserwowali, że ubytek masy węgla spowodowany wydzielaniem części lotnych nie zależał od ciśnienia, szybkości nagrzewania i wielkości ziarna dla węgla brunatnych. Dla węgla kamiennych ilość części lotnych wzrastała z obniżeniem ciśnienia, wielkości ziarna i w mniejszym stopniu zmieniała się ze zmianą szybkości nagrzewania.

Złożone procesy występujące w trakcie termicznego rozkładu węgla nie są w pełni poznane i ilościowo opisane. Przegląd modeli pirolizy i wartości stałych kinetycznych wydzielania części lotnych zamieszczono w tabelach 4 i 5.

Równania opisujące szybkość rozkładu oparte są na koncepcji, że szybkość odgazowania jest proporcjonalna do ilości części lotnych pozostałych w węglu. W opisie podanym przez Badziocha i Hawksley'a [36], Wisera i in. [45] oraz Stone'a i in. [42] kinetyka reakcji odgazowania opisana jest jedną reakcją ze stałą szybkością zmieniającą się z temperaturą zgodnie z równaniem Arrheniusa. Jednokrokowy model nie uwzględniał zmian szybkości odgazowania w niskich i wysokich temperaturach.

Inne schematy, w których uwzględniono więcej niż jedną reakcję przedstawione są w pracach: [8, 29, 31-35, 38-40, 46]. Kobayashi i in. [39] i Ubhayakar i in. [40] sugerują, że piroliza może być opisana przez dwie równoległe reakcje. Podobny model podał Nsakala i in. [38]. Autor w analizie procesu odgazowania oparł się na hipotezie, wg której przyjmuje się istnienie w węglu dwóch składników: C1 i C2. Każdy składnik rozkłada się z różną szybkością.

Anthony [8, 34, 35] rozwinął ideę Pitta [41] na nieskończoną liczbę reakcji pierwszego rzędu, których energie aktywacji zmieniały się wg rozkładu Gaussa ze średnią wartością E_0 i odchyleniem standardowym σ .

Bardziej złożone modele zaproponowali ostatnio Reidelbach i Summerfield [46] oraz Suuberg i in. [32, 33]. Pierwsi autorzy opisują odgazowanie węgla dziesięcioma reakcjami. W tym modelu węgiel staje się "termicznie aktywny" i wtedy rozkłada się na smołę i koks lub pierwotny gaz i koks. Pozostały koks w kolejnych etapach pirolizy rozkłada się dalej, produkując dodatkowy gaz.

Suuberg i in. [32, 33] zaproponował model złożony z układu 15 reakcji pierwszego rzędu, które produkują osiem głównych składników części lotnych.

Wiele sposobów opisu procesu pirolizy oraz szeroki zakres wartości stałych kinetycznych niewątpliwie wynika z różnych metod badawczych i sposobu opracowania danych. Z tych też względów trudne jest również porównanie składników wydzielających się z węgla w trakcie odgazowania.

Badania poświęcone temu problemowi przedstawione zostały w pracach [28, 30-35, 47] .

Tabela 4. Przykłady modeli pirolizy węgla

Autor	Model	Komentarz
Stone i in. (1954) [42]	$\frac{dV}{dt} = k (V^* - V)^n$	n=1 dla 15-75s w 823 K n=0 dla końcowego etapu odgazowa- nia
Wiser i in. (1967) [45]	$\frac{dV}{dt} = k (V^* - V)^n$	n=2 dla czasów do 60 min., n=1 dla 110 min., i n=0 dla 300 min.,
Badzioch, Hawksley (1970) [36]	$\frac{dV}{dt} = k (V^* - V)$	
Reidelbach i Summerfield (1975) [46]	Aktywacja węgla $\rightarrow X_1 AC$ Pierwotny rozkład $AC \rightarrow X_2 PT + (1 - X_2) S_1$ $AC \rightarrow X_3 PG_1 + (1 - X_3) S_2$ Wtórny rozkład w fazie gazowej $S_1 \rightarrow X_4 PG_2 + (1 - X_4) S_3$ $S_2 \rightarrow X_5 PG_3 + (1 - X_5) S_4$ $PT \rightarrow X_6 SG_1 + X_6 S_5$ $PT \rightarrow X_7 SG_2 + X_7 S_6$	AC - węgiel aktywny PT - pierwotna smoła S_1 - faza stała, PG_1 - pierwotny gaz SG_1 - wtórny gaz, X_i - współczyn- nik ste- chiometry- czny
Anthony 1975, (1976) [8, 34, 35]	$\frac{dV_i}{dt} = k_1 (V_i^* - V_i)$ $\frac{V^* - V}{V^*} = \int_0^\infty \exp(-\int_0^t k dt) f(E) dE$ gdzie $f(E) = [\sigma(2\pi)^{1/2}]^{-1} \exp -(E-E_0)^2/2\sigma^2$	σ - standardowe odchylenie E_0 - średnia wartość energii aktywacji

Ciąg dalszy tabeli 4

Autor	Model	Komentarz
Kobayashi i in. (1976) [39] Ubhayakar i in. (1976) [40]	węgiel $\rightarrow X_1 V_1 + R_1 (1 - X_1)$ węgiel $\rightarrow X_2 V_2 + R_2 (1 - X_2)$	V_i - gaz R - faza stała
Nsakala i in. (1977) [38]	węgiel $\begin{cases} C_1 \rightarrow V_1 \rightarrow V_1 + R_1 \\ C_2 \rightarrow V_2 + R \end{cases}$	C_1, C_2 - składnik I i II
Juntgen, van Heck (1977) [29]	$\frac{dV_i}{dt} = \frac{k_i}{m} (V_i^* - V_i)$	$m = \frac{dT}{dt}$
Solomon, Colket (1979) [31]	$\frac{dV_i}{dt} = k_i (V^* - V_i)$	
Suuberg i in. (1978, 1979) [32, 33]	$\frac{dV_i}{dt} = \sum_i k_{ij} (V_{ij}^* - V_{ij})$	$j=1,2,3,$ V_{ij} jest ilością składnika i otrzymanego w j-tej reak- cji w czasie t

Tabela 5. Stałe kinetyczne pirolizy węgla

Autor	$k_{o,v}, 1/s$	$E_v, kJ/mol$	Temp., K	Komentarz
Stone i in. (1954) [42]	$8,1 \cdot 10^{-3}$ $1,87 \cdot 10^{-2}$	145,0	673 - 823	niespiekający
Pitt (1962) [41]	$1,67 \cdot 10^{13}$	147 - 314	573 - 923	kamienny, $E_{max}=210 -$ - 230 kJ/mol
Wiser i in. (1967) [45]	-	153,0 22,4	682 - 770	n=2 kamienny n=1
Badzioch, Hawksley (1970) [36]	$0,836 \cdot 10^{-5}$ $2,81 \cdot 10^{-5}$ $3,12 \cdot 10^{-5}$ $6,51 \cdot 10^{-5}$ $1,79 \cdot 10^{-7}$	73,6 73,6 116,7	673 1273	słabospieka- jący spiekający antracyt
Reidelbach Summerfield (1975) [46]	$2,2 \cdot 10^{20}$ $4,5 \cdot 10^3$ $3 \cdot 10^8$ $1,7 \cdot 10^{13}$ $1,0 \cdot 10^{10}$	314,0 44,6 167,0 230,0 230,0		$x_1=1$ $x_2=0,4$ $x_3=0,5$ $x_4=0,15$ $x_5=0,4$
Anthony i in. (1975, 1976) [34,8,35]	$1,07 \cdot 10^{10}$ $1,67 \cdot 10^{13}$	$E_0=234,0$ $E_0=229,0$	670- 1370	brunatny, $\sigma = 11$ spiekający $\sigma = 17,2$
Kobayashi i in (1976) [39]	$2 \cdot 10^5$ $1,3 \cdot 10^7$	105,0 167,0	1000 - 2100	$x_1=0,3$ $x_2=1,0$
Ubhayakar i in. (1976) [40]	$3,7 \cdot 10^5$ $1,46 \cdot 10^{13}$	73,6 252,0	1800 - 2250	$x_1=0,39$ $x_2=0,8$
Nsakala i in. (1976) [38]	10^{13}	263,0	1080	

Ciąg dalszy tab. 5

Autor	$k_{0,v}, 1/s$	$E_v, kJ/mol$	Temp., K	Komentarz
Juntgen, Van Heek (1977) [29]	5,6 10^{11} 5,6 10^{15} 7,5 10^2 5,6 10^2	229,0 250,0 93,5 92,0		CH ₄ C ₂ H ₆ CO ₂ CO
Solomon, Colket (1979) [31]	7,5 10^2 2,3 10^3 3,6 10^3 6,0 7 10^3	67,0 81,5 106,0 33,5 86,0	570 - 1520	smoła węglowodory H ₂ CO ₂ CO
Suuberg i in. (1979) [33]	10^{13} 10^{13} 10^{13} 10^{13} 10^{13} 10^{13} 10^{17}	167,0 272,0 230,0 272,0 230,0 272,0 376,0	do 1370	J - re-akcja 1 CO ₂ 2 1 CO 1 CH ₄ 2 H ₂

Części lotne są mieszaniną gazów, w skład której wchodzi: wodór, metan, woda, tlenek i dwutlenek węgla oraz C₂-C₄, smoła i sadza. Przykładowe składy produktów szybkiej pirolizy przedstawiono w tabeli 6.

Zgodnie z badaniami Suuberga [32, 33] i Anthonego [8, 34, 35] dla węgla kamiennych wzrost ciśnienia i wielkości ziarna obniża ilość smoły i podwyższa ilość gazowych węglowodorów.

Tabela 6. Produkty szybkiej pirolizy w 1300 K

Autor	Węgiel	Ośrodek	Skład produktów (% objętościowy)				
			smoła	CH ₄	H ₂	C ₂ -C ₄	CO i CO ₂
Loison i Chauvin (1964) [28]	kamienny	próżnia	9,9	50,3	13,1	-	26,7
Coates i inni (1974) [48]	kamienny	O ₂	-	8	59	3	30
Mentser i inni (1974) [30]	kamienny	próżnia	53	6	31	3	8
Suuberg i inni (1978, 1979) [32,33]	brunatny	He	13	3	1	3	38

2.4. Struktura porowata

Skomplikowana budowa układu kapilarnego węgla złożonego z porów o różnych rozmiarach i kształtach, utrudnia jednoznacz-
ną klasyfikację struktury porów. Klasyfikacja układu kapilar-
nego materiałów węglowych jest następująca [49] :

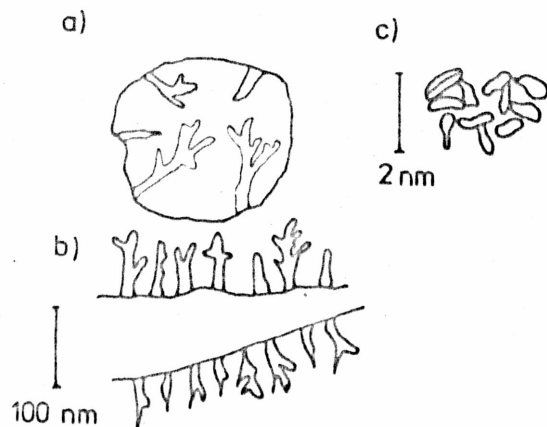
- a) duże szczeliny i pęknięcia,
- b) makropory,
- c) pory przejściowe,
- d) mikropory i ultrapory

Zgodnie z tym podziałem w węglu wyróżnia się następujące
podstawowe rodzaje porów [50] :

- a) makropory ($r_p > 0,1 \mu m$) ,
- b) pory przejściowe ($1,5 \text{ nm} < r_p < 0,1 \mu m$) ,
- c) mikropory ($r_p < 1,5 \text{ nm}$) ,

gdzie r_p jest promieniem porów. Podział ten wynika z od-
miennego zachowania się poszczególnych grup porów w procesach
adsorpcji.

Poszczególne kategorie porów zilustrowane zostały schematycznie na rysunku 3.



Rys. 3. Pory w węglu: a) ziarno węglowe z makroporami, b) pory przejściowe na ściankach makroporów, c) mikropory wg [19]

Obliczenia porowatości węgla wykonane różnymi metodami, doprowadziły do stwierdzenia, że w węglu dominują dwa układy porów: układ makroporów i układ mikroporów [5, 18, 49, 51]. Na przykład, wg Javorskiego [5] podstawową część ogólnej powierzchni porów (85 %) stanowią pory z $r_p < 2,5$ nm, a pory z $r_p > 15$ nm tylko od 0,6 do 2,2 %. Podobnie wg prac [18, 51] prawie cała powierzchnia (90 %) przypada na mikropory.

Różną strukturę porowatą posiadają maceriały wchodzące w skład danego typu węgla. Harris i Yust [52] obserwowali, że mikropory, pory przejściowe i makropory przeważają kolejno w witrynicie, inertynie i egzynie. Podobnie Javorski [5] podaje dla witrytów średni wymiar porów $2r_p = 0,57-0,67$ nm, a dla fuzytów - $2r_p > 30$ nm.

Reagowanie w porach zależy nie tylko od rozkładu porów wg rozmiarów ale także od ich kształtu, wzajemnego położenia oraz charakteru powiązania porów między sobą i zewnętrzną powierzchnią. Układ porowaty modeluje się zwykle przy pomocy modelu upakowanych kulek lub kapilar. Zgodnie z pierwszym modelem szkielet porowatego ośrodka składa się z jednakowych

kulek umieszczonych w węzłach siatki przestrzennej. Model kapilarny przedstawiony jest w postaci układu prostych, równoległych kapilar o stałym lub zmiennym przekroju z dowolnym rozkładem porów. Układ porowaty węgla przybliża się obecnie modelem kapilarnym. Nie jest jednak jasno określony kształt porów i ich wzajemne powiązanie. Na przykład wg badań Harrisa i Yusta [52] w węglu istnieją pory cylindryczne, stożkowe i płaskie szczeliny. Wg Javorskiego [5] wszystkie pory - z wyjątkiem ultraporów - mają formę cylindrycznych kapilar.

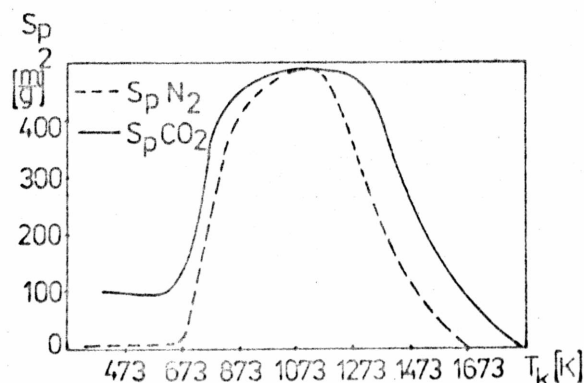
Podczas nagrzewania węgla powierzchnia wewnętrzna może być modyfikowana przez procesy związane z wydzielaniem części lotnych, przechodzeniem węgla przez stan plastyczny, puchnięciem ziaren węglowych, powstawaniem w ziarnie naprężeń termicznych i procesami grafityzacji. Wspólną cechą wszystkich węgla jest zmniejszanie się powierzchni wewnętrznej S_p w zakresie temperatur karbonizacji od 700 do 1800 K [15, 53]. Wyjaśnia się to zmianą stosunku ilości makroporów i mikroporów oraz zamykaniem porów (repolimeryzacja części lotnych, grafityzacja i zalepianie porów przez substancje smoliste).

Chioche i in. [53] badał zmiany struktury porowatej w temperaturze karbonizacji 773-3273 K. Stwierdził, że węgle niespiekające charakteryzują się znacznym wzrostem powierzchni wewnętrznej w temperaturze karbonizacji poniżej 1773 K. Węgla spiekające cechuje mniejszy wzrost powierzchni oraz szybkie jej zmniejszanie dla temperatur powyżej 1273 K.

Zmiany powierzchni wewnętrznej ksyliku - odmiany petrograficznej węgla brunatnych - w zależności od temperatury karbonizacji przedstawia rysunek 4.

Na rysunku podano wyniki oznaczenia powierzchni obliczone na podstawie sorpcji N_2 i CO_2 . Z wykresu widać, że w zakresie temperatur karbonizacji 373-673 K prawie cała powierzchnia wewnętrzna jest niedostępna dla cząsteczek azotu. Wynika to z wystąpienia efektu sita molekularnego¹⁾.

¹⁾ Efekt sita molekularnego zachodzi w wypadku, kiedy mikropory badanych materiałów są zbyt wąskie, aby cząsteczka adsorbentów mogła się w nich zmieścić.

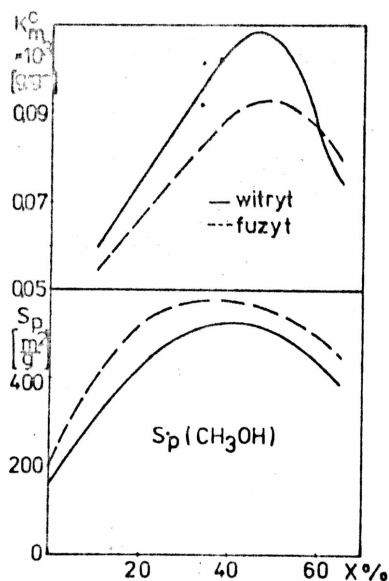


Rys. 4. Zmiany powierzchni wewnętrznej ksylytu w zależności od temperatury karbonizacji wg [15] .

Na wielkość powierzchni wewnętrznej karbonizatów znaczny wpływ ma również szybkość nagrzewania. Ze wzrostem szybkości nagrzewania wzrasta porowatość węgla. Na przykład Żlobiński i in. [54] badał koksy otrzymane w warunkach dużych i małych szybkości nagrzewania. Pierwsze miały porowatość w zakresie 5,5-80 %, a drugie tylko 10-15 %. Otrzymane rezultaty wyjaśniano tym, że w warunkach dużych szybkości nagrzewania ilość i szybkość wydzielania części lotnych jest tak duża, że ich repolimeryzacja w porach jest mniejsza.

Zmiany powierzchni wewnętrznej węgla podczas spalania wynikają z reagowania utleniacza ze ściankami porów. Wspólną cechą obserwowaną podczas reagowania węgla z CO_2 , z H_2O i z powietrzem jest powiększanie się porowatości i powierzchni wewnętrznej do określonego stopnia wypalenia [5, 51, 55-57]. Wzrost stopnia wypalenia powyżej 50 % prowadzi do obniżenia porowatości i powierzchni wewnętrznej. Obserwowano również, że zmiany szybkości spalania ziaren węglowych w zależności od stopnia wypalenia mają podobny charakter do zmian powierzchni wewnętrznej [57] (rys. 5).

Wzrost powierzchni w początkowym okresie spalania tłumaczono [58, 59] powiększaniem się objętości porów przez otwieranie mikroporów wcześniej zamkniętych. Podczas spalania powierzchnia wzrasta do momentu, kiedy szybkość tworzenia się nowej powierz-

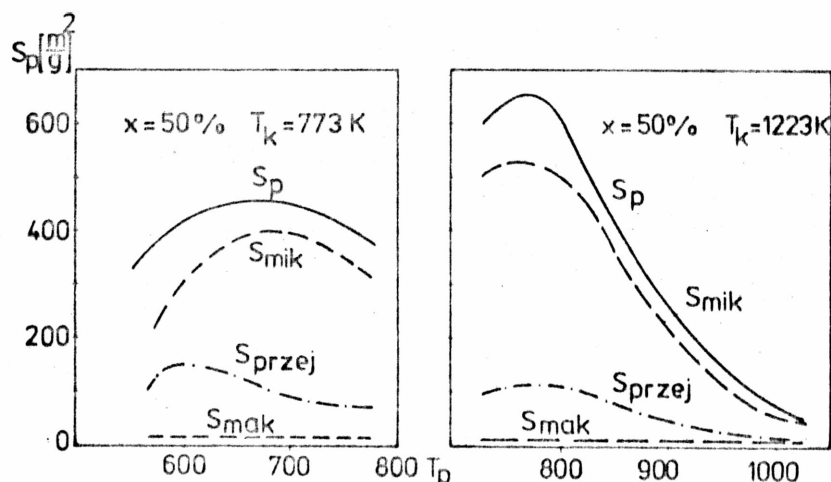


Rys. 5. Zmiany szybkości spalania i powierzchni wewnętrznej w zależności od stopnia wypalenia węgla wg [57] .

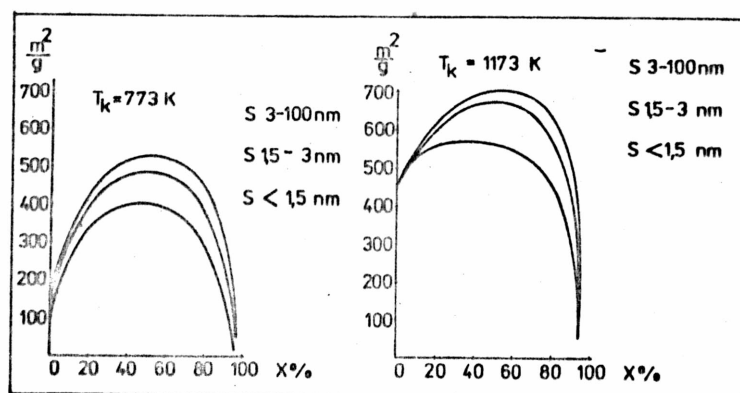
ohni równa jest szybkości destrukcji starej powierzchni. Zmniejszanie się powierzchni następuje przez łączenie się sąsiednich porów wskutek przepalania się ich ścianek.

Tomków i in. [51, 55] badał rozwój struktury wewnętrznej koksów ksylitu otrzymanych w temperaturach 773, 1173 i 1223 K i zaktywowanych w mieszaninie tlenu z argonem w zakresie temperatur od 573 do 773 K. Zmiany w układzie kapilarnym badano przez sorpcję par benzenu w 298 K oraz pomiary porozymetrii rtęciowej. Rezultaty badań przedstawiają rysunki 6 i 7.

Powierzchnie poszczególnych rodzajów porów osiągają maksymalne wartości w charakterystycznych dla siebie temperaturach aktywacji. Obserwowane obniżenie powierzchni, zarówno w niskich temperaturach aktywacji jak i w wysokich, jest zdaniem autora spowodowane różnymi przyczynami. W niskich temperaturach chemisorbowany na powierzchni porów tlen, blokuje część układu kapilarnego czyniąc go niedostępnym w procesie sorpcji. Niższe wartości powierzchni porów w koksie i półkoksie utlenianym w wysokiej temperaturze, wynikają ze zniszczenia części układu kapilarnego przez przepalanie się ścianek porów.



Rys. 6. Rozkład powierzchni porów w produktach aktywacji półkoksu ($T_k=773\text{ K}$) i koksu ($T_k=1223\text{ K}$) ksytylowego w zależności od temperatury aktywacji wg [55]



Rys. 7. Rozkład powierzchni porów w produktach aktywacji półkoksu ($T_k=773\text{ K}$) i koksu ($T_k=1173\text{ K}$) ksytylowego w zależności od stopnia wypalenia wg [51]

W półkoksie mikropory są stopniowo otwierane z wypaleniem, osiągając maksimum dla 50 % X. Tomków [51, 55] wskazuje na fakt, że w rezultacie utleniania nie powstają nowe pory, lecz jedynie modyfikowana jest istniejąca pierwotnie struktura porów.

2.5. Reakcyjność węgla

Własność węgla określająca jego zdolność do reagowania z utleniaczem nazywana jest reakcyjnością. Oznacza się ją na podstawie zmian koncentracji tlenu reagującego z węglem lub ubytku masy paliwa w czasie.

Szybkość utleniania węgla zależy również od reakcyjności utleniacza. Na przykład tlen cząsteczkowy jest mniej reakcyjny niż atomowy. Cząsteczka ozonu ma reakcyjność zbliżoną do reakcyjności tlenu atomowego [5].

W grafitach, koksach, węglach kamiennych i antracytach prawie cały węgiel pierwiastkowy związany jest z pierścieniami aromatycznymi. Różnice we własnościach (reakcyjności) różnych węgla określone są orientacją i wymiarami krystalitów. Na reakcyjność wywiera również wpływ obecność substancji mineralnej i pierwiastków śladowych oraz porowatość i wstępne przygotowanie paliwa (nagrzewanie, wstępne utlenianie, wypalenie).

Wymienione czynniki decydują o niejednorodności powierzchni paliwa. Niejednorodność strukturalną i energetyczną wywołują: 1) różne płaszczyzny krystalograficzne, 2) naroża i krawędzie krystalitów, 3) wtrącenia obcych pierwiastków w pierścienie aromatyczne, i 4) defekty sieci krystalicznej. Elementy niejednorodności powierzchni odgrywają rolę centrów aktywnych. Odpowiada im bowiem lokalizacja nadmiaru energii powierzchniowej ułatwiająca przebieg reakcji powierzchniowych.

Według reakcyjności wszystkie defekty struktury można podzielić na trzy grupy [5] : 1) boczne defekty (defekty znajdujące się na krawędziach krystalitów), 2) defekty znajdujące się na podstawowej płaszczyźnie siatki węglowej (rozerwane wiązania, brak atomów C w siatce, dyslokacje śrubowe), i 3) chemiczne defekty spowodowane wtrąceniami obcych atomów w siatkę węglową. Największą reakcyjność mają boczne defekty, ponieważ w początkowym okresie reagowania prawie wszystkie są w postaci rozerwanych, nienasyconych walencyjnych wiązań. Javorski [5] przez porównanie szybkości utleniania na krawędziach krystalitów K_{bocz} z szybkością reagowania na płaszczyznach podstawowych K_{podst} obserwował, że $K_{\text{bocz}}/K_{\text{podst}} = 30-40$. Wg Walkera i in. [60, 61] $K_{\text{bocz}}/K_{\text{podst}} = 100-1000$ w zależności od stopnia grafityzacji.

Substancja mineralna i pierwiastki śladowe mogą powodować katalityczną aktywację powierzchni. Na przykład Laine i in. [61] obserwował, że wzrost Fe o 100 ppm powodował wzrost reakcyjności o dwa rzędy. Wyniki badań wskazują, że całkowita ilość obcych związków i pierwiastków w węglu nie decyduje jeszcze o reakcyjności. Ważne jest położenie wtrąceń w siatce węglowej oraz ich chemiczna forma. Małe ilości katalizatora, rozproszone w objętości ziarna węglowego, o wiele silniej podwyższają reakcyjność niż duże jego skupiska. Z tego powodu pierwiastki śladowe często mają większy wpływ na reakcyjność niż substancja mineralna. Wg badań Walkera i in. [62, 63] reakcyjność była powiązana z ilością CaO i MgO - wzrost ilości podwyższał reakcyjność. Podobnie Fe silniej katalizowało utlenianie niż Fe_3O_4 . Zgodnie z pracą [1] katalityczna rola substancji mineralnej obniża się ze wzrostem temperatury, i w temperaturze płomienia pyłowego (1000-2000 K) jej wpływ jest do pominięcia.

Istnieją również próby powiązania reakcyjności z ilością tlenu [58, 64] i wodoru [62]. Centra tlenowe i wodorowe zwiększają reakcyjność ze względu na bardziej korzystne warunki chemisorpcji na centrach niearomatycznych pierścieni.

Wszystkie wymienione rodzaje defektów tworzą tak zwaną "aktywną powierzchnię" ASA (Activated Surface Area). Z badań prowadzonych przez różnych autorów wynika, że ASA stanowi jedynie kilka procent całkowitej powierzchni paliwa. Oznacza to, że tylko nieznaczna część powierzchni jest dostępna dla utleniacza i może bezpośrednio uczestniczyć w reagowaniu. Stąd próby powiązania reakcyjności z całkowitą powierzchnią ziarna węglowego zawodzą, ponieważ powierzchnia wewnętrzna jest tylko częściowo dostępna dla utleniacza i nie jest znany związek między ASA i całkowitą powierzchnią w trakcie wypalenia. Na przykład Dutta i in. [58] obserwował, że tylko pory z $r_p > 10\text{-}20 \text{ \AA}$ są dostępne dla utleniacza podczas gazyfikacji w temperaturze 1100-1400 K. Podobnie Beesting i in. [64] obserwował dla różnych węgli wzrost porowatości porów o średnicy od 7,5 nm do 0,225 nm dla wypalenia od 2,8 do 13,4 %.

Powierzchnia wewnętrzna rośnie z wypaleniem paliwa (por. p. 2.4). Rośnie również ASA. Na przykład Laine i in. [61] obserwował, że ASA w trakcie spalania rosła.

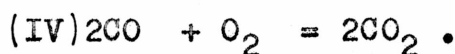
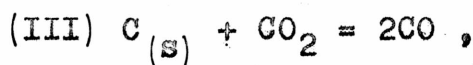
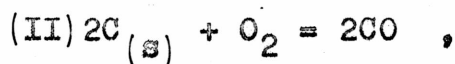
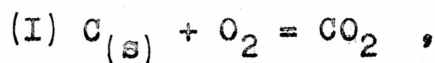
Dla 35 % wypalenia paliwa aktywna powierzchnia wzrosła 18 razy, a całkowita powierzchnia mniej niż 2 razy.

Zwykle najniżej uwęglone węgle posiadają największą porowatość, koncentrację bocznych centrów aktywnych oraz ilość substancji mineralnej i tlenu. Stąd reakcyjność tych węgli jest największa.

Należy również oczekiwać, że nagrzewanie węgla będzie powodowało obniżenie ASA i w rezultacie zmniejszenie reakcyjności węgla. Ze wzrostem temperatury zachodzi bowiem rozrywanie peryferyjnej części makromolekuł. W węglu zmniejsza się ilość tlenu i wodoru. Następuje kondensacja substancji organicznej, wzrastają wymiary krystalitów. Wszystko to powoduje obniżenie ilości bocznych centrów aktywnych i w rezultacie zmniejszenie reakcyjności. Obniżenie się reakcyjności ze wzrostem temperatury potwierdziły prace doświadczalne [62, 63]. W wymienionych pracach obserwowano również, że długie czasy karbonizacji i małe szybkości nagrzewania także obniżają reakcyjność karbonizatów z powodu bardziej sprzyjających warunków do grafityzacji i wolnej pirolizy.

3. Kinetyka heterogenicznej reakcji spalania węgla

Podstawowymi reakcjami wysokotemperaturowego utleniania węgla są sumaryczne reakcje:

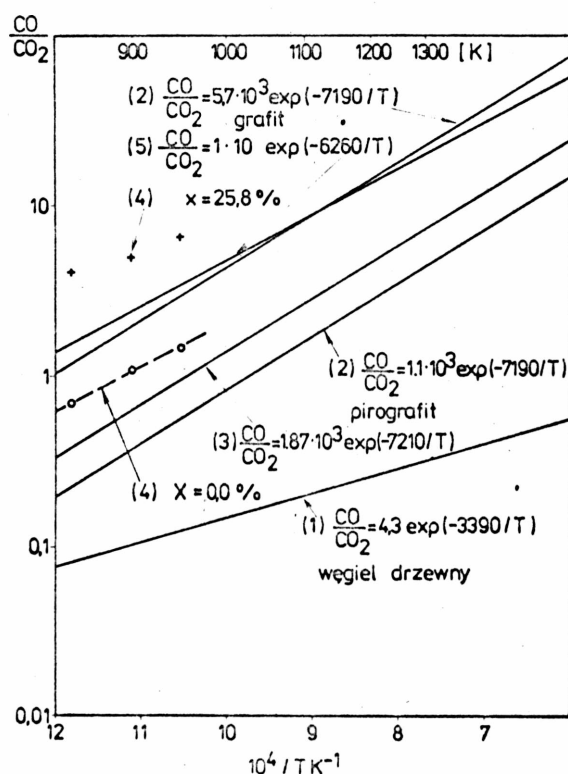


Dwie pierwsze reakcje przyjęło nazywać się reakcjami pierwotnymi, a pozostałe wtórnymi.

W procesie spalania węgla reakcje wtórne mogą przebiegać równocześnie z reakcjami pierwotnymi, przez co utrudnione jest poznanie rzeczywistego mechanizmu utleniania węgla. Eksperymentalnie eliminowano dopalenie tlenku węgla przez prowadzenie badań w niskich ciśnieniach [61], przy dużych szybkościach napływu utleniacza na węgiel [65] i przez

spowolnienie reakcji utleniania CO [66-68].

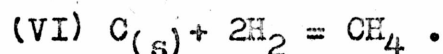
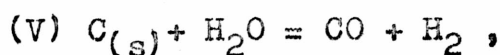
Obecnie zgodnie uważa się, że zarówno tlenek węgla jak i dwutlenek węgla są pierwotnymi produktami utleniania węgla. Zmiany stosunku CO/CO_2 z temperaturą przedstawia rysunek 8.



Rys.8. Zmiana stosunku CO/CO_2 w zależności od temperatury ziarna. (1) Evens i Emmons (1977) [65], (2) Giurdžan i Melanov (1974) [68], (3) Rossberg (1956) [67], (4) Laine i in. (1963) [61], (5) Arthur (1951) [66]

Stosunek ilości tlenku węgla do ilości dwutlenku węgla wzrasta eksponencjalnie z temperaturą. W temperaturze płomienia pyłowego (1000-2000 K) można przyjąć, że pierwotnie powstaje głównie tlenek węgla. Wielkość CO/CO_2 zależy również od typu węgla i stopnia wypalenia paliwa. Obecnie uważa się [1], że tlenek węgla powstaje na bocznych węglowych centrach, a dwutlenek węgla tworzy się w sąsiedztwie nieorganicznych centrów aktywnych.

W obecności wody na powierzchni węgla mogą zachodzić jeszcze reakcje:



Szybkości reakcji utleniania węgla przez parę wodną i dwutlenek węgla są zbliżone - jednak w sumie o wiele wolniejsze od reagowania węgla z tlenem. Na przykład wg Walkera i in. [60] względna szybkość reagowania węgla z różnymi utleniaczami w temperaturze 1073 K i ciśnieniu 0,1 atm wynosiła $3 \cdot 10^{-3}$ dla H_2 , 1 - dla CO_2 , 3 - dla H_2O i 10^5 - dla O_2 . W wyższych temperaturach różnice w szybkościach są mniejsze, lecz w obecności tlenu na powierzchni węgla udział pozostałych reakcji podczas spalania węgla jest do pominięcia.

Pomimo intensywnych badań, mechanizm heterogenicznego reagowania węgla z tlenem nie jest nadal w pełni poznany. Trudności eksperymentalne wynikają z dużej szybkości reakcji, której towarzyszy silny efekt cieplny. W rezultacie mierzone wielkości chemiczne zakłócone są procesami dyfuzyjnymi, zmianami struktury porów i udziałem wtórnych reakcji. Właściwa interpretacja kinetyki spalania węgla wymaga natomiast znajomości całkowitej powierzchni uczestniczącej w reakcji, temperatury ziarna i lokalnej koncentracji tlenu oraz własności katalitycznych substancji mineralnej i pierwiastków śladowych.

Utlenianie koksu na miejsce w porach i na powierzchni zewnętrznej ziarna. Proces utleniania koksu, rozumiany jako reagowanie atmosferycznego tlenu z węglem, przebiega przez trzy etapy: 1) chemisorpcji i desorpcji, 2) dyfuzji tlenu przez pory, i 3) dyfuzji tlenu przez cienką warstwę przyścienną w otoczeniu ziarna.

Efektywna szybkość spalania węgla zależy od roli jaką w całym procesie odgrywają poszczególne etapy. W niskich temperaturach szybkość utleniania ograniczona jest chemisorpcją i desorpcją. W wysokich temperaturach hamującą rolę odgrywają procesy dyfuzyjne.

Szybkość reakcji chemicznej, zgodnie z modelem Laningmiura-Hanshelwooda (L-H) [69], opisuje równanie

$$K_S^C = \beta \frac{k_{ad} Y \varrho_g}{1 + a Y \varrho_g}, \quad (2)$$

gdzie $a = k_{ad}/k_{de} = \frac{k_{o,ad}}{k_{o,de}} \exp(E_{de} - E_{ad})/R_g T$ ($k_{o,ad}$ i $k_{o,de}$

oznacza stałe szybkości adsorpcji i desorpcji, E_{ad} i E_{de} -

energii aktywacji adsorpcji i desorpcji), β oznacza współczynnik stechiometryczny, a $Y \rho_g$ - koncentrację utleniacza.

W niskich temperaturach, tylko dla niedużych koncentracji utleniacza ($Y \rho_g < 0,5 \text{ kg/m}^3$ [70]), reakcja utleniania może być pierwszego rzędu względem koncentracji tlenu. Ze wzrostem temperatury i lokalnej koncentracji tlenu rząd reakcji może zmieniać się od 0 do 1 zgodnie ze schematem:

- a) wysoka temperatura $aY \rho_g \ll 1 \rightarrow K_s^c = \beta k_{ad} Y \rho_g, m=1$,
procesem hamującym szybkość utleniania jest adsorpcja,
- b) niska temperatura $aY \rho_g \gg 1 \rightarrow K_s^c = \beta k_{de}, m=0$,
procesem hamującym szybkość utleniania jest desorpcja.

Z przedstawionego zestawienia wynika, że dla wąskiego zakresu koncentracji tlenu i temperatury ziarna, model L-H może być przedstawiony w postaci zależności Arrheniusa:

$$K_s^c = \beta k_t (Y \rho_g)^m, \quad (3)$$

gdzie $k_t = k_{0,t} \exp(-E_t/RT)$.

W rzeczywistości mechanizm utleniania węgla jest bardziej złożony od przedstawionego modelu L-H. Doświadczalnie obserwowano, że w zakresie temperatur 650-1800 K rząd reakcji może wynosić $m=0,5$ [1,69]. Taka wartość rzędu reakcji wskazuje na to, że obok adsorpcji i desorpcji ważnym etapem w reagowaniu węgla z utleniaczem jest migracja powierzchniowa centrów aktywnych [12].

Również z prac Lavrova [3], Javorskiego [5] i Walkera i in. [60] wynikało, że w procesie spalania na powierzchni paliwa chemisorbuje nie tlen cząsteczkowy, lecz atomowy. Tlen atomowy powstaje w rezultacie dysocjacji termicznej, chemisorpcji i katalizy.

Zależności (2) lub (3) są słuszne przy założeniu, że centra aktywne są równomiernie rozłożone na całej powierzchni i są jednakowo dostępne dla utleniacza. W rzeczywistości szybkość reagowania jest raczej proporcjonalna do aktywnej powierzchni ASA dostępnej dla utleniacza (por. p. 2.5). Nowa postać zależności (3), z uwzględnieniem tej hipotezy, ma następującą postać [12]:

$$K_s^c = \beta m_c [C_t] k_t' (Y_s \rho_g)^m, \quad (4)$$

gdzie m_c jest masą atomu węgla przypadającą na jedno centrum

aktywne, $[C_t]$ - powierzchniową koncentracją centrów aktywnych, a $k'_t = k'_{0,t} \exp(-E_t/R_g T)$.

Jeśli uwzględnić, że reagowanie odbywa się również na powierzchni porów, to szybkość spalania najczęściej odnosi się do początkowej masy ziarna. Masowa szybkość spalania K_m^c jest wtedy określona zależnością:

$$K_m^c = \beta (\gamma S_p + S_e) m_c [C_t] k'_t (Y_s \rho_g)^m, \quad (5)$$

gdzie γ oznacza stopień wykorzystania powierzchni wewnętrznej.

Przy reagowaniu ziarna tylko na powierzchni $\gamma = 0$ i związek między powierzchniową i masową szybkością spalania jest następujący:

$$K_s^c = K_m^c V_e d_s / S_e, \quad (6)$$

gdzie V_e i S_e są odpowiednio objętością i zewnętrzną powierzchnią właściwą ziarna, a d_s jest gęstością pozorną węgla.

Wartość powierzchniowej i masowej szybkości spalania określa się wg zależności:

$$K_s^c = - \frac{1}{S} \frac{dM}{dt} \quad (7)$$

lub

$$K_m^c = - \frac{1}{M} \frac{dM}{dt}, \quad (8)$$

gdzie S i M są początkową powierzchnią i masą suchego, bezpopiołowego paliwa, a dM/dt oznacza ubytek masy węgla.

Wyznaczone doświadczalnie przy różnych temperaturach i koncentracjach tlenu wartości K_s^c i K_m^c najczęściej przybliżane są empirycznymi wzorami:

$$K_s^c = \beta k_{a,s} (Y_s \rho_g)^n \quad (9)$$

lub

$$K_m^c = \beta k_{a,m} (Y_s \rho_g)^n, \quad (10)$$

gdzie $k_a = k_{0,a} \exp(-E_a/R_g T)$.

W przedstawionych formułach stała szybkości reakcji k_a i rząd reakcji n zależą zarówno od reakcyjności paliwa, jak i od sposobu dyfuzji utleniacza do reagującej powierzchni, dlatego dalej określone w ten sposób wartości nazywać się będą wielkościami pozornymi (obserwowanymi). Wartości stałych kinetycznych, które zależą tylko od reakcyjności paliwa, dalej nazywać się będą rzeczywistymi wielkościami.

Pozorny rząd reakcji n jest wyznaczany przez pomiar K_s^0 lub K_m^0 przy różnych koncentracjach tlenu w stałej temperaturze otoczenia, natomiast energia aktywacji E_a jest określana przez pomiar reakcyjności przy różnych temperaturach otoczenia w stałej koncentracji tlenu. Dokładny pomiar tych wielkości utrudnia zmiana powierzchni spalania i reakcyjności w trakcie utleniania węgla. Trudności te są zwykle omijane przez prowadzenie badań w zakresie niewielkiego stopnia wypalenia paliwa (zwykle od 5 do 10 % wypalenia) oraz przez używanie do badań prób z karbonizatów, których temperatura karbonizacji była wyższa od temperatury utleniania węgla.

Trzeba tu podkreślić, że określone w ten sposób stałe są jedynie współczynnikami wzorów empirycznych (9) lub (10). Właściwa interpretacja kinetyki reagowania wymagać będzie znalezienia związków między wielkościami mierzonymi i stałymi kinetycznymi faktycznie opisującymi kinetykę heterogenicznego utleniania paliwa.

Podstawowa trudność w interpretacji danych doświadczalnych wynika z faktu, że na równi z kinetyką chemiczną ważną rolę odgrywają procesy dyfuzyjne w warstwie przysściennnej i w porach ziarna. Powszechnie stosowanym sposobem pozwalającym wyeliminować wpływ dyfuzji jest badanie kinetyki reagowania w niskich temperaturach. Wówczas proces spalania ograniczony jest szybkością samej reakcji chemicznej i nie zależy od warunków dopływu tlenu. Ekstrapolowanie rezultatów badań na warunki wysokotemperaturowego spalania nie jest jednak nadal poznane.

W wysokich temperaturach dyfuzja w warstwie przysściennnej jest eliminowana przez prowadzenie badań na małych ziarnach

($d_0 < 200 \mu m$) [71-76] , w niskich ciśnieniach [5,77] , przy dużych szybkościach napływu utleniacza na próbkę [5,65] , w warunkach zapłonu [78,79] oraz przez pobieranie mikropróbek gazu z warstwy przysciennej [80,81] .

Wpływ dyfuzji w warstwie przysciennej i dyfuzji w porach na rzeczywisty rząd reakcji n i rzeczywistą energię aktywacji E_t jest odmienny dla obu sposobów dyfuzji. Jeśli założyć, że cząstka podczas reagowania znajduje się w izotermicznych warunkach [82] , to rozkład koncentracji utleniacza w objętości ziarna opisany jest następującym bezwymiarowym równaniem bilansu masy:

$$\frac{1}{\varrho^2} \frac{d}{d\varrho} \left(\varrho^2 \frac{du}{d\varrho} \right) = \Phi_{\infty}^2 u R(\mathcal{V}_s) , \quad \varrho \in (0,1) , \quad (11)$$

z warunkami brzegowymi

$$\frac{du}{d\varrho} = 0 , \quad \varrho = 0 , \quad (12)$$

$$u=1 \quad \text{lub} \quad \gamma(1-u_s) = \frac{du}{d\varrho} , \quad \varrho = 1 . \quad (13)$$

Bezwymiarowe zmienne oznaczają odpowiednio:

$$u = Y/Y_{\infty} , \quad \mathcal{V} = T/T_{\infty} , \quad \varrho = r/r_0 , \quad \gamma = D_{12}/D_{ef} , \quad \gamma = E/R_g T_{\infty} ,$$

$$\Phi_{\infty}^2 = k(T_{\infty}) r_0^2 S_p d_a / D_{ef} , \quad R(\mathcal{V}) = \exp \left[\frac{\gamma}{2} (1 - 1/\mathcal{V}) \right] .$$

Rozkłady koncentracji utleniacza przy warunkach brzegowych Dirichleta i Robina są następujące:

(i) warunki Dirichleta

$$u(\varrho) = \frac{\text{sh} \Phi \varrho}{\varrho \text{sh} \Phi} , \quad (14)$$

(ii) warunki Robina

$$u(\varrho) = \frac{\text{sh} \Phi \varrho}{\varrho [\text{sh} \Phi + 1/\gamma (\Phi \text{ch} \Phi - \text{sh} \Phi)]} , \quad (15)$$

gdzie $\Phi = \Phi_{\infty} R(\mathcal{V}_s) .$

Występujący w zależności (5) parametr η definiuje się jako stosunek ilości utleniacza przereagowanego na ściankach porów do maksymalnej ilości tlenu reagującego bez dyfuzyjnego hamowania

$$\eta = \frac{D_{ef} \frac{S_{O_2}}{V_{O_2}} \frac{dY}{dr} \Big|_{r=r_0}}{k(T_\infty) S_p d_a Y_\infty} = \frac{3}{\Phi^2} \frac{du}{d\varrho} \Big|_{\varrho=1} \quad (16)$$

Przy warunkach brzegowych Dirichleta i Robina stopień wykorzystania powierzchni wewnętrznej η wynosi odpowiednio:

$$\eta = \frac{3}{\Phi} \left(\operatorname{ctgh} \Phi - \frac{1}{\Phi} \right) \quad (17)$$

i

$$\eta = \frac{3}{\Phi^2} \frac{\Phi \operatorname{ctgh} \Phi - 1}{1 + 1/\gamma (\Phi \operatorname{ctgh} \Phi - 1)} \quad (18)$$

Dla $\Phi \rightarrow 0$, $\eta \rightarrow 1$ - przypadek ten odpowiada kinetycznemu obszarowi reagowania; utleniacz reaguje w całej objętości ziarna.

Dla $\Phi \rightarrow \infty$ możliwe są dwa przypadki: 1) $\gamma \rightarrow \infty$, $\eta \rightarrow 3/\Phi$; brak jest dyfuzyjnego hamowania w warstwie przysciennej, i 2) $\gamma \neq \infty$, $\eta \rightarrow 3\gamma/\Phi^2$; występuje skończona szybkość dyfuzji w warstwie przysciennej.

Dla pierwszego przypadku, kiedy $\eta = 3/\Phi$, równanie (5) przedstawić można następująco:

$$K_m^0 = \beta k_t Y_\infty \varrho_g (3S_p/\Phi + S_e) \quad (19)$$

Zwykle $\gamma S_p \gg S_e$ i wówczas równanie (19) w zmiennych wymiarowych przyjmuje postać

$$K_m^0 = \frac{3\beta Y_\infty \varrho_g}{r_0} \left(\frac{k_t S_p D_{ef}}{d_a} \right)^{1/2} \quad (20)$$

Obserwowana (pozorna) energia aktywacji jest dla tego przypadku o połowę mniejsza od rzeczywistej.

Przy warunkach brzegowych Robina, $\eta = 3\gamma/\Phi^2$ i nowa postać równania (19) będzie teraz następująca:

$$K_m^0 = 3\beta k_t S_p Y_s \varrho_g \gamma / \Phi^2 \quad (21)$$

i w zmiennych wymiarowych

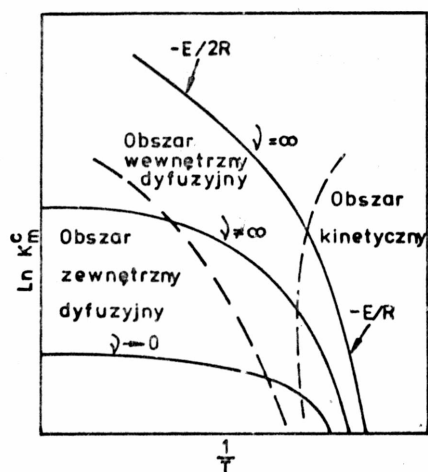
$$K_m^0 = 3\beta Y_s \varrho_g D_{12} \quad (22)$$

Dla tego przypadku pozorna energia aktywacji równa jest zero i $n=1$, a zależność (22) opisuje szybkość reagowania w obszarze, w którym dyfuzja w warstwie przysciennej hamuje proces utleniania paliwa.

Jeżeli więc $\gamma \neq \infty$ to mogą istnieć trzy obszary reagowania:

- 1) I obszar reagowania (kinetyczny) - dla małych wartości Φ (niskich temperatur) - pozorna energia aktywacji E_a i rzeczywista E_t są sobie równe, $\gamma = 1$;
- 2) II obszar reagowania (wewnętrzny, dyfuzyjny) - dla pośrednich wartości Φ - $E_a = E_t/2$ i $n = (n+1)/2$ [60];
- 3) III obszar reagowania (zewnętrzny, dyfuzyjny lub wysokotemperaturowy) - cząstka reaguje tylko na zewnętrznej powierzchni, dyfuzja w warstwie przysciennej jest głównym procesem hamującym szybkość reakcji - $E_a = 0$ i $n = 1$.

Wymienione obszary reagowania przedstawia rysunek 9.



Rys.9. Obszary reagowania paliwa stałego dla różnych wartości liczby Biota γ

W III obszarze reagowania szybkość spalania praktycznie nie zależy od własności paliwa i temperatury utleniacza. Wpływ temperatury objawia się tylko zmianami fizycznych stałych. Jeżeli więc, zewnętrzna dyfuzja hamuje proces reagowania, to nie można wówczas określić z danych doświadczalnych rzeczywistej kinetyki. Można to zrobić jedynie w oparciu o dane otrzymane w pierwszym i drugim obszarze reagowania.

Wartości temperatur, przy których obserwowano przejście z jednego obszaru reagowania do drugiego - na przykładzie utleniania węgla - przedstawiono w tabeli 7.

Tabela 7. Obszary utleniania węgla

Autor	Próba	$\bar{a}_0, \text{ m } 10^{-2}$	p, atm	$T_{\text{I-II}}, \text{ K}$	$T_{\text{II-III}}, \text{ K}$
Tu, Davis, Hottel (1934) [83]	węgiel elektrodowy	2,5	1	-	1173
Predvoditelev i in. (1949) [70]	koks antracytu	1,5	1	773	1173
Wioke (1956) [84]	węgiel elektrodowy	pył	1	773-873	1373
Wallouch, Heintz (1974) [85]	grafit	ziarna	1	893	1013
Duta, Wen (1977) [58]	różne węgle	pył	1	697-849	1107-1379
Kurylko, Essenhig (1977) [81]	preparowany węgiel	1,27	1	823	1273
Heh-Won Chang, Rusnak (1979) [86]	materiał węglowy	płytki i ziarna	1	723-923	923-1023
Froberg, Essenhig (1979) [87]	preparowany węgiel	1,27	1	1073	1173

W tabelach 8 i 9 przedstawiono pozorne i rzeczywiste wartości stałych kinetycznych. Przedstawione w tabeli 8 wartości

Tabela 8. Pozorne staże kinetyczne spalania węgla

Autor	Próba	T, K	P _{O₂} , atn	n	E _a , kJ/mol
Predvoditelev i in. (1949) [70]	węgiel elektro- dowy	1050-1270	0,04	1 ^{*1)}	84
Beer i in. (1964) [88]	węgiel antracy- towy	1500-1760	0,2	1 [*]	80
Field (1969) [72]	koks mło- dego węgla kam.	1300-2000	0,05 0,1	1 [*]	42-130
Mulcahy, Smith (1969) [1]	koks	1400-2200	0,2	1 [*]	80
Mulcahy, Smith (1971) [89]	antracyt, koks wę- gla kam.	1000-2300	0,2	1 [*]	63
Smith (1971) [75]	koks w. kam.	1200-2270	0,2	1 [*]	67
	koks an- tracytowy	1200-2270	0,2	1 [*]	71
Smith (1971) [74]	węgiel antracyt.	1400-2200	0,1 0,2	1 [*]	80
Sergeant, Smith (1973) [76]	koks węgla kam.	800-1700	0,15 0,2	1	113
Moorman i in. (1978) [90]	grafit	1070-1270	0,01 0,1	0,9 1	118
Vilenski, Chzmalian (1978) [78]	14 węgli kam.	720-1270	0,2	1 [*]	84-139
Froberg, Essenhigh (1979) [87]	preparowa- ny węgiel	1073-1173	0,05 0,2	0,083 0,3	96
Heh-Won Chang, Rusnak (1979) [86]	materiały węglowe o różnym stopniu karboniza- cji	720-1020	0,2	1 [*]	42-122
Karcz i in. (1980) [79]	witryt w.kam.	800-1050	0,2	1 [*]	74
	fuzyt w.kam.	750-1050	0,2	1 [*]	56
	witryt antr.	1050-1200	0,2	1 [*]	103
	fuzyt antr.	650- 900	0,2	1 [*]	46
	koks w.kam.	750- 950	0,2	1 [*]	83

1) * - oznacza założony rząd reakcji

Tabela 9. Rzeczywiste stałe kinetyczne spalania węgla

Autor	Próba	T, K	P_{O_2}, atm	m	$E_t, kJ/mol$
Blyholder i in. (1958) [77]	grafit	1075-1575	10^{-6} 10^{-4}	0,5	8-335
Walker i in. (1959) [60]	węgiel, koks	-	-	1	192-240 ¹⁾
Laine i in. (1963) [61]	grafit	850- 950	$5 \cdot 10^{-5}$	1* ²⁾	184
Effron, Hoelscher (1964) [91]	grafit	690- 800	0,21-1	1/2-1	146-168
Field i in. (1967) [71]	koks	950-1600	0,01- 0,21	1	150
Mulcahy, Smith (1969) [1]	grafit	1200-1600	-	0,5	145-250 ³⁾
Lavrov (1971) [3]	węgle	niska temp. 1100-1900	-	-	216-250 ¹⁾ 242
Smith, Tyler (1972) [92]	węgiel antracy- towy	1200-1400	0,1- 0,2	1	166
Gray i in. (1974) [7]	koks węgla kam.	1300-2000	0,05 0,1	0	155
Dutt, Wen (1977) [58]	koks	700- 850	0,21	1*	130
Smith (1978) [93]	węgleporo- wate i nieporo- wate	580-2200	0,21	0-1	126-290
Heh-Won Chang, Rusnak (1979) [86]	materiały węglowe o różnym stopniu karboni- zacji	720- 920	0,2	-	146-180
Froberg, Essenhigh (1979) [87]	preparowa- ny wę- giel	820-1073	0,05 0,2	0	188
Chen, Back (1979) [94]	preparo- wany wę- giel	820- 973	0,039 0,158	1	158

1) - na podstawie przeglądu literaturowego,

2) * założony rząd reakcji

3) $E_t = 145 kJ/mol$ dla katalizowanej reakcji i $250 kJ/mol$ dla czystego grafitu.

energii aktywacji są przeciętnie o połowę mniejsze od rzeczywistych energii podanych w tabeli 9. Wskazuje to na fakt, że w większości przypadków, zapłon i spalanie węgla odbywa się w II obszarze reagowania.

Ten wniosek był również potwierdzony przez pomiar zmian powierzchni wewnętrznej w trakcie spalania. Na przykład Field [72,73] i Smith [1,74-76] stwierdzili na podstawie badań przeprowadzonych na różnych rodzajach węgla, że obserwowana szybkość spalania K_m^0 była mniejsza od maksymalnej, dyfuzyjnej szybkości wyznaczonej wg zależności (22). Otrzymane wartości K_m^0 były większe dla materiałów o większej porowatości, np. węgiel kamienny spalał się od 2 do 10 razy szybciej niż antracyt. Obserwowano również, że zarówno gęstość pozorną pyłu jak i jego średnica zwykle malały w trakcie spalania, a masowa szybkość była proporcjonalna do $1/r_0$ zgodnie z wzorem (20).

Wyznaczone przez różnych autorów rzeczywiste stałe kinetyczne dla koksu i materiałów węglowych znacznie się między sobą różnią (tab.9). Rząd reakcji zmienia się od 0 do 1, a wartości E_t zawarte są w przedziale od 8 do 335 kJ/mol. Szeroki przedział otrzymanych wartości wynika z faktu, że obok wpływu dyfuzji, którą trudno jest eksperymentalnie wyeliminować, istnieje duża liczba niezależnych czynników, które powodują trudności w interpretacji i określeniu k_0 , m i E . Najważniejsze z nich to: zmiana struktury porowatej i reakcyjności z wypaleniem oraz katalityczny wpływ substancji mineralnej. Dodatkowo problem interpretacji stałych komplikuje duża liczba różnych technik badawczych i sposobów opracowania wyników.

Zmiana struktury węgla wpływa na koncentrację centrów aktywnych $[C_t]$ i ich dostępność. Nieznajomość $[C_t]$ i η utrudnia przede wszystkim prawidłową interpretację wyznaczonych współczynników przedeksponencjalnych. Z tych powodów nie przedstawiono w obu tabelach wartości k_0 . Wartości energii aktywacji jest łatwiej porównywać pod warunkiem, że badania prowadzone były w wąskim zakresie wypalenia ziarna.

Związek między temperaturą a rzeczywistą kinetyką, jaki wynika z tabeli 9, jest zgodny z tym co ostatnio zaproponował Laurendeau [12], a mianowicie:

$m = 0$, $T \leq 900 \text{ K}$, $E_t \approx 290-340 \text{ kJ/mol}$,

$m = 0,5$, $900 \leq T \leq 1500 \text{ K}$, $E_t \approx 125-210 \text{ kJ/mol}$,

$m = 1$, $T \geq 1500 \text{ K}$, $E_t \approx 75-85 \text{ kJ/mol}$.

Przedstawiony schemat oznacza, że desorpcja jest procesem ograniczającym szybkość reakcji w niskich temperaturach, chemisorpcja w wysokich, a migracja powierzchniowa centrów aktywnych w pośrednich temperaturach.

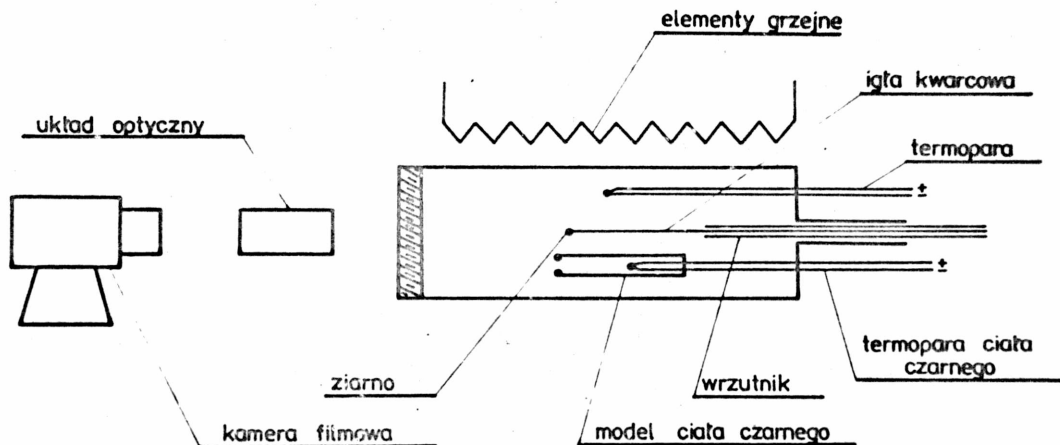
Obecnie podejmowane są dalsze próby związania E , k_0 i m z takimi własnościami paliwa i utleniacza jak budowa krystaliczna węgla, stopień uwęglenia, skład petrograficzny, rodzaj utleniacza, stopień wypalenia i rodzaj substancji mineralnej. Głównym celem tych prac jest określenie stopnia w jakim E , k_0 i m nie zależą od typu węgla oraz jaki jest faktyczny mechanizm utleniania węgla.

IV. APARATURA I METODYKA BADAŃ

1. Stanowisko badawcze

Stanowisko badawcze szczegółowo zostało opisane w pracach Zembrzuskiego i Karoza [6,95] .

Aparatura badawcza przedstawiona jest schematycznie na rysunku 10.



Rys. 10. Schemat aparatury badawczej

Ziarno węglowe spala się w przestrzeni utworzonej we wnętrzu rury ceramicznej o średnicy 40 mm i długości 800 mm. Rura umieszczona jest w elektrycznym piecu oporowym o maksymalnej mocy 5 kW i maksymalnej temperaturze wnętrza 1573 K. Jako elementy grzewcze zastosowano pręty silitowe zasilane przez autotransformator. Ziarno węglowe przytwierdzone jest cementem do igły kwarcowej umocowanej w osi tłoka, mogącego przesuwąć się w cylindrycznej prowadnicy. Przebieg procesu rejestrowany jest kamerą oscylograficzną "Meopta" z ciągłym przesuwem taśmy filmowej. Kamera ze względu na swą bezwładność mechaniczną uruchamiana jest włącznikiem z pewnym wyprzedzeniem w stosunku do momentu wprowadzenia ziarna do komory spalania. Moment wprowadzenia ziarna do komory zaznaczony jest na taśmie błyskiem lampy kondensatorowej włączanej stykami zwierzanymi przez tłok. Wewnątrz komory umieszczony jest termoelement Pt-PtRh.

W celu usunięcia gazów spalinowych, wewnątrz pieca jest po każdym spalaniu przedmuchiwane sprężonym powietrzem.

2. Przygotowanie prób węglowych

Z wielu przebadanych węgli [96] do analizy wybrano: antracyt (typ 42), węgiel gazowo-płomienny (typ 34) i węgiel płomienny (typ 31.1). Wyniki analizy elementarnej i technicznej badanych węgli przedstawiono w tabeli 10 łącznie z charakterystyką karbonizatu węgla płomiennego, który użyto do badań jako materiał porównawczy. Antracyt wybrano z uwagi na jego stały skład i wysoki stopień uwęglenia. Pozostałe dwa węgle należą do węgli koksujących i energetycznych.

Wszystkie badania wykonano na podstawowym składniku petrograficznym - witrycie. Chodziło tu o możliwość prowadzenia badań na materiale bardziej jednorodnym pod względem morfologicznym niż węgiel wyjściowy. Dla wyróżnienia odrębności w kinetycznych charakterystykach składników petrograficznych zawartych w węglu danego typu, dodatkowo badano fuzyt.

Spalano ziarna węglowe w zakresie średnic 90-1500 μm . Rozdrobniony pył węglowy poddawano wstępnej analizie sitowej. Przed właściwym pomiarem wykonano mikroskopową selekcję ziaren tak, aby zachowane było podobieństwo kształtu geometrycznego. Wybierano ziarna o kształcie zbliżonym do sześciangu. Średnicę zastępczą ziarna d_0 określano mierząc mikroskopowo trzy wymiary geometryczne: a, b i c w kierunkach prostopadłych i obliczając

$$d_0 = (a \cdot b \cdot c)^{1/3}.$$

3. Metodyka badań

Pomiar czasu spalania i zmiany średnicy ziarna

Tłok wraz z igłą i przytwierdzonym do niej ziarnem jest wsunięty do komory spalania. Rozpoczyna się rejestracja procesu przy pomocy kamery z ciągłym przesuwem taśmy filmowej. Szybkość przesuwu taśmy jest dobrana stosownie do czasu trwania spalania i wynosi: 5, 10, 20, 25 i 50 mm/s. Zastosowany układ optyczny pozwala uzyskać na taśmie powiększony obraz ziarna.

Tabela 10. Charakterystyka chemiczna badanych węgli ¹⁾

Typ węgla	Oznacze- nie	Analiza techniczna					Analiza elementarna		
		A ^d	V ^{daf}	W ^a	d _a ^{daf}	ε	C ^{daf}	H ^{daf}	(S+N+O) ^{daf}
		%	%	%	g/cm ³	%	%	%	%
Antracyt (typ 42)	witryt	4,49	5,95	4,47	1,377	6,86	93,32	2,94	3,74
	Fuzyt	16,32	12,59	16,24	0,684	54,29	83,46	2,86	13,64
Gazowo- płomienny (typ 34)	witryt	1,33	32,56	2,9	1,28	3,43	84,01	5,01	10,98
	Fuzyt	6,01	23,96	1,87	0,534	61,1	86,63	4,03	9,34
Płomienny witryt (typ 31.1)		2,14	39,75	17,17	1,251	7,89	73,26	4,61	12,13
Karbonizat A		7,1	13,1	3,5	0,914	39,8	83,7	2,6	13,7

1) Wszystkie prace związane z wyodrębnieniem odmian petrograficznych, analizą techniczną i elementarną oraz oznaczeniem gęstości wykonane zostały w Instytucie Chemii i Technologii Nafty i Węgla Politechniki Wrocławskiej przez zespół prof. dr hab. inż. St. Jasieńko.

W jednej temperaturze pieca wykonano przeciętnie 200 pomiarów. Temperatura pieca zmieniała się od 723 do 1523 K, co 100 K.

Pomiar temperatury spalania

Temperatura spalania wyznaczana jest metodą fotopirometryczną, która opiera się na zależności między temperaturą promieniującego ciała a stopniem zaczernienia taśmy filmowej [97]. Istota metody polega na porównaniu natężenia promieniowania monochromatycznego palącego się ziarna z promieniowaniem ciała doskonale czarnego. Jako model ciała doskonale czarnego w komorze pieca umieszczono cylinder o dużym stosunku długości do średnicy. Wewnątrz cylindra umieszczona jest spoina Pt-PtRh.

Dla określenia rzeczywistej temperatury powierzchni ziarna konieczna jest znajomość współczynnika emisji promieniowania monochromatycznego ziarna węglowego. Podczas wyznaczania emisji koksu przez komorę pieca przepływa z małą szybkością azot przy nadciśnieniu kilku milibarów. W badaniach stosowano azot techniczny, który przed wprowadzeniem do komory był poddawany zabiegom oczyszczającym z domieszek O_2 , CO_2 i H_2O .

Ziarno węglowe podczas spalania i nagrzewania w azocie rejestrowane jest fotograficzną kamerą zdjęciową "Pentaflex 10" przy przesuwie 24 klatki na sekundę. Na kadrze rejestrowany jest obraz ziarna i otwór ciała czarnego. Zdjęcia wykonano stosując odpowiedni dla danej temperatury pieca zestaw filtrów szarych. We wszystkich badaniach fotopirometrycznych, każda taśma fotograficzna wzorcowana jest promieniowaniem ciała czarnego. Natężenie promieniowania ziarna i ciała czarnego mierzone jest przy użyciu mikrofotometru "Zeiss" w zakresie 1000 działek. Ogółem na oznaczenie temperatury ziarna o danej średnicy przeprowadzono 20 spalań.

Wyznaczenie warunków krytycznych zapłonu

Pojedyncze ziarno węglowe przyklepione do igły kwarcowej wprowadzone jest do pieca; równocześnie obserwuje się zapłon ziarna przez wziernik. Przy braku zapłonu ziarno jest wyjmowane i ponownie wkłada się nowe, po podwyższeniu temperatury pieca.

Eksperyment jest powtarzany aż do momentu pojawienia się zapłonu. Minimalna temperatura pieca, przy której nastąpił zapłon, uznana jest za krytyczną temperaturę zapłonu. Zmiana temperatury pieca odbywała się co 10 K. Dla wyznaczenia krytycznej temperatury ziarna o jednej średnicy wykonano przeciętnie 100 spalań.

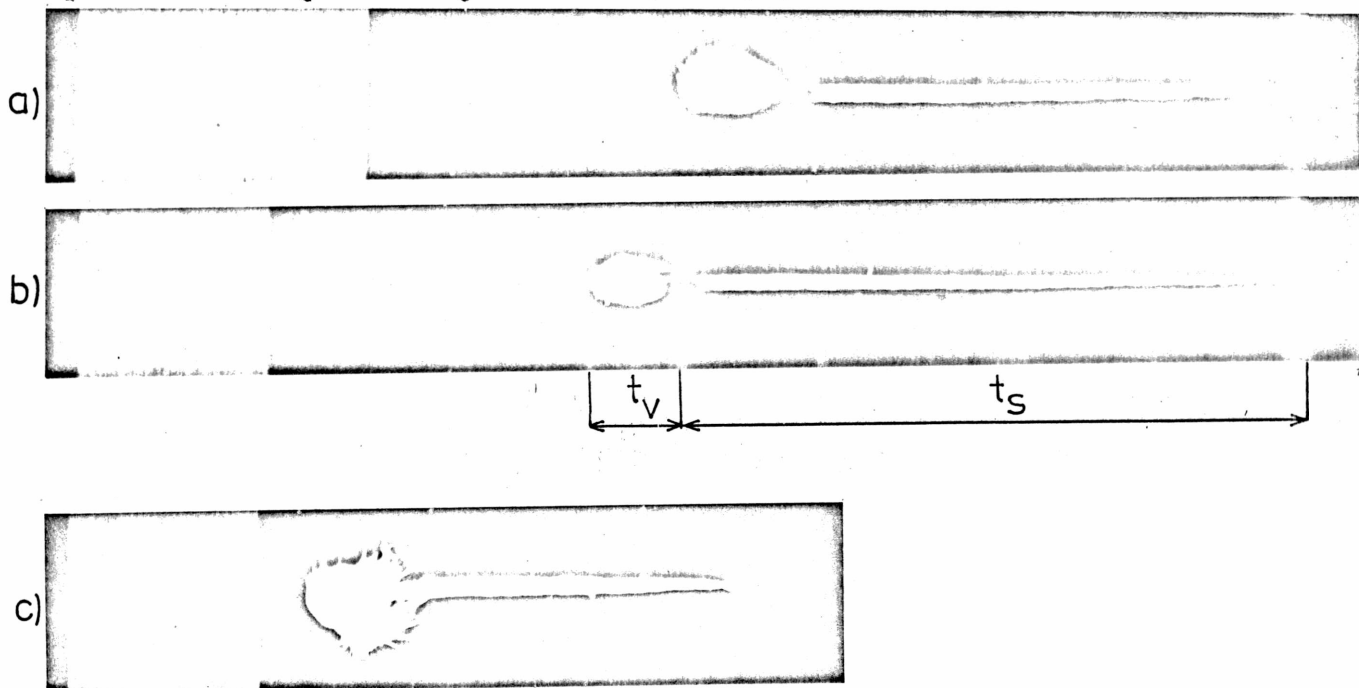
V. ZAPŁON

1. Rezultaty badań doświadczalnych

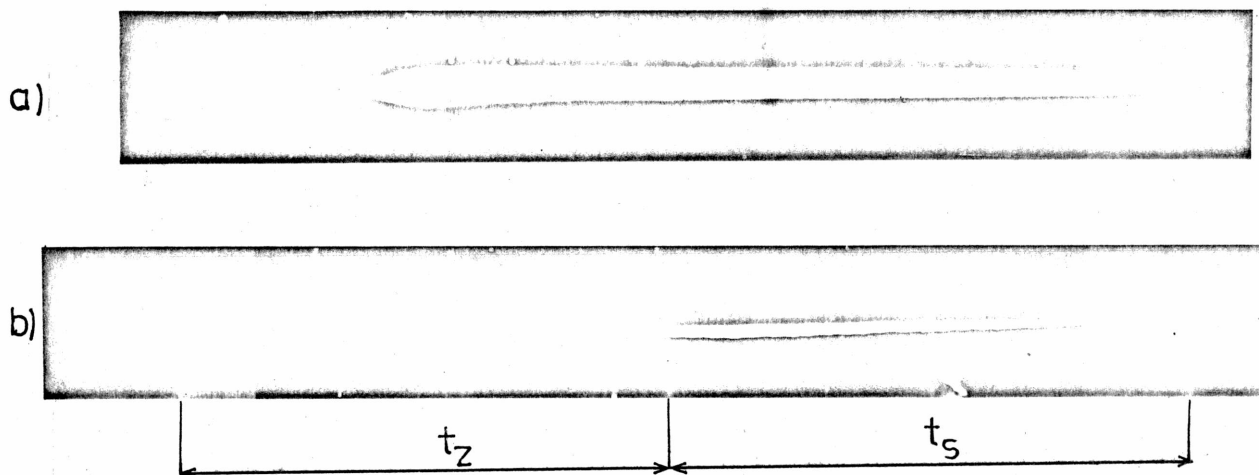
Bezpośrednia obserwacja ziaren węglowych spalających się w komorze pieca, doprowadziła do wniosku, że spalanie węgla może odbywać się wg dwóch sposobów. Wg pierwszego sposobu (I sposób) spalanie ziaren węglowych rozpoczynało się zapłonem i spalaniem części lotnych, które tworzyły wokół ziarna sferyczny, dyfuzyjny płomień. Po skończonym spalaniu części lotnych, rozpoczynało się spalanie koksu. Czas spalania części lotnych zwykle nie przekraczał 20 % całkowitego czasu spalania pyłu węglowego.

Spalanie węgla wg drugiego sposobu (II sposób) charakteryzowało się brakiem dyfuzyjnego frontu spalania części lotnych - spalał się wyłącznie koks.

Dwa sposoby spalania zilustrowane są na fotografiach przedstawionych na rysunkach 11 i 12.



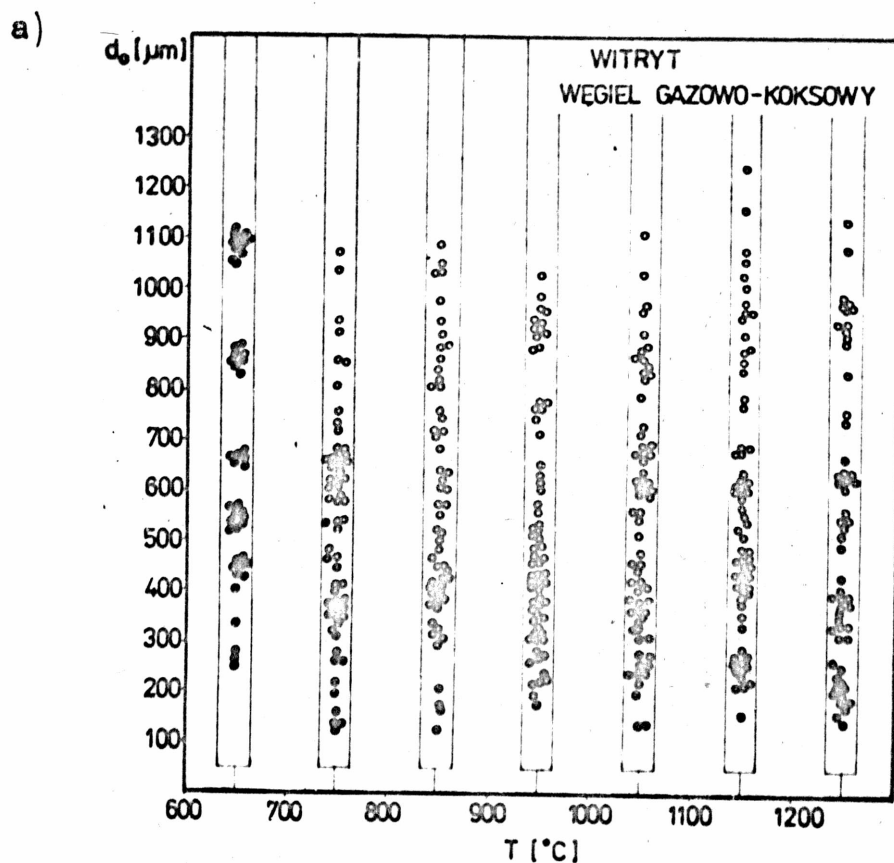
Rys. 11. Przykłady ilustrujące spalanie ziaren węglowych ze spalaniem części lotnych i pozostałości koksowej: a) $d_0 = 320 \mu\text{m}$, $T_\infty = 1223 \text{ K}$, b) $d_0 = 225 \mu\text{m}$, $T_\infty = 1323 \text{ K}$, c) $d_0 = 310 \mu\text{m}$, $T_\infty = 1323 \text{ K}$.



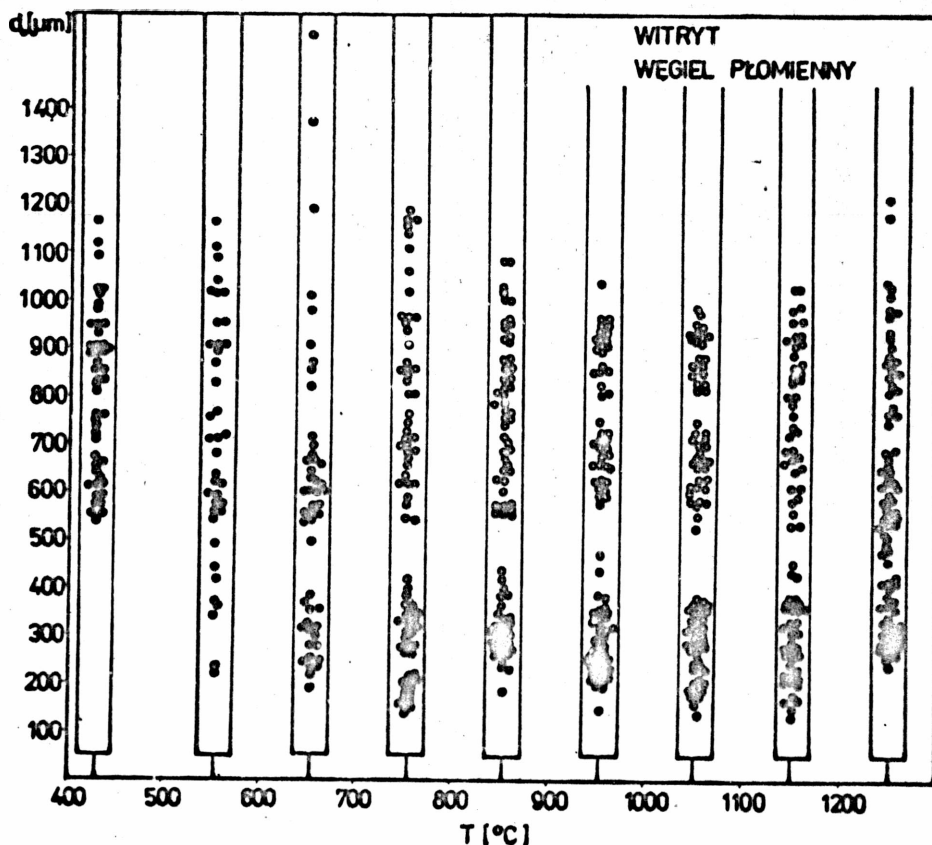
Rys. 12. Przykłady ilustrujące spalanie ziaren węglowych ze spalaniem pozostałości koksowej:

a) $d_0 = 650 \mu\text{m}$, $T_\infty = 823 \text{ K}$, b) $d_0 = 210 \mu\text{m}$, $T_\infty = 1223 \text{ K}$.

Na fotografiach zaznaczono charakterystyczne czasy spalania. Rezultaty badań doświadczalnych przedstawiono na rysunku 13.



b)

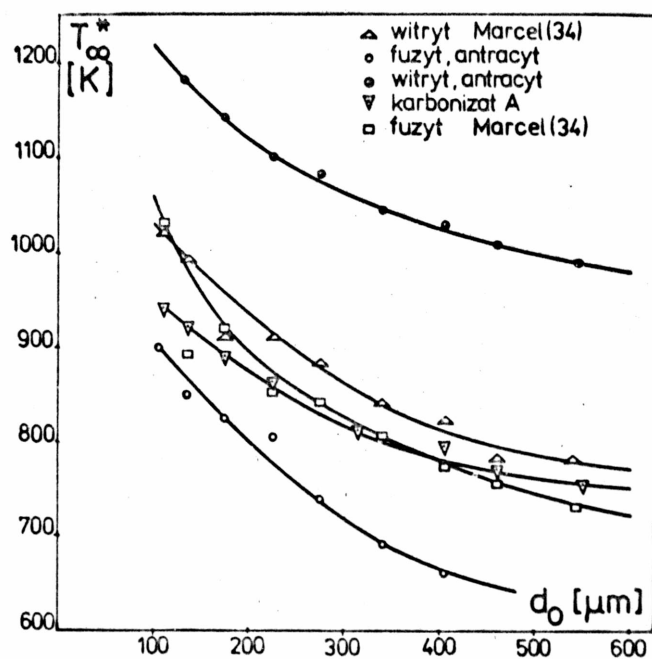


Rys. 13. Hetero- i homogeniczny zapłon ziaren węglowych
o - zapłon homogeniczny, • - zapłon heterogeniczny.

Dla badanych węgla istnieje wyraźna granica rozdzielająca ziarna zapalające się hetero- i homogenicznie. Granica rozdzielenia obniża się hiperbolicznie ze wzrostem temperatury otoczenia T_{∞} , osiągając stałą wartość w zakresie od 100 do 200 μm (w zależności od typu węgla) w wysokich temperaturach. Oznacza to, że ziarna mniejsze od 100 μm spalają się wyłącznie na powierzchni fazy stałej. Natomiast w niskich temperaturach, podobnie jak to obserwował Thomas i in. [98], taki charakter spalania rejestrowano nawet dla 1000 μm ziaren.

W innym eksperymencie, opisanym w rozdziale IV, wyznaczano najniższą temperaturę otoczenia T_{∞}^* , przy której w ogóle nie obserwowano zapłonu. Tak wyznaczoną temperaturę definiowano jako krytyczną temperaturę zapłonu T_{∞}^* .

Doświadczalną zależność krytycznej temperatury zapłonu od średnicy ziarna dla badanych węgli, przedstawiono na rysunku 14.



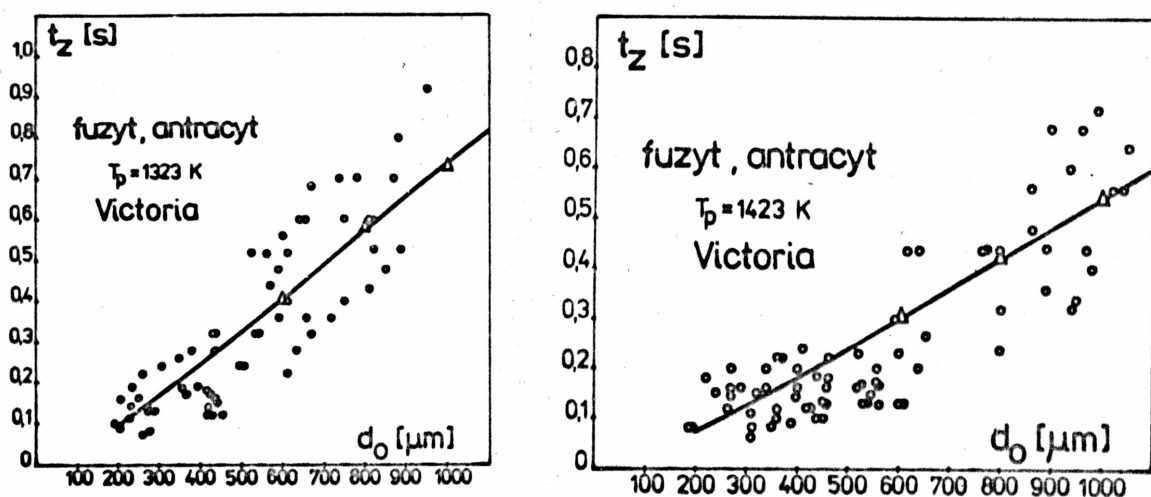
Rys. 14. Zależność krytycznej temperatury zapłonu od średnicy ziarna

Zgodnie z teorią zapłonu paliwa stałego [99], krytyczna temperatura zapłonu rośnie ze zmniejszaniem się wymiaru ziarna.

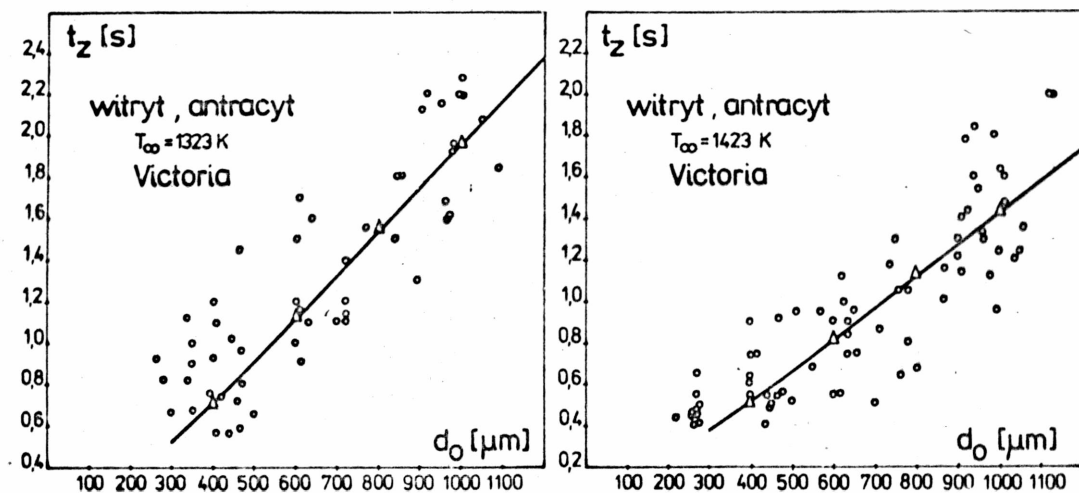
Jeżeli temperatura pieca T_{∞} jest wyższa od temperatury krytycznej zapłonu T_{∞}^* , to po czasie zwłoki t_z nastąpi zapłon paliwa.

Doświadczalnie czas indukcji zapłonu mierzono przez fotograficzną rejestrację procesu. Zmierzone w ten sposób czasy zapłonu dla fuzytu i witytu węgla typu 42, przedstawiono na rysunku 15 i 16.

Czasy zapłonu fuzytu są przeciętnie trzy razy krótsze od czasów zapłonu ziaren witytu. Fuzyty mają również niższe od witytów wartości temperatur krytycznych (rys. 14). Oba fakty wskazują na to, że w niskotemperaturowym obszarze reagowania najbardziej aktywnym chemicznie składnikiem petrograficznym węgla jest fuzyt, pomimo tego, że posiada mało części lotnych i wodoru.



Rys. 15. Czasy zapłonu t_z fuzytu węgla typu 42 w zależności od średnicy ziarna w różnych temperaturach otoczenia



Rys. 16. Czasy zapłonu t_z witrytu węgla typu 42 w zależności od średnicy ziarna w różnych temperaturach otoczenia

O wysokiej reaktywności fuzytów decyduje ich duża porowatość.

2. Warunki krytyczne zapłonu fazy stałej

W niskich temperaturach pieca cząstka węglowa utlenia się powoli i jej temperatura niewiele różni się od temperatury otoczenia. W miarę jednak jak temperatura utleniacza rośnie, reakcja postępuje szybciej, tak że poczynając od pewnej temperatury następuje skokowe przejście ze stanu powolnego utleniania do stanu spalania. Graniczną wartość temperatury otoczenia T_{∞} , powyżej której następuje nagle zmiana stanu reagowania, nazywa się krytyczną temperaturą zapłonu T_{∞}^* . Analogicznie definiuje się temperaturę krytyczną gaśnięcia $T_{\infty*}$, określającą skokowe przejście od spalania do zgaśnięcia.

Według teorii Semenova [2,69,99] wartość temperatury krytycznej zapłonu lub gaśnięcia T_{∞}^* wyznacza się z dwóch warunków:

a) Równowagi termicznej między ziarnem a otoczeniem

$$\frac{12}{32} \frac{273Q \varphi \rho_2}{T_{\infty}} \frac{Y_{\infty}}{\exp(E/R_g T_s)/k_0 + d_0/2D} =$$

$$= \frac{2 \lambda_2}{d_0} (T_s - T_{\infty}) + \varepsilon \sigma (T_s^4 - T_{\infty}^4) \quad (21)$$

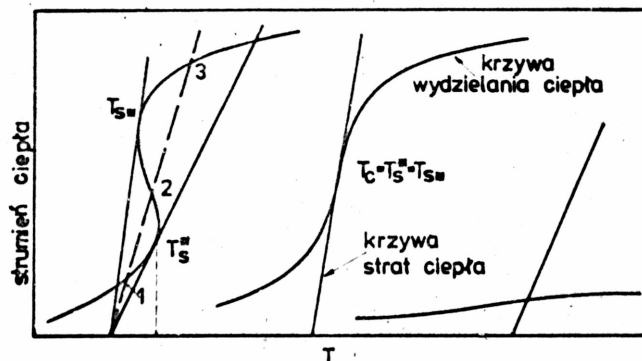
b) Równości pochodnych obu stron powyższego równania względem temperatury ziarna T_s

$$\frac{12}{32} \frac{273Q \varphi \rho_2 \exp(E/R_g T_s)}{T_{\infty} k_0 R_g T_s^2} \frac{Y_{\infty}}{[\exp(E/R_g T_s)/k_0 + d_0/2D]^2} =$$

$$= \frac{2 \lambda_2}{d_0} + 4 \varepsilon \sigma T_s^3.$$

Równowaga termiczna między ziarnem a otoczeniem może być przedstawiona graficznie. Przykładowo zależność tą przedstawia wykres na rysunku 17. Na rysunku 17 dwie krzywe obrazują: strumień energii cieplnej powstający w rezultacie reakcji chemicznej i strumień energii odprowadzony do otoczenia. Krytyczne warunki zapłonu (gaśnięcia) wystąpią wówczas, kiedy prosta

przedstawiająca wymianę energii z otoczeniem będzie styczna do krzywej generacji energii. W przedziale $(T_{\infty}^*, T_{\infty*})$ istnieją trzy rozwiązania stacjonarne, z których środkowe jest niestabilne. Dolne rozwiązanie stacjonarne odpowiada obszarowi kinetycznemu, a górne-dyfuzyjnemu.



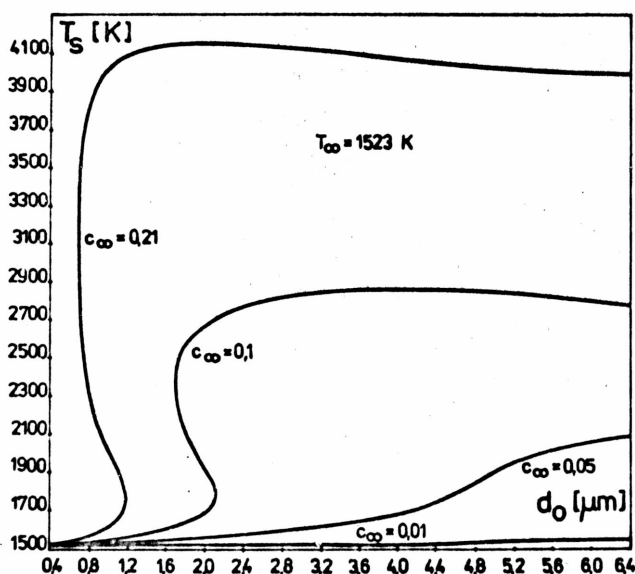
Rys. 17. Graficzna interpretacja równowagi termicznej reakcji gaz - paliwo stałe

Dla określonego zbioru parametrów fizykochemicznych (średnica ziarna, stałe kinetyczne, własności gazowego otoczenia) może być $T_c = T_{\infty}^* = T_{\infty*}$ (rys. 17b) lub brak warunków krytycznych (rys. 17c). Dla pierwszego i drugiego przypadku możliwe jest tylko jedno rozwiązanie stacjonarne. Dla pierwszego - istnieje dolne lub górne, a dla drugiego - tylko dolne. Zgodnie z pracami [100, 101] dla $R_g T_{\infty}/E > 0,25$ nie istnieją już warunki krytyczne zapłonu w sensie podanym na rysunku 17c.

Warunki krytyczne zapłonu mogą być również interpretowane w inny sposób [102]. Jeżeli przedstawić na rysunku rozwiązania stacjonarne równania bilansu energii (21), to otrzymamy w rezultacie charakterystyczną krzywą S. Przykład rodziny takich krzywych, otrzymanych przez rozwiązanie równania (21) przy różnych wartościach średnicy ziarna i koncentracji tlenu, przedstawiono na rysunku 18.

Chudiaev [103] wykazał, że warunki krytyczne zapłonu (gaśnięcia) są zdeterminowane przez punkty bifurkacji równania bilansu (21).

W punktach tych następuje rozgałęzienie pojedynczego rozwiązania ze zmniejszaniem się (w tym wypadku) średnicy ziarna d_0 lub brak jest rozwiązania, kiedy d_0 przekroczy wartość krytyczną, co interpretuje się jako warunek krytyczny zapłonu.

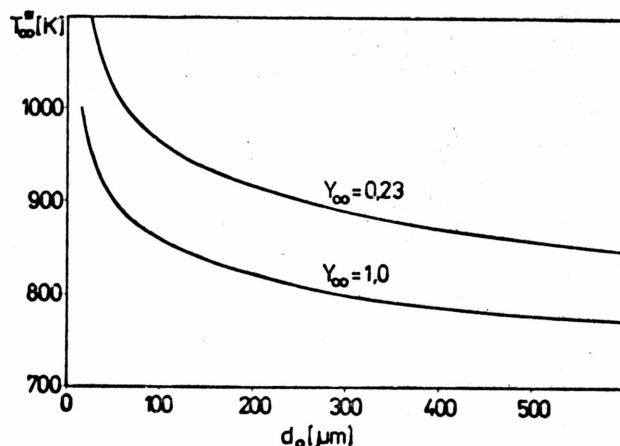


Rys. 18. Zależność temperatury ziarna od koncentracji utleniacza

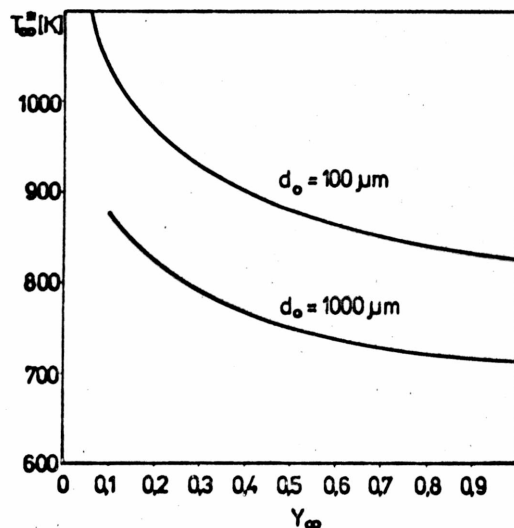
Układ równań (21) i (22) pozwala jednoznacznie określić związek między temperaturą krytyczną zapłonu T_{∞}^* a średnicą ziarna, koncentracją tlenu i stałymi kinetycznymi. Układ równań (21) i (22) rozwiązywano numerycznie metodą kolejnych przybliżeń (UZUPEŁNIENIE A).

Na rysunku 19 i 20 przedstawiono określoną w ten sposób zależność średnicy ziarna i koncentracji tlenu od temperatury krytycznej zapłonu.

Uzyskany na rysunku 19 charakter zależności jest identyczny jak na rysunku 14. Koncentracja tlenu Y_{∞} ma identyczny wpływ na temperaturę krytyczną zapłonu jak średnica ziarna. Jeżeli koncentracja tlenu lub średnica ziarna maleją, to temperatura zapłonu rośnie do momentu, kiedy znikną warunki krytyczne zapłonu w sensie przedstawionym na rysunku 17b.



Rys. 19. Zależność krytycznej temperatury zapłonu od średnicy ziarna



Rys. 20. Zależność krytycznej temperatury zapłonu od koncentracji tlenu

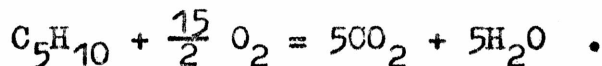
3. Warunki zapłonu części lotnych

Model zapłonu

Celem analizy numerycznej jest określenie warunków krytycznych zapłonu części lotnych. Rozważany model zapłonu części lotnych podobny jest do stacjonarnego modelu zapłonu kropli paliwa [104].

Zastosowanie modelu ograniczone jest następującymi założeniami:

- a) w układzie obowiązuje symetria kulista,
- b) spalanie ma charakter ustalony,
- c) odgazowanie węgla odbywa się w całej objętości ziarna; reakcja pirolizy jest endotermiczna i jej szybkość opisuje zależność Arrheniusa,
- d) części lotne spalają się wg sumarycznej reakcji [105]



Równania zachowania z warunkami brzegowymi dla reagującej mieszaniny gazowej w otoczeniu ziarna są następujące:

równania ciągłości dla składników -

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \rho_2 D_o \frac{dY_o}{dr} \right) - \rho_2 v(r) \frac{dY_o}{dr} - \gamma_o M_o \dot{w} = 0, \quad (21)$$

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \rho_2 D_f \frac{dY_f}{dr} \right) - \rho_2 v(r) \frac{dY_f}{dr} - \gamma_f M_f \dot{w} = 0, \quad (22)$$

$r \in (r_o, \infty)$,

równanie energii -

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \lambda_2 \frac{dT}{dr} \right) - c_{p2} \rho_2 v(r) \frac{dT}{dr} + \gamma_f M_f \dot{w} q_o = 0, \quad (23)$$

warunki brzegowe na powierzchni ($r = r_o$)

$$\lambda_2 \frac{dT}{dr} = \rho_2 v(r_o) q_v, \quad (24)$$

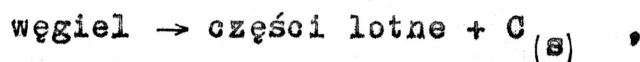
$$\rho_2 D_o \frac{dY_o}{dr} = \rho_2 v(r_o) Y_{o,s}, \quad (25)$$

$$\rho_2 D_f \frac{dY_f}{dr} = \rho_2 v(r_o) Y_{f,s} - \rho_2 v(r_o),$$

warunki brzegowe w nieskończoności ($r \rightarrow \infty$)

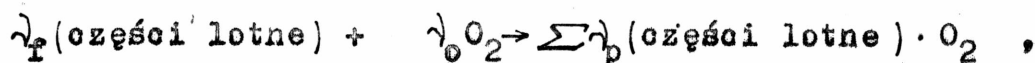
$$T = T_\infty, \quad Y_f = 0, \quad Y_o = Y_{o,\infty}. \quad (27)$$

Powyższe równania uzupełniają zależności opisujące kinetykę rozkładu termicznego [36]



$$\frac{dV}{dt} = (V_{\infty} - V)k_{o,v} \exp(-E_v/R_g T) \quad (28)$$

i kinetykę spalania części lotnych [14]



$$\frac{dV}{dt} = \dot{w} = -T_p^{1/3} \rho_2^{3/2} (Y_f/M_f)^{1/2} (Y_o/M_o) k_{o,g} \exp(-E_g/R_g T) . \quad (29)$$

Zależność (28) po scałkowaniu może być zapisana inaczej

$$\rho_2 V(r_o) = \frac{1}{3} r_o \frac{dV}{da} k_{o,v} \exp(-E_v/R_g T) , \quad (30)$$

gdzie $V_{\infty} = V^{daf}$ oznacza ilość części lotnych zawartych w węglu i oznaczonych w warunkach standardowych.

Układ równań (21-23) z warunkami (24-27) rozwiązywano w sposób uproszczony zakładając, że współczynniki dyfuzji składników są jednakowe, i że liczba Lewisa równa jest jedności.

Wprowadzając nową współrzędną x ,

$$x = 1 - e^{-M/r} \quad (31)$$

układ równań (21-23) z warunkami (24-27), zgodnie z metodą Shvaba-Zeldowicza [104], sprowadza się do jednego równania

$$\frac{d^2 T}{dx^2} = \tau \frac{\rho_2^{1/2} Y_o \exp(-E_g/R_g T)}{T^{1,25} [\ln(1-x)]^4 (1-x)^2} \quad (32)$$

z warunkami brzegowymi

$$T = T_{\infty} , \quad x = 0 \quad (33)$$

i

$$T = T_s , \quad \frac{dT}{dx} = Q \exp(M/r_o) / c_{p2} , \quad x = x_s . \quad (34)$$

W powyższych zależnościach

$$M = r_0^2 v(r_0) / D \quad (35)$$

i

$$\mathcal{D} = 273^{2,25} \varrho_2^{1,5} M^2 (\gamma_{fM_f})^{0,5} q_0 k_{0,g} / \lambda_{2M_0} \quad (36)$$

Udziały masowe części lotnych i utleniacza uzależnione są od temperatury w sposób następujący:

$$Y_0 = (T_f - T) c_{p2} \beta / q_0 + Y_{0,\infty} (1 - x) \quad (37)$$

$$Y_f = (T_f - T) c_{p2} / q_0 + x \quad (38)$$

gdzie $T_f = T_\infty - \beta_a x \quad (39)$

$$\beta_a = T_\infty - Q_v / c_{p2} - T_s \quad (40)$$

i

$$\beta = \gamma_{0M_0} / \gamma_{fM_f} \quad (41)$$

Rezultaty obliczeń

Równanie (32) z warunkami (33) i (34) całkowano numerycznie od punktu $x=x_s$ do $x=0$ metodą "strzału" [106]. Jeżeli dla przyjętej wartości T_s i średnicy d_0 warunek $T[0] = T_\infty$ nie był spełniony, to korygowano wartość $\mathcal{D}$ wg schematu

$$\mathcal{D}^{n+1} = \mathcal{D}^n + k(T[0] - T_\infty) \quad ,$$

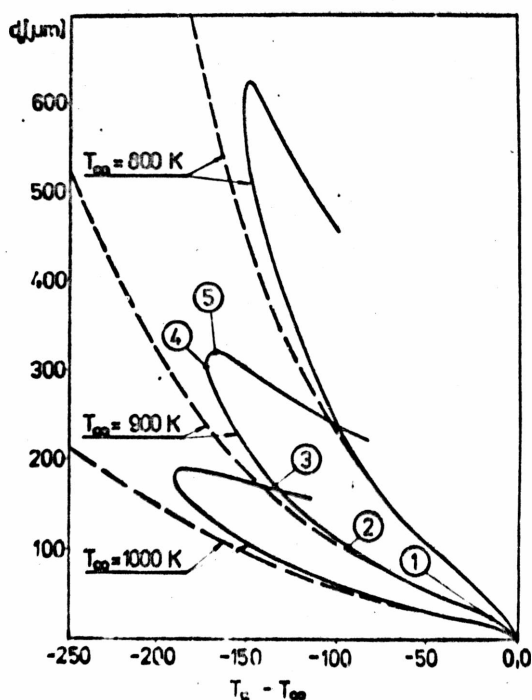
aż różnica $T[0] - T_\infty$ była mniejsza od 0,01 K.

Wartości stałych fizykochemicznych użyte w obliczeniach przedstawiono w UZUPEŁNIENIU B.

W rezultacie obliczeń wyznaczono zależność $T_s = f(d_0)$, która na wykresie we współrzędnych (T_s, d_0) przedstawia charakterystyczną krzywą S. Rysunek 21 przedstawia obliczoną w ten sposób zależność temperatury powierzchni ziarna T_s od

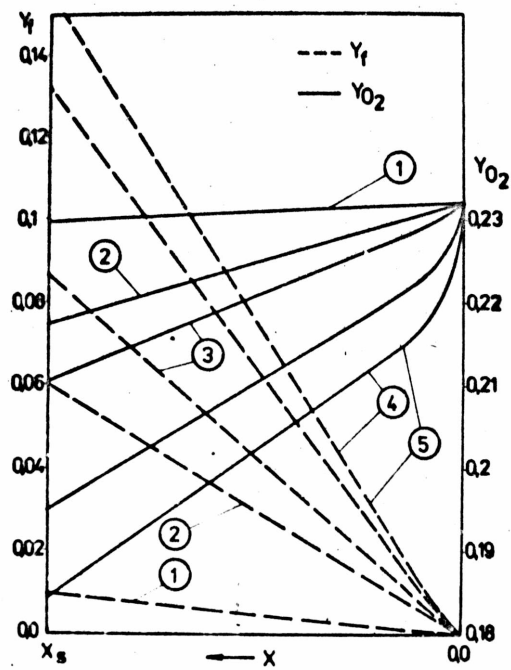
średnicy d_o dla $T_\infty = 800, 900$ i 1000 K. Na rysunku 21 zaznaczono jedynie dolne gałęzie krzywej S. Liniami przerywanymi zaznaczono $T_s = f(d_o)$ bez reakcji utleniania części lotnych. Wówczas prawa strona równania (32) równa jest zero i zależność temperatury ziarna od średnicy - w zmienionych wymiarowych - opisuje wzór

$$d_o = 2 \left\{ \frac{3 \rho_2^D}{d_a d_a f_V d_a f_{k_{o,v}} \exp(-E_V/R_g T)} \ln[(T_s - T_\infty) c_{p2}/Q_V + 1] \right\}. \quad (42)$$

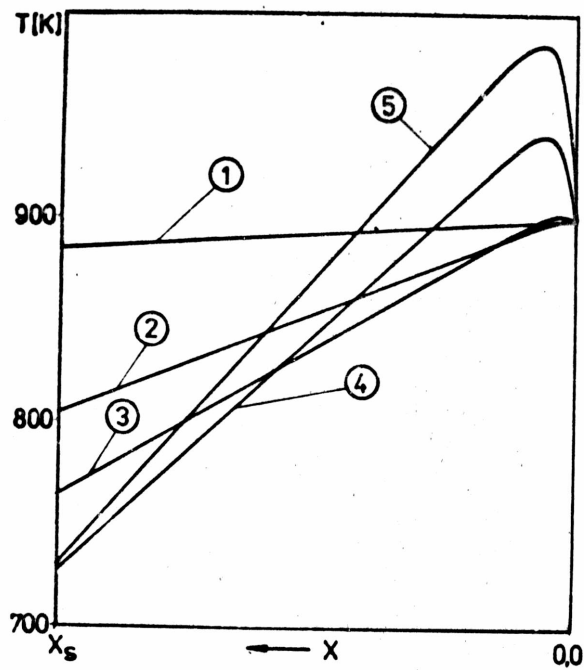


Rys. 21. Zależność temperatury ziarna od jego średnicy

W rezultacie dolna gałąź krzywej S składa się z odcinka, w którym kinetyka spalania części lotnych jest do pominięcia i odcinka z powolnie przebiegającą reakcją utleniania. Schematy profilów temperatury i koncentracji składników w różnych punktach na dolnej gałęzi krzywej S przedstawiono na rysunkach 22 i 23.



Rys. 22. Profile udziałów masowych utleniacza Y_{O_2} i paliwa Y_f w otoczeniu ziarna



Rys. 23. Profile temperatur w otoczeniu ziarna.

W miarę posuwania się wzdłuż dolnej gałęzi krzywej S, w kierunku rosnącej średnicy ziarna, rośnie szybkość reakcji utleniania części lotnych. Układ zmienia się z układu, w którym ciepło dopływa tylko na reakcję pirolizy, do układu w którym ciepło powstające w reakcji utleniania części lotnych odpływa do otoczenia. Od momentu kiedy temperatura w otoczeniu ziarna równa jest temperaturze utleniacza, w układzie pojawia się wyraźnie zaznaczona strefa reakcji utleniania części lotnych. W strefie reakcji szybkość utleniania eksponencjalnie zależy od temperatury. Stąd niewielkie obniżenie temperatury przez odsunięcie się od strefy reakcji będzie powodowało gwałtownie spowolnienie reakcji. W efekcie w otoczeniu ziarna można wyróżnić dwa obszary: 1) obszar, w którym transport paliwa odbywa się tylko przez dyfuzję i konwekcję, i zgodnie z równaniem (32) temperatura w otoczeniu ziarna będzie zmieniała się liniowo względem współrzędnej x , i 2) obszar strefy reakcji.

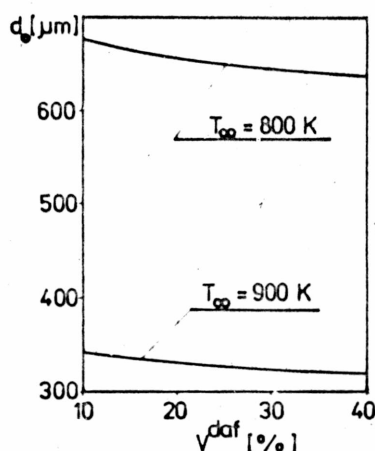
Na dolnym odcinku krzywej S maksymalna wartość temperatury w strefie reakcji niewiele przekracza temperaturę utleniacza. Temperatura powierzchni ziarna po osiągnięciu minimum w punkcie 4 rośnie, aż osiągnie wartość T_s^* (punkt 5). Punkt T_s^* przyjmowany był jako kryterium zapłonu części lotnych dlatego, że jeśli średnica ziarna przekraczała wartość krytyczną d_o^* , to temperatura cząstki zmieniała się skokowo przyjmując wyższą wartość na górnej gałęzi krzywej S.

Współrzędne punktów krytycznych zapłonu części lotnych mogą być określone za pomocą znanych metod [102, 103], lecz w tym wypadku można je określić prościej. Ponieważ krzywa $d_o = f(T_s)$ przy $T_\infty = \text{const}$ osiąga w (T_s^*, d_o^*) maksimum, to można wyznaczyć ten punkt metodą badania znaku różnicy między dwoma kolejnymi wartościami d_o^i . Punkt maksimum był szukany dotąd, aż różnica między dwoma kolejnymi wartościami była mniejsza od $0,01 \mu\text{m}$.

Wyznaczone w ten sposób wartości temperatur krytycznych T_∞^* dla ziaren o różnych średnicach przedstawiono na rysunku 25 w następnym punkcie pracy. Zależność T_∞^* od d_o przedstawiono na rysunku 25 we współrzędnych prostujących $(\lg d_o, 1/T_\infty^*)$.

W układzie współrzędnych (d_0 , T_∞^*) zależność temperatury krytycznej od średnicy ziarna, podobnie jak dla zapłonu heterogenicznego, obniża się hiperbolicznie ze zwiększaniem się średnicy ziarna.

Wpływ ilości części lotnych zawartych w węglu V^{daf} na wartość średnicy krytycznej ziarna przedstawiono na rysunku 24.



Rys.24. Wpływ ilości części lotnych na wartość średnicy krytycznej

4. Określenie kryterium na występowanie zapłonu hetero- i homogenicznego

Wprowadzenie

Podczas nagrzewania ziaren węglowych w rezultacie procesu pirolizy z węgla wydzielają się lotne produkty będące mieszaniną gazów palnych i obojętnych. Gazy te tworzą z powietrzem mieszaninę palną, która może w określonych warunkach ulec zapłonowi.

Problem kolejności zapłonu fazy stałej lub fazy gazowej w trakcie spalania węgla nadal nie jest w pełni wyjaśniony. Zapłon fazy stałej w zależności od wielkości ziarna i temperatury otoczenia może poprzedzać zapłon części lotnych.

Obeonie z wielu prac [33,43,98,107] wynika, że ziarna węglowe mniejsze od pewnej krytycznej wielkości spalają się wyłączenie na powierzchni bez utworzenia wokół cząstki zamkniętego płomienia części lotnych. Na przykład wg Howarda i Essenhigha [43] krytyczna wartość średnicy ziarna wynosiła 100 μm . Thomas i in. [98] obserwował zapłon heterogeniczny ziaren węgla brunatnego nawet o średnicy 1000 μm .

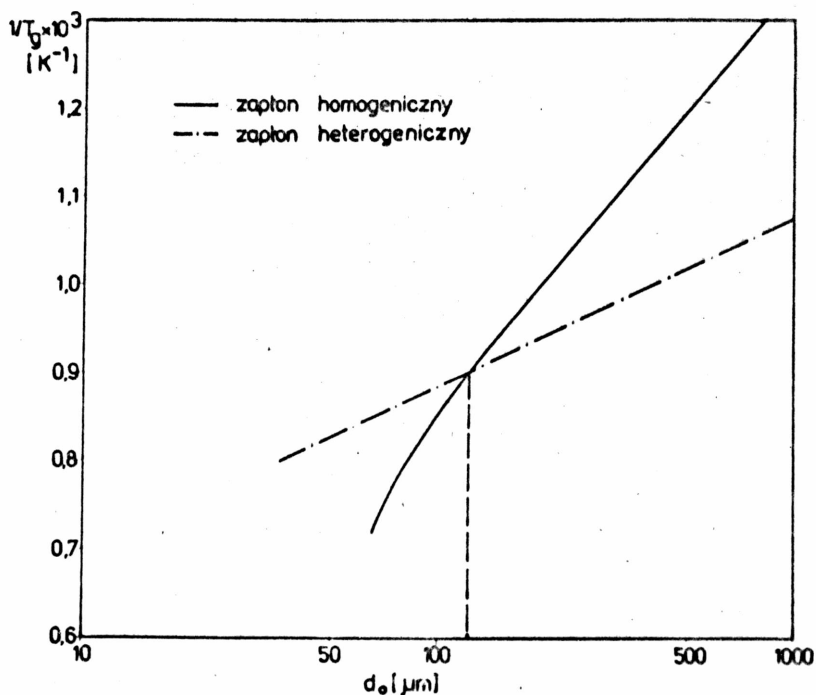
Zgodnie z najnowszymi badaniami Suuberga i in. [33] oszacowana krytyczna wartość średnicy wynosiła 50 μm dla węgla brunatnych i 40 μm - dla kamiennych. Nieco niższa wielkość średnicy od wartości podanej przez Howarda i Essenhigha, prawdopodobnie wynikała z pominięcia przez autorów konwekcyjnego wynoszenia części lotnych.

Problem hetero- lub homogenicznego zapłonu węgla był także analizowany przez Annamalai i Durbetaki [107]. Autorzy, podobnie jak Peskin i Wise [108], zastąpili człon źródłowy w równaniach bilansu funkcją delta Diraca określoną na powierzchni stechiometrycznej. Jako kryterium zapłonu przyjęto warunek vant Hoffa określony w nieskończoności. Kryterium zapłonu koksu wynikało z teorii wybuchu termicznego Semenova. Dalej Annamalai i Durbetaki przyjęli, że procesy zapłonu części lotnych i koksu przebiegają niezależnie od siebie. Punkt przecięcia się linii wyznaczających oba warunki zapłonu definiowano jako punkt, w którym zmieniał się charakter zapłonu. Określona w ten sposób wielkość średnicy krytycznej dla węgla kamiennego wynosiła 350 μm .

Analiza

Wydaje się, że aproksymacja członu źródłowego delta Diraca dla procesu zapłonu jest zbytnim uproszczeniem. W pracy problem analizowano numerycznie, wg punktów 2 i 3. Stałe do obliczeń przyjęto wg UZUPEŁNIEN B i C.

Przedstawione na rysunku 25 krzywe krytycznych warunków zapłonu części lotnych i koksu przecinają się w punkcie, który odpowiadał średnicy $d_0 = 125 \mu\text{m}$. Zgodnie z hipotezą Annamalai i Durbetaki [107], tak wyznaczony punkt przecięcia określa średnicę ziarna, przy której ma miejsce zmiana sposobu zapłonu.



Rys.25. Zależność krytycznej temperatury zapłonu części lotnych i koksu od średnicy ziarna

Otrzymana wartość średnicy krytycznej jest o połowę mniejsza od wyznaczonej przez autorów pracy [107] i jest zbliżona do wartości otrzymanej doświadczalnie (por. p.1).

Wydaje się, że różnice w otrzymanych wartościach średnic wynikają z przyjęcia w obu pracach różnych założeń upraszczających. Annamalai i Durbetaki [107] uznają, że zapłon części lotnych występuje w momencie, w którym gradient temperatury znika w nieskończoności ($\left. \frac{dT}{dx} \right|_{x=0} = 0$). Tak wyrażone kryterium zapłonu jest powszechnie stosowane do definiowania warunków krytycznych zapłonu gazu od gorącej powierzchni [2] .

W rozważanym problemie zapłonu części lotnych (rys.23), mimo że zmienia się znak gradientu temperatury w nieskończoności, zapłon nie następuje. Samorzutny wzrost temperatury gazu jest osiągany dopiero po przekroczeniu punktu (T_g^*, d_0^*).

Różnica w wartościach średnic krytycznych określonych wg obu kryteriów jest znaczna, na przykład dla temperatury $T_{\infty} = 900 \text{ K}$ wynosi $150 \mu\text{m}$, co stanowi blisko 50 % wartości średnicy d_0^* . Różnica ta rośnie ze zwiększaniem się temperatury otoczenia.

Zgodnie z modelem zapłonu części lotnych przedstawionym w pracy [107], człon źródłowy jest zastąpiony funkcją delta Diraca - strefa reakcji skupiona jest na powierzchni stechiometrycznej. Założenie to jest słuszne dla dostatecznie wysokich temperatur, kiedy konsumpcja reagentów w rezultacie reakcji chemicznej odbywa się w wąskiej strefie reakcji. W warunkach niskotemperaturowego spalania reakcja utleniania przebiega wolno, przez co strefa reakcji rozciąga się poza powierzchnię stechiometryczną (rys. 22 i 23). Wskutek zastąpienia członu źródłowego funkcją Diraca, poza strefą utleniania będzie znajdowała się pewna ilość nieprzereagowanego paliwa, a koncentracja tlenu w strefie między ziarnem i płomieniem będzie zawyżona.

5. Wpływ wypalenia na średnice krytyczne zapłonu i gaśnięcia ziarna koksu

Wprowadzenie

W punkcie 2 przedstawiono problem wyznaczania warunków krytycznych zapłonu i gaśnięcia pojedynczego ziarna koksu w oparciu o stacjonarną teorię wybuchu termicznego, pomijając wypalenie cząstki. Uwzględnienie konsumpcji reagentów powoduje, że przejście z obszaru kinetycznego do dyfuzyjnego (lub odwrotnie) przy zmianie parametrów nie odbywa się skokowo, lecz w sposób ciągły. Warunki krytyczne ulegają rozmyciu, co jest przyczyną trudności koncepcyjnych w sformułowaniu kryterium zapłonu. Ogólnie biorąc, obecne wysiłki zmierzają ku modyfikacji parametru krytycznego wybuchu termicznego Frank-Kameneckiego, uwzględniającej wpływ konsumpcji reagentów na czas indukcji zapłonu.

Próby oceny wpływu konsumpcji reagentów na zapłon mieszaniny gazowej pierwsi podjęli Rice i in. [109] oraz Todes i Melentev [110].

Prace te zapoczątkowały dwa różne kierunki analizy problemu. W pierwszej z nich całkowano analitycznie równania konsumpcji tlenu dla średniej temperatury reagentów, a następnie numerycznie całkowano równanie bilansu energii. Przyjmując za kryterium zapłonu pojawienie się punktu przegięcia na krzywej całkowej, oceniano wpływ konsumpcji na warunki krytyczne zapłonu. W drugiej z prac problem był rozpatrywany na płaszczyźnie fazowej (temperatura - koncentracja), na której analizowano otrzymane drogą numeryczną krzywe całkowite.

Frank-Kameneckij przedstawił, na podstawie teorii czasu indukcji zapłonu [69], trzecią metodę oceny wpływu konsumpcji reagentów na warunki krytyczne wybuchu termicznego. Punktem wyjścia było określenie wzrostu czasu indukcji zapłonu w wyniku konsumpcji, co pozwoliło sformułować zastępczy parametr krytyczny wybuchu termicznego, związany z odpowiadającym parametrem w stacjonarnej teorii wybuchu termicznego δ_0

$$\delta = \delta_0 [1 + 2,703(n \gamma)^{2/3}] . \quad (43a)$$

Boddington i in. [111], rozwijając koncepcję Frank-Kameneckiego, uściślili formułę (43a)

$$\delta = \delta_0 / [1 - 2,703(n \gamma)^{2/3} + 1,333n \gamma] . \quad (43b)$$

Thomas [112] analizował równanie energii na płaszczyźnie (temperatura - czas) poprzez standardową formę równania Airy'ego. Przyjmując krytyczne warunki początkowe w punkcie znikania jednej z funkcji Airy'ego, sformułował warunki wybuchu termicznego w następującej postaci:

$$\delta = \delta_0 [1 + 2,85(n \gamma)^{2/3}] . \quad (43c)$$

Barzykin i in. [113] oraz Tyler i Wesley [114] całkowali numerycznie równania bilansu masy reagentów i energii w celu

określenia współczynników w formule Frank-Kameneckiego (43a). Za kryterium zapłonu przyjęto w pracy [114] znikanie drugiej pochodnej temperatury względem czasu, otrzymując w ten sposób

$$\delta = \delta_0 [1 + 2,28(n\gamma)^{2/3}] . \quad (43d)$$

Kassoy i Linań [115] stosując metodę perturbacji przekształcili równanie bilansu energii w otoczeniu punktu krytycznego wybuchu termicznego w równanie Airy'ego. Wykładniki potęgowe szeregu aproksymującego pochodziły z adiabatycznej teorii wybuchu termicznego [116]. Analiza rozwiązań równania Airy'ego doprowadziła do podobnego wyniku jak u Thomasa [112].

$$\delta = \delta_0 [1 + 2,946(n\gamma)^{2/3}] . \quad (43e)$$

Taki sam rezultat otrzymał ostatnio Kordylewski i in. [117, 118] analizując problem konsumpcji na płaszczyźnie fazowej (temperatura - koncentracja lub średnica).

Celem tego punktu pracy jest asymptotyczna analiza wpływu wypalenia ziarna koksu na jego krytyczne średnice zapłonu i gaśnięcia. O ile w wypadku zapłonu wypalenie, zgodnie z klasyczną teorią wybuchu termicznego [69], wydaje się odgrywać pomijalną rolę, to dla gaśnięcia obserwacja procesu spalania [96] oraz obliczenia numeryczne (por. rozdz. VII p. 2) wskazują na szybką zmianę średnicy ziarna, co może powodować istotne zmiany w średnicy gaśnięcia.

Sformułowanie problemu

Rozpatruje się pojedyncze kuliste ziarno koksu umieszczone w chwili $t = 0$ w utleniającej atmosferze o temperaturze T_∞ . Przyjmuje się, że reakcja spalania odbywa się na powierzchni i jest pierwszego rzędu względem tlenu.

Opis matematyczny zapłonu i gaśnięcia dla tak sformułowanego zerowymiarowego modelu spalania tworzą równania bilansu energii i szybkości spalania [118].

$$\frac{dT}{dt} = \frac{3}{r_0 a_{op1}} \left[\frac{12}{32} Q \varphi \varrho_2 \frac{Y_\infty}{\exp(E/R_g T)/k_0 + r_0/D} - \right. \\ \left. - \lambda_2 (T - T_\infty)/r_0 - \varepsilon \sigma (T^4 - T_\infty^4) \right], \quad (44)$$

$$\frac{dr_0}{dt} = - \frac{12}{32} \varrho_2 \frac{Y_\infty}{\exp(E/R_g T)/k_0 + r_0/D} \cdot \frac{1}{a_a} \quad (45)$$

z warunkami początkowymi

$$T(0) = T_{10}, \quad r_0(0) = R_0. \quad (46)$$

Równania (44-46) w zmiennych bezwymiarowych Franka-Kameneckiego [69] przyjmują następującą postać:

$$\gamma \frac{d\theta}{d\tau} = - \frac{\theta}{\varepsilon^2} - \frac{\mathcal{R}}{\varepsilon} [(\theta\beta + 1)^4 - 1] + \\ + \frac{1}{\varepsilon} \frac{\delta}{\exp[-\theta/(1 + \beta\theta)] + \varepsilon}, \quad (47)$$

$$\frac{d\varepsilon}{d\tau} = - \frac{\delta}{\exp[-\theta/(1 + \beta\theta)] + \varepsilon}, \quad (48)$$

$$\theta(0) = 0, \quad \varepsilon(0) = \varepsilon_0, \quad (49)$$

gdzie $\beta = R_g T/E$, $\theta = E(T - T_\infty)/R_g T_\infty^2$, $\exp(-E/R_g T) =$
 $= \exp(-1/\beta) \cdot \exp[\theta/(1 + \beta\theta)]$, $\tau = 3t \lambda_2 / (r_0^2 a_{op1})$,

$\varepsilon = r/\bar{r}_0$, $\mathcal{R} = \varepsilon \sigma E T_\infty^2 r_0 / R_g \lambda_2$, $\gamma = R_g T_\infty^2 c_{p1} / (3EQ)$,

$$\delta = \frac{12}{32} \frac{E Y_\infty \varrho_2 \bar{r}_0 Q k_0 \exp(-1/\beta)}{R_g T_\infty^2 \lambda_2}$$

Promień odniesienia $\bar{r}_0$ określano ze związku

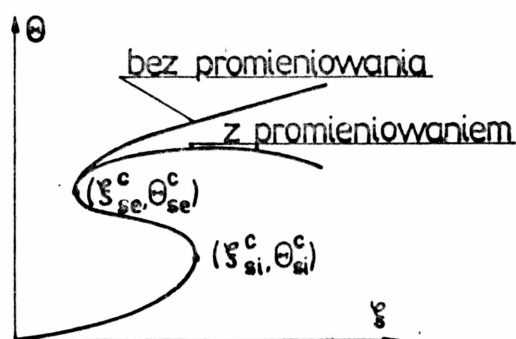
$$\bar{r}_0 = \frac{D}{k_0 \exp(-1/\beta)}. \quad (50)$$

W stacjonarnej teorii zapłonu, gdy pomija się wypalenie ziarna ($\gamma = 0$), równania (47) i (48) redukują się do

pojedynczego równania algebraicznego określającego stacjonarne temperatury ziarna

$$-\frac{\theta}{\varepsilon} - R[(\theta\beta + 1)^4 - 1] + \frac{\delta}{\exp[-\theta/(1 + \beta\theta)] + \varepsilon} = 0 \quad (51)$$

Rysunek 26 obrazuje jak zależy temperatura ziarna koksu w stanie stacjonarnym od jego średnicy przy ustalonych parametrach.



Rys. 26. Zależność temperatury ziarna koksu w stanie stacjonarnym od jego średnicy bezwymiarowej

Zaznaczone na rysunku 26 punkty krytyczne zapłonu $(\xi_{si}^c, \theta_{si}^c)$ i gaśnięcia $(\xi_{se}^c, \theta_{se}^c)$ określają wartości stacjonarnych, krytycznych średnic zapłonu i gaśnięcia. Współrzędne punktów krytycznych zapłonu i gaśnięcia wyznacza się w tym wypadku z klasycznej teorii wybuchu termicznego Semenowa [69]. Jeżeli pominąć promieniowanie, to otrzymuje się dokładne formuły dla wartości średnic krytycznych zapłonu i gaśnięcia

$$\begin{aligned} \xi_{se,i}^c &= \frac{\theta \exp[-\theta/(1 + \beta\theta)]}{\delta - \theta} , \\ \theta_{se,i}^c &= \frac{-\delta(2\beta - 1) \mp \sqrt{[\delta - 4(1 + \delta\beta)]}}{2(1 + \delta\beta^2)} . \end{aligned} \quad (52)$$

Asymptotyka temperatury i średnicy ziarna

Równania (47) i (48) znane są w fizyce matematycznej jako równania z małym parametrem (γ) i zgodnie z twierdzeniem Tichonova [119] można je rozwiązać w sposób przybliżony,

rozważając zredukowany układ równań:

$$f(\theta, \varepsilon) = 0, \quad (53)$$

$$\frac{d\varepsilon}{d\tau} = g(\theta, \varepsilon). \quad (54)$$

Problem sprowadza się więc do rozwiązania równania

$$\frac{d\varepsilon}{d\tau} = g[\theta^*(\varepsilon), \varepsilon], \quad (55)$$

gdzie $\theta^*(\varepsilon)$ jest niejawną funkcją wynikającą z równania (53).

Twierdzenie Tichonova wymaga jednak, żeby funkcja $\theta^*(\varepsilon)$ była nieosobliwa, czyli w punktach zapłonu i gaśnięcia aproksymacja (53) i (54) układu równań (47) i (48) jest nie do przyjęcia. W związku z tym w tej części pracy będą analizowane przybliżone rozwiązania układu równań (47) i (48) w oddaleniu od stacjonarnych punktów krytycznych zapłonu i gaśnięcia.

Eliminując czas z równań (47) i (48) otrzymuje się jedno równanie, przechodząc na płaszczyznę fazową

$$\begin{aligned} \gamma \frac{d\theta}{d\varepsilon} = & \frac{\theta \{ \exp[-\theta / (1 + \beta\theta)] + \varepsilon \}}{\varepsilon^2 \delta} + \\ & + \frac{\mathcal{R}[(\theta\beta + 1)^4 - 1] \{ \exp[-\theta / (1 + \beta\theta)] + \varepsilon \}}{\varepsilon \delta} - \\ & - \frac{1}{\varepsilon}. \end{aligned} \quad (56)$$

Miejsce geometryczne maksimum krzywych całkowych równania (56) otrzymuje się przyrównując do zera prawą stronę tego równania,

$$F(\theta^*, \varepsilon) = 0,$$

co prowadzi do określenia niejawnej funkcji $\theta = \theta^*(\varepsilon)$, i jeśli pominąć promieniowanie to otrzymuje się

$$\varepsilon = \frac{\theta \exp[-\theta / (1 + \beta\theta)]}{\delta - \theta}. \quad (57)$$

Krzywa $\Theta^*(\xi)$ jest równocześnie zbiorem punktów równowagi dla modelu zapłonu bez uwzględnienia wypalenia ziarna.

W celu określenia przybliżonej postaci rozwiązania $\Theta(\xi)$ przedstawia się je za pomocą sumy dwóch szeregów [120]

$$\Theta(\xi) = \Theta^*(\xi) + \gamma \Theta_1(\xi) + \gamma^2 \Theta_2(\xi) + \dots + \gamma a_1(\xi/\gamma) + \gamma^2 a_2(\xi/\gamma) + \dots \quad (58)$$

Pierwszy z szeregów przedstawia asymptotę $\Theta_a(\xi)$ rozwiązań równania (56). Nowa zmienna niezależna $\nu = \xi/\gamma$ występująca w drugim szeregu określa tę część rozwiązania $\Theta(\xi)$, która zdąża eksponencjalnie do asymptoty $\Theta_a(\xi)$.

Nieznane funkcje $\Theta_1(\xi)$ i $a_1(\nu)$ wyznacza się podstawiając wyrażenie (58) do równania (56) i rozwijając prawą stronę (56) w szereg Taylora w otoczeniu $\Theta = \Theta^*(\xi)$, a następnie porównując ze sobą wyrazy o tej samej potęgze względem γ . Ograniczono się do pierwszego przybliżenia, otrzymując dla pierwszej perturbacji $\Theta_1(\xi)$ równanie:

$$\frac{d\Theta^*}{d\xi} = F_\Theta \cdot \Theta_1 \quad (59)$$

Jeżeli niejawną funkcję $\Theta^*(\xi)$ jest nieosobliwa, to lewa strona powyższego równania jest określona zależnością

$$\frac{d\Theta^*}{d\xi} = - \frac{F_\xi}{F_\Theta} \quad (60)$$

i stąd wynika postać funkcji $\Theta_1(\xi)$

$$\Theta_1(\xi) = - \frac{F_\xi}{F_\Theta^2} \quad (61)$$

Funkcja $a_1(\nu)$ określona jest przez następujące równanie:

$$\frac{d\Theta_1}{d\nu} = F_\Theta a_1(\nu) \quad (62)$$

Całka ogólna powyższego równania

$$a_1(\psi) = A \exp(F_\Theta \psi) \quad , \quad (63)$$

zależy od warunków początkowych. Przyjmuje się je dla uproszczenia na krzywej $\Theta^*(\xi)$, otrzymując

$$A = \frac{F_\xi}{F_\Theta^2} \exp(-F_\Theta \xi_0/\gamma) \quad . \quad (64)$$

Asymptotyczna postać rozwiązania równania (56) jest więc następująca:

$$\Theta(\xi) = \Theta^*(\xi) - \frac{F_\xi}{F_\Theta^2} \left\{ 1 - \exp\left[-\frac{1}{\gamma} F_\Theta (\xi_0 - \xi)\right] \right\} + O(\gamma^2) \quad . \quad (65)$$

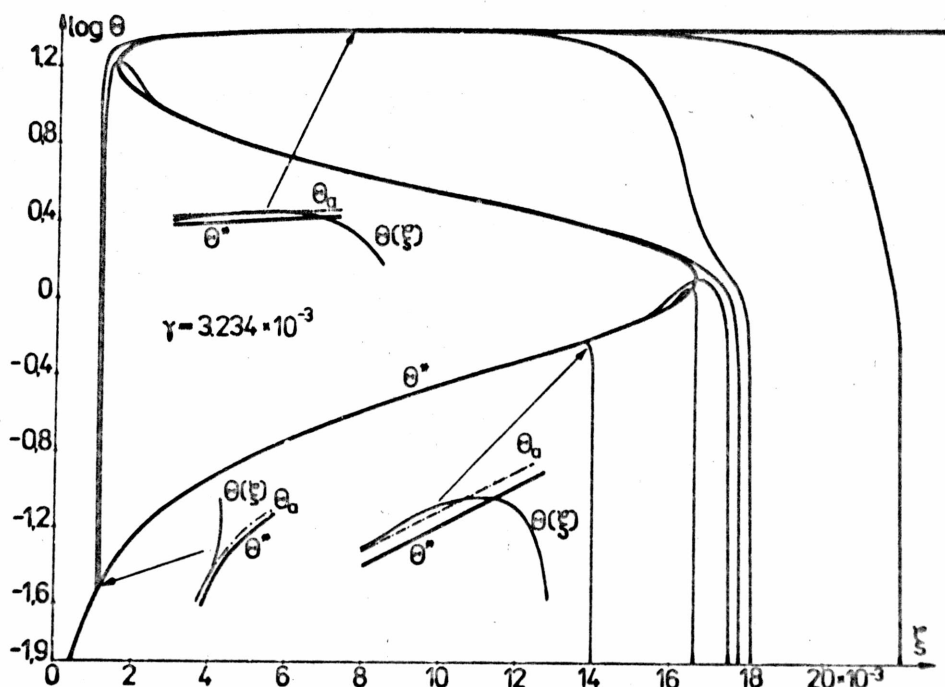
W pobliżu stabilnej gałęzi rozwiązań stacjonarnych $\Theta^*(\xi)$ (rys. 27), dla malejącej średnicy (wypalenie paliwa $\xi < \xi_0$), drugi składnik w nawiasie eksponencjalnie maleje ($F_\Theta > 0$) i rozwiązanie $\Theta(\xi)$ dąży do asymptoty, która ma postać

$$\Theta_a(\xi) = \Theta^*(\xi) - \gamma \frac{F_\xi}{F_\Theta^2} + O(\gamma)^2 \quad , \quad (66)$$

gdzie pochodne funkcji niejawnej F podano w UZUPEŁNIENIU D.

W pobliżu niestabilnej gałęzi rozwiązań stacjonarnych $\Theta^*(\xi)$ (53) rozwiązania równania (56) dążą do asymptoty (66) dla rosnących średnic ($F_\Theta < 0$), czyli fizycznie biorąc są niestabilne.

Asymptotyczny charakter rozwiązań układu równań (47) i (48) obrazuje na płaszczyźnie fazowej rysunek 27. Trajektorie rozwiązań, pominąwszy wąską "warstwę graniczną" przejścia od warunków początkowych do krzywej S , poruszają się po asymptocie $\Theta_a(\xi)$. W otoczeniu punktów zapłonu i gaśnięcia ten asymptotyczny charakter zostaje zaburzony, następuje gwałtowny przeskok do drugiej gałęzi rozwiązań stacjonarnych. O ile w stacjonarnej teorii wartość średnicy ziarna ξ_S^0 prowadzi do zapłonu, to w przypadku uwzględnienia wypalenia ziarna dla $\xi = \xi_S^0$ zapłon nie ma miejsca.



Rys. 27. Trajektorie przed- i nadkrytyczne w otoczeniu krzywej S

Trajektoria wychodząca z punktu $(0, \xi_{s,i}^0)$ przecina bowiem stabilną gałąź rozwiązań stacjonarnych i temperatura szybko maleje wraz z ubywaniem średnicy. Również trajektoria przechodząca przez punkt krytyczny zapłonu stacjonarnej teorii zapłonu nie określa krytycznych warunków zapłonu, gdy $\gamma \neq 0$ (rys. 27).

Związek między temperaturą i średnicą ziarna w otoczeniu stacjonarnych punktów krytycznych zapłonu i gaśnięcia

W punktach krytycznych zapłonu i gaśnięcia teorii stacjonarnej [69] pochodna F_θ znika, wobec czego rozwinięcie prawej strony równania (56) w otoczeniu tych punktów w szereg Taylora przedstawia się następująco:

$$F(\theta, \xi) = F(\theta_s^0, \xi_s^0) + F_\xi^* \psi + \frac{1}{2} F_{\theta\theta}^* \chi^2 + F_{\theta\xi}^* \chi\psi + \frac{1}{2} F_{\xi\xi}^* \psi^2 + o^3, \quad (67)$$

gdzie nowe zmienne χ i ψ określają odchylenie od punktu krytycznego zapłonu lub gaśnięcia,

$$\chi = \theta - \theta_s^0, \quad \psi = \xi - \xi_s^0.$$

W celu asymptotycznej analizy związku temperatury i średnicy ziarna w otoczeniu punktów krytycznych zapłonu i gaśnięcia, przyjmuje się za Kassoy'em i Lińanem [115] odchylenia χ i ψ w postaci następujących szeregów potęgowych:

$$\psi = \sum_{n=1}^{\infty} \gamma^{2n/3} \psi_1, \quad \chi = \sum_{n=1}^{\infty} \gamma^{n/3} \chi_1. \quad (68)$$

Równanie pierwszej perturbacji przedstawia się następująco:

$$\frac{d\chi_1}{d\psi_1} = \frac{1}{2} F_{\theta\theta}^* \chi_1^2 + F_{\xi}^* \psi_1, \quad (69)$$

gdzie pochodne niejawnej funkcji F określone są w punkcie krytycznym zapłonu lub gaśnięcia teorii stacjonarnej (UZUPEŁNIENIE D).

Otrzymuje się w ten sposób równanie Riccatiego, które po wprowadzeniu zmiennej

$$\chi_1 = -\frac{2}{V_1} \frac{dV_1}{d\psi_1} \frac{1}{F_{\theta\theta}^*} \quad (70)$$

sprowadza się do równania Airy'ego

$$\frac{dV_1}{d\psi_1} = -\frac{1}{2} F_{\theta\theta}^* \cdot F_{\xi}^* V_1 \psi_1, \quad (71)$$

W celu wykorzystania standardowych postaci funkcji Airy'ego równanie (69) przekształca się wprowadzając nową zmienną γ ,

$$\gamma = \left(-\frac{1}{2} F_{\theta\theta}^* F_{\xi}^* \right)^{1/3} \psi_1, \quad (72)$$

co prowadzi do równania Airy'ego w postaci

$$\frac{d^2 v_1}{d \eta^2} = \eta v_1 \quad . \quad (73)$$

Ogólne rozwiązanie powyższego równania zależy od dwóch stałych: s_1 i s_2

$$v_1 = s_1 y_1(\eta) + s_2 y_2(\eta) \quad , \quad (74)$$

gdzie funkcje Airy'ego przedstawiają się następująco [121] :

$$y_1(\eta) = 1 + \frac{\eta^3}{6} + \frac{\eta^6}{180} + \dots \quad (75a)$$

$$y_2(\eta) = \eta \left(1 + \frac{\eta^3}{12} + \frac{\eta^6}{504} + \dots \right) . \quad (75b)$$

Rozwiązanie równania (69) , po uwzględnieniu postaci (70) , wyraża się przy pomocy funkcji Airy'ego następująco:

$$\mathcal{K}_1 = \frac{2^{2/3} F_{\xi}^{*1/3}}{F_{\theta\theta}^{*2/3}} \frac{y_1'(\eta) + s y_2'(\eta)}{y_1(\eta) + s y_2(\eta)} \quad , \quad (76)$$

gdzie parametr $s = s_1/s_2$ wyznacza się z warunku początkowego, a prim oznacza różniczkowanie względem η .

Równanie powyższe określa związek między temperaturą i średnicą ziarna w otoczeniu punktów krytycznych zapłonu i gaśnięcia. Jeżeli parametr γ przyjmuje małe wartości należy oczekiwać, że wypalenie ziarna nieznacznie zmieni warunki krytyczne zapłonu i gaśnięcia określone wg stacjonarnej teorii zapłonu. Dokładną analizę warunków krytycznych utrudnia jednak brak jasno zdefiniowanego kryterium zapłonu lub gaśnięcia. Stąd dalej będzie się analizować geometryczny charakter rozwiązań równania (76).

Trajektoria pseudokrytyczna

Wyznacza się trajektorię przechodzącą przez stacjonarny punkt zapłonu lub gaśnięcia $(0,0)$, we współrzędnych $(\mathcal{K}, \Psi)$. Z własności szeregów (75a) i (75b) wynika, że dla $\eta = 0$

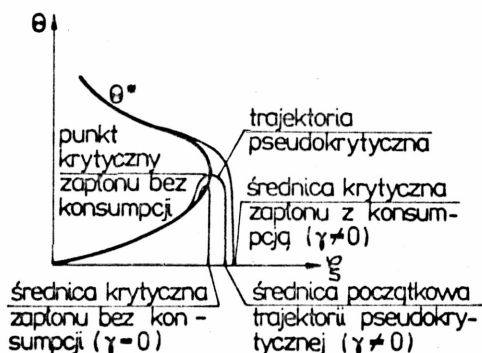
znika rozwiązanie (76), więc parametr s musi przyjąć wartość zero. Stąd otrzymuje się równanie trajektorii pseudokrytycznej - przechodzącej przez punkt krytyczny

$$\chi_1 = \frac{2^{2/3} F_{\xi}^{*1/3} y_1'(\eta)}{F_{\theta\theta}^{*2/3} y_1(\eta)} \quad (77)$$

Stosując zasadę różniczkowania funkcji złożonej, otrzymuje się związek między zmianami temperatury i średnicy

$$\chi_1(\psi_1) = \frac{1}{2F_{\xi}^*} \psi_1^2 \frac{1 - \frac{F_{\theta\theta}^* F_{\xi}^* \psi_1^3}{30} + \frac{(F_{\theta\theta}^* F_{\xi}^*)^2 \psi_1^6}{4 \cdot 720} - \dots}{1 - \frac{F_{\theta\theta}^* F_{\xi}^* \psi_1^3}{12} + \frac{(F_{\theta\theta}^* F_{\xi}^*)^2 \psi_1^6}{4 \cdot 180} - \dots} \quad (78)$$

Charakter geometryczny rozwiązania $\chi_1(\psi_1)$ przedstawia rysunek 28.



Rys. 28. Wpływ wypalenia ziarna na średnicę krytyczną zapałonu

Jak widać krzywa całkowita przechodzi przez punkt krytyczny, w tym przypadku zapałonu, po czym temperatura gwałtownie maleje,

czyli zapłon nie następuje.

Warunki krytyczne zapłonu i gaśnięcia

W celu wyznaczenia trajektorii granicznej $\chi_1^0 = \chi_1^0(\xi)$ rozdzielającej obszary pod- i nadkrytyczne zapłonu i gaśnięcia, rozwiązanie równania (69) przedstawia się przy pomocy drugiej pary funkcji Airy'ego: Ai i Bi [121]

$$\chi_1(\eta) = \frac{2^{2/3} F_{\xi}^{*1/3}}{F_{\Theta\Theta}^{2/3}} \frac{Ai'(\eta) + \mu Bi'(\eta)}{Ai(\eta) + \mu Bi(\eta)} \quad (79)$$

Graniczna wartość parametru μ , dla którego występuje dodatnia osobliwość rozwiązania $\chi(\eta)$, gdy $\eta \rightarrow \infty$, określa warunki krytyczne zapłonu z wypaleniem. Jednakże dla określenia parametru μ niezbędna jest znajomość warunku początkowego η_0 . Zgodnie z ideą Thomasa [112] przyjmuje się, że w η_0 wystąpi ujemna osobliwość rozwiązania $\chi(\eta \rightarrow \eta_0) \rightarrow -\infty$, stąd parametr μ przyjmuje postać

$$\mu = - \frac{Ai(\eta_0)}{Bi(\eta_0)} \quad (80)$$

Z pierwszego warunku ($\eta \rightarrow \infty$ i $\chi \rightarrow \infty$) oraz z charakteru funkcji Airy'ego wynika, że musi zachodzić $\mu = 0$, a więc

$$Ai(\eta_0) = 0 \quad (81)$$

Funkcja Airy'ego znika dla dyskretnego zbioru wartości $\eta_1 = -2,338, -4,0879, \dots$, z których interesującą jest wartość η leżąca najbliżej zera $\eta_1 = -2,338$. Określa ona odchylenie średnicy krytycznej zapłonu z konsumpcją od odpowiadającej jej średnicy zapłonu bez konsumpcji.

W przypadku warunku krytycznego gaśnięcia pochodna $F_{\Theta\Theta}$ zmienia znak względem pochodnej $F_{\Theta\Theta}$ określonej dla warunku krytycznego zapłonu. Zatem przyjmując $\eta = -\eta$ można powtórzyć powyższe rozumowanie, otrzymując w ten sposób przesunięcie warunków krytycznych gaśnięcia w wyniku wypalenia.

Z powyższych rozważań wynika, że równanie trajektorii krytycznej zapłonu (gaśnięcia) przedstawia się następująco ($\mu = 0$):

$$\kappa_0 = \frac{2^{2/3} F_{\xi}^{* 1/3}}{F_{\theta\theta}^{* 2/3}} \frac{A1'(\eta)}{A1(\eta)} \quad (82)$$

Warunek początkowy $\eta_0 = 2,338$ prowadzi, na podstawie równania (72), do określenia ψ_{10}

$$\psi_{10} = 2,946 (-F_{\theta\theta}^{*} F_{\xi}^{*})^{-1/3}, \quad (83)$$

i dalej z postaci szeregu (68) wynika wartość odchylenia średnicy krytycznej zapłonu (gaśnięcia) od jej wartości krytycznej wynikającej ze stacjonarnej teorii zapłonu

$$\psi_0 = 2,946 \gamma^{2/3} (-F_{\theta\theta}^{*} F_{\xi}^{*})^{-1/3} + o(\gamma)^{4/3}. \quad (84)$$

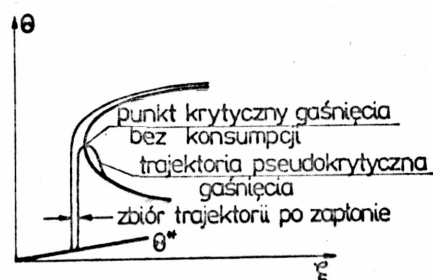
W wypadku zapłonu trajektoria krytyczna wychodzi z punktu

$$\xi_{01} = \xi_{s1}^0 + 2,946 \gamma^{2/3} (-F_{\theta\theta}^{*} F_{\xi}^{*})^{-1/3}, \quad (85a)$$

$$\theta_{01} = 0. \quad (85b)$$

Biorąc pod uwagę fakt, że dla zapłonu $F_{\theta\theta}^{*} < 0$ wnioskuje się, że wypalenie powoduje zwiększenie średnicy krytycznej zapłonu.

Warunek krytyczny gaśnięcia wymaga szczegółowej interpretacji. Rysunek 29 wskazuje, że w otoczeniu punktu krytycznego gaśnięcia teorii stacjonarnej ($\xi_{se}^0, \theta_{se}^0$) trajektoria $\theta(\xi)$ gwałtownie "spada" w dół na asymptotę θ_a , z którą dąży do punktu równowagi $(0,0)$.



Rys. 29. Wpływ wypalenia na krytyczną średnicę gaśnięcia

Jeżeli uwzględnić wypalenie, to pojawia się trajektoria krytyczna $\theta^0(\xi)$ określona równaniem (82) mająca taką własność, że wszystkie trajektorie wychodzące z warunków początkowych $(\xi, 0)$ znajdują się na prawo od granicznej. Ponadto, trajektorie wychodzące z warunków początkowych

$(\xi > \xi_{01}, \theta = 0)$, czyli dla których występuje zapłon, ograniczone są przez trajektorię pseudokrytyczną przechodzącą przez stacjonarny punkt gaśnięcia $(\xi_{se}^0, \theta_{se}^0)$.

Ponieważ trajektorie przecinające krzywą rozwiązań stacjonarnych $\theta^*(\xi)$ dążą asymptotycznie do asymptoty θ_a , której przedłużeniem jest trajektoria krytyczna gaśnięcia, więc uważać się będzie za średnicę krytyczną gaśnięcia przedłużenie trajektorii krytycznej gaśnięcia do przecięcia z osią $\theta = 0$. Krytyczna średnica gaśnięcia wynika więc ze wzoru (85)

$$\xi_{0e} = \xi_{se}^0 + 2,946 \tau^{2/3} (-F_{\theta\theta}^* F_{\xi}^*)^{-1/3}, \quad (86)$$

i jak wynika ze znaku pochodnej $(F_{\theta\theta}^* > 0)$ dla gaśnięcia jest ona mniejsza od średnicy gaśnięcia wynikającej ze stacjonarnej teorii.

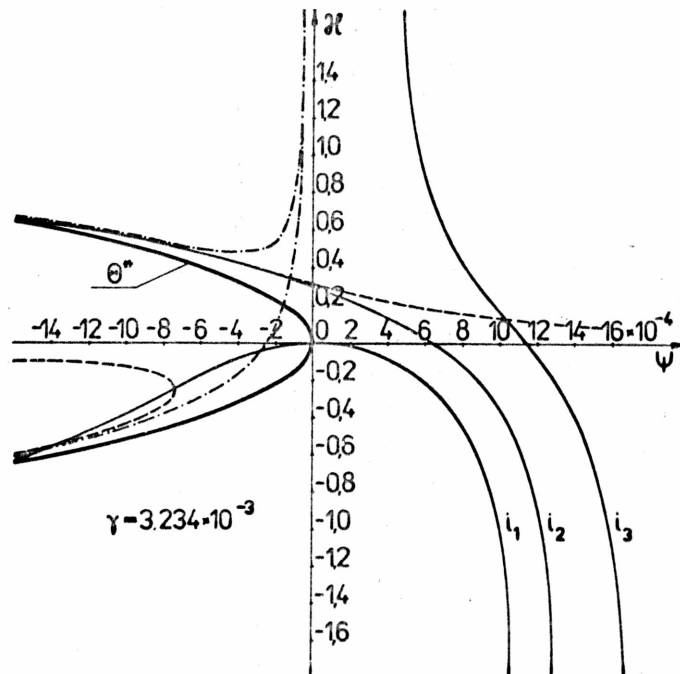
Przykład obliczeniowy

Rozpatruje się przykład problemu zapłonu i gaśnięcia opisanego bezwymiarowym układem równań (47) i (48) z warunkami początkowymi (49) (bez promieniowania, $\mathcal{R} = 0$) dla następujących wartości zmiennych: $T_{\infty} = 1223$ K, $\varepsilon = 0,85$, $R_g = 8,321 \cdot 10^{-3}$ kJ/mol K, $E = 1,25$ kJ/mol, $k_0 = 2,42 \cdot 10^5$ m/s, $Q = 9793,0$ kJ/kg, $\varphi = 2$, $c_{p1} = 0,963$ kJ/kg K.

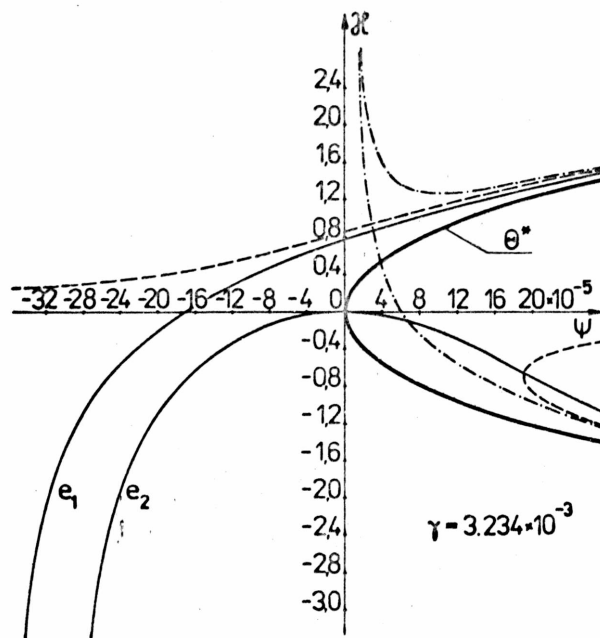
Średnice krytyczne zapłonu i gaśnięcia wynikające ze stacjonarnej teorii przedstawiają się następująco:

$$\begin{aligned} \xi_{s1}^0 &= 1,6584 \cdot 10^{-2}, & d_{s1}^0 &= 11,76 \cdot 10^{-6} \text{ m}, \\ \xi_{se}^0 &= 1,554 \cdot 10^{-3}, & d_{se}^0 &= 1,11 \cdot 10^{-6} \text{ m}. \end{aligned}$$

Rysunki 30 i 31 przedstawiają wyniki obliczeń zmian średnicy i temperatury $(\mathcal{H}, \psi)$ w otoczeniu punktów krytycznych zapłonu i gaśnięcia stacjonarnej teorii zapłonu.



Rys.30. Trajektorie w otoczeniu punktu krytycznego zapłonu. i_1 - trajektoria pseudokrytyczna, i_2 - trajektoria krytyczna, i_3 - trajektoria nadkrytyczna. Linia punktowo-przerywana oznacza asymptoty, linia przerywana - miejsce geometryczne punktów przegięć.



Rys.31. Trajektorie w otoczeniu punktu krytycznego gaśnięcia. e_1 - trajektoria krytyczna, e_2 - trajektoria pseudokrytyczna. Linia punktowo-przerywana oznacza asymptoty, linia przerywana - miejsce geometryczne punktów przegięć.

Krzywe maksimów trajektorii (rozwiązań stacjonarnych) obliczono z równania (51). Asymptoty Θ_a określono ze wzoru (66). Trajektorie pseudokrytyczne i_1 i e_1 obliczono ze wzoru (78), trajektorie krytyczne i_2 i e_2 ze wzoru (82), natomiast trajektorię i_3 , dla której wystąpił zapłon, ze wzoru (79).

Obliczone ze wzoru (85) i (86) zmiany średnio krytycznych zapłonu i gaśnięcia z wypaleniem względem średnio krytycznych zapłonu i gaśnięcia bez wypalenia przedstawiają się następująco:

$$\begin{aligned}\psi_{oi} &= 0,144 \cdot 10^{-2}, & \Delta d_i &= 1,04 \cdot 10^{-6} \text{ m}, \\ \psi_{oe} &= -0,0375 \cdot 10^{-2}, & \Delta d_e &= -0,22 \cdot 10^{-6} \text{ m},\end{aligned}$$

co odpowiadało procentowym zmianom: 20 % dla gaśnięcia, 9 % - dla zapłonu.

6. Wyznaczanie stałych kinetycznych zapłonu węgla

Wprowadzenie

Problematyka wyznaczania stałych kinetycznych na podstawie danych uzyskanych z badań zapłonu jest stosunkowo nowa.

Merzanov [122] usystematyzował występujące tu metodyki pomiarowe dzieląc je na trzy zasadnicze grupy: 1) metody oparte na wyznaczaniu warunków krytycznych zapłonu, 2) metody oparte na pomiarze czasów indukcji zapłonu, i 3) metody oparte na pomiarze szybkości utleniania. Autor podał również przykłady wykorzystania tych metod do określenia stałych kinetycznych tetrylu, nitrocelulozy i azydku baru.

Gerri i Kaufman [123] mierzyli różnicę temperatur między brzegiem kulistego zbiornika wypełnionego azometanem a jego środkiem. Energię aktywacji wyznaczali na podstawie teoretycznej formuły dla wybuchu termicznego kuli.

$$E = 1,6 R_g T_{\infty}^{*2} / (T_0^* - T_{\infty}^*), \quad (87)$$

gdzie T_0^* jest temperaturą mierzoną w środku zbiornika.

Metodę wyznaczania stałych kinetycznych rozkładu termicznego podchlorynu wapnia przedstawił Uehara i in. [124].

Formuła wg, której wyznaczano stałe kinetyczne wynikała z klasycznej teorii wybuchu termicznego nieskończenie długiego cylindra

$$\ln\left(\frac{2T_s^{*2}}{r_o^2}\right) = -\frac{E}{R_g} \frac{1}{T_s^*} + \ln\left(\frac{Q k_o E}{\lambda_1 R_g}\right), \quad (88)$$

gdzie T_s^* jest krytyczną temperaturą na powierzchni cylindra, a r_o - promieniem cylindra.

W pracy przedstawiono metodę wyznaczania stałych kinetycznych zapłonu węgla na podstawie zmierzonych doświadczalnie warunków krytycznych zapłonu pojedynczej cząstki węglowej.

Opis metody

Jeżeli energia aktywacji ma dużą wartość, to można przyjąć w punktach krytycznych następujące uproszczenia [69] :

$$T_s^* - T_\infty^* = R_g T_\infty^{*2} / E$$

i

$$\exp(-E/R_g T_s^*) = e \cdot \exp(-E/R_g T_\infty^*)$$

Pomijając promieniowanie, które nie wnosi do obliczeń temperatury krytycznej zapłonu błędu większego niż 10 % [125], z rozwiązania układu równań (21) i (22) otrzymuje się następujący związek między temperaturą krytyczną zapłonu T_∞^* a średnicą ziarna, koncentracją tlenu i stałymi kinetycznymi:

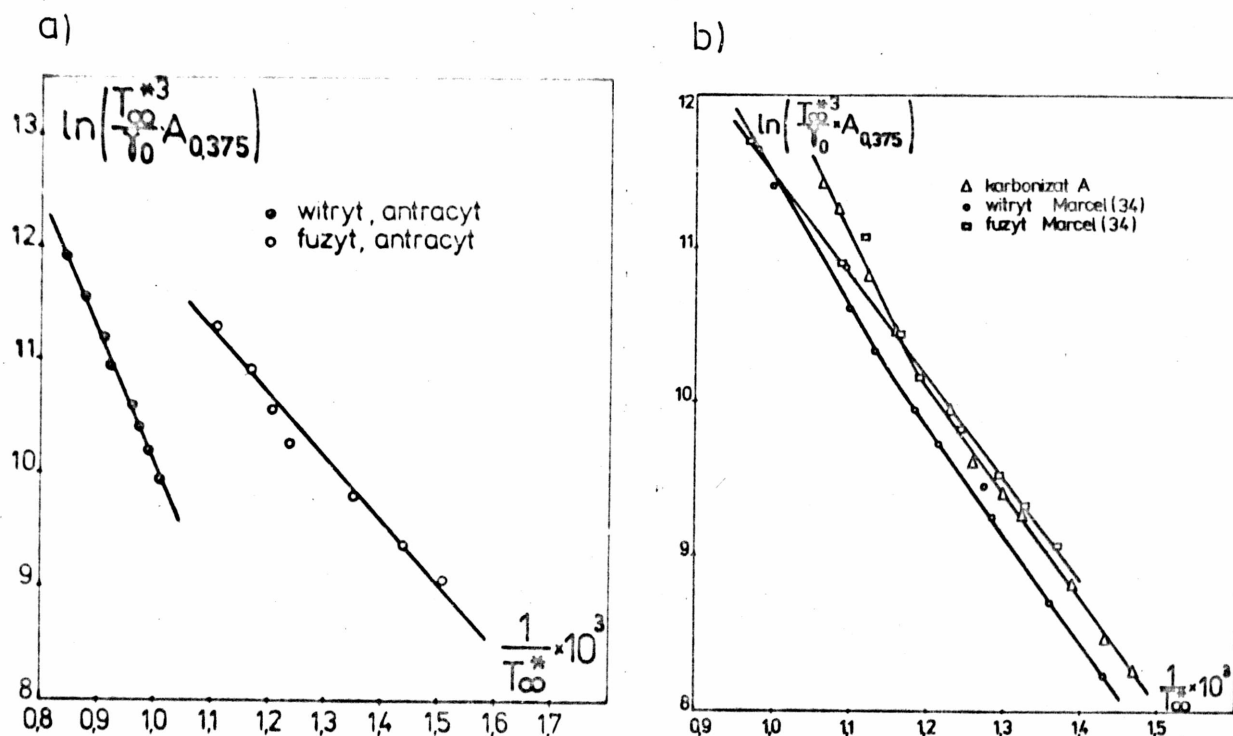
$$\frac{2T_\infty^{*3}}{d_o} \frac{\lambda_2 R_g}{273 \cdot 0,375 e \rho_2 Y_\infty Q} = E k_o e^{-E/R_g T_\infty^*} \quad (89)$$

Powyższa zależność stała się podstawą do określenia stałych kinetycznych E i k_o [79]. Po przekształceniu i zlogarytmowaniu równanie (89) przyjmuje bowiem postać

$$\ln \left(\frac{2T_{\infty}^3}{d_0} A_{0,375} \right) = \ln(Ek_0) - \frac{E}{R_g} \cdot \frac{1}{T_{\infty}^*}, \quad (90)$$

gdzie $A_{0,375} = \lambda_{2R_g} / (273 \cdot 0,375 e \cdot 0,2 Y_{\infty} Q)$ jest stałą.

Liniowa we współrzędnych $(\ln(\frac{2T_{\infty}^3}{d_0} A_{0,375}), \frac{1}{T_{\infty}^*})$ zależność (90) jest podstawą do określenia stałych kinetycznych E i k_0 . Energię aktywacji wyznacza się z nachylenia prostej E/R_g , a wartość współczynnika przedeksponencjalnego k_0 z przecięcia prostej z osią rzędnych. Wyznaczoną doświadczalnie zależność (90) przedstawia rysunek 32.



Rys. 32. Wykresy dla określenia E i k_0 : a) antracyt, b) węgiel gazowo-płomienny i karbonizat

Obserwowana na wykresach zmiana w nachyleniu prostych dla witrytu węgla gazowo-płomiennego i karbonizatu może wynikać ze zmiany sposobu zapłonu ziarna węglowego. Temperatura krytyczna, dla której następuje zmiana w nachyleniu prostych odpowiada średnicy 250 i 300 μm odpowiednio dla karbonizatu i węgla typu 34. Stąd przedstawiona metoda określenia stałych kinetycznych na podstawie warunków krytycznych zapłonu jest słuszna dla zapłonu heterogenicznego, dla którego

ważna jest stacjonarna teoria zapłonu paliw stałych.

Określone w ten sposób stałe kinetyczne badanych węgla przedstawia tabela 11.

Otrzymane wartości stałych kinetycznych zweryfikowano przez porównanie wartości czasów indukcji, określonych na ich podstawie w sposób teoretyczny, z czasami zmierzonymi doświadczalnie. Teoretycznie czasy zapłonu wyznaczano całkując równania (44) i (45) z warunkami początkowymi (46). Weryfikację przeprowadzono dla wirytu i fuzytu węgla typu 42. Rysunki 15 i 16 przedstawiają porównanie czasów zapłonu określonych doświadczalnie z teoretycznymi (linie ciągłe).

Tabela 11. Stałe kinetyczne zapłonu węgla

Typ węgla		Obszar zapłonu	E_a , kJ/mol	k_0 , m/s
Antracyt	witryt	I	103,4	2388,1
	fuzyt	I	46,3	35,6
Gazowo-płomienny	witryt	I	73,7	390,2
		II	55,4	43,3
	fuzyt	I	56,0	66,0
Karbonizat A		I	82,8	1903,4
		II	61,4	125,1

Przedstawione w tabeli 11 wartości energii aktywacji są średnio o połowę mniejsze od rzeczywistych energii aktywacji E_t przedstawionych w tabeli 8. Otrzymane niskie wartości E_a świadczą o tym, że zapłon ziaren węglowych przebiega w wewnętrznym, dyfuzyjnym obszarze reagowania.

7. Ocena powierzchni wewnętrznej w utlenianiu węgla w warunkach zapłonu

Wprowadzenie

Celem tego punktu jest znalezienie związku między wybranymi cechami (porowatością i powierzchnią wewnętrzną) badanych prób węglowych, a ich zachowaniem się wobec tlenu.

W tym celu wykonano szereg prób węglowych, które w obrębie danej serii zmieniały w sposób systematyczny swój skład, budowę i własności. Następnie porównano - w skali wzrastających temperatur karbonizacji - zmianę parametrów charakterystycznych dla reagowania z tlenem, z charakterem zmian pozostałych cech badawczych prób węglowych.

Przygotowanie prób węglowych, oznaczenie składu chemicznego i budowy układu kapilarnego¹⁾

Surowcem do badań był witryt węgla płomiennego (typ 31). Ziarna witrytu poddano karbonizacji do końcowych temperatur odgazowania: 473, 773, 973, 1173 i 1373 K.

W tabeli 12 są przedstawione wyniki oznaczeń analitycznych witrytu i otrzymanych z niego karbonizatów. Widoczne jest, że przy odgazowaniu witrytu do temperatury 473 K w jego składzie chemicznym nie zachodzą jeszcze żadne widoczne zmiany. Przy podniesieniu temperatury karbonizacji powyżej 773 K chemiczny skład witrytu wyraźnie się zmienia, obniża się zawartość wodoru, tlenu i części lotnych.

Posługując się metodami sorpcji gazowej, a także pomiarami gęstości rzeczywistej w metanolu i pozornej w rtęci, określano jakim zmianom ulegają w procesie karbonizacji takie elementy jak porowatość i wielkość powierzchni wewnętrznej.

Zgodnie z rysunkiem 36 w miarę postępującego procesu karbonizacji rośnie również porowatość. Dzieje się tak dlatego, ponieważ niezależnie od zwiększającego się - w wyniku podwyższonej temperatury - uporządkowania substancji organicznej, równolegle wykształca się układ kapilarny. Przy dalszym podwyższaniu temperatury karbonizacji pory stają się coraz węższe i porowatość obniża się.

Zarówno dla próby wyjściowej, jak i dla otrzymanych karbonizatów, uzyskano bardzo niskie wartości powierzchni określonej przez sorpcję par benzenu (rys. (36)). Wskazuje to na występowanie w badanym materiale silnego efektu sita molekularnego.

1) Przygotowanie prób węglowych, wykonanie charakterystyki chemicznej i oznaczenie układu kapilarnego wykonano w Instytucie Chemii i Technologii Nafty i Węgla w zespole pod kierunkiem doc. dr inż. K. Tomkowa

Tabela 12. Charakterystyka chemiczna witrytu i karbonizatów uzyskanych z węgla płomiennego (typ 31)

Symbol próby	Oznaczenie Próba	Analiza techniczna (% wag)			Analiza elementarna (% dat)		
		wilgoć w ^a	A	V	C	H	(S+N+O)
K-8	Witryt	7,9	2,2	28,8	78,8	5,1	16,1
K-12	Karbonizat ($T_k = 473 \text{ K}$)	1,1	3,4	29,9	78,8	5,0	16,2
K-13	Karbonizat ($T_k = 773 \text{ K}$)	0,7	3,3	16,1	91,9	2,2	5,9
K-14	Karbonizat ($T_k = 973 \text{ K}$)	0,3	3,6	5,7	94,0	1,7	4,3
K-15	Karbonizat ($T_k = 1173 \text{ K}$)	0,6	3,7	0,3	95,7	0,8	3,5
K-16	Karbonizat ($T_k = 1373 \text{ K}$)	0,1	3,8	0,2	96,9	0,2	2,9

Dla uzyskania pełniejszej informacji o układzie mikroporów, przeprowadzono pomiar sorpcji przy zastosowaniu jako adsorbatów dwutlenku węgla i metanolu. Rezultaty przedstawiono na rysunku 36. Na obu wykresach widoczne jest charakterystyczne obniżenie się powierzchni wewnętrznej w zakresie temperatur karbonizacji 773-1373 K.

Wyznaczenie rzeczywistych stałych kinetycznych zapłonu węgla

Przedstawione w punkcie 6 w tabeli 11 wartości energii aktywacji wskazują na to, że zapłon ziaren węglowych odbywa się w wewnętrznym, dyfuzyjnym obszarze reagowania. W tych warunkach reagowania rozkład koncentracji utleniacza w ziarnie i bilans energii opisują równania [82] :

$$u(\rho) = \frac{\text{sh}\Phi \rho}{\rho [\text{sh}\Phi + 1/\gamma (\Phi \text{ch}\Phi - \text{sh}\Phi)]} \quad (91)$$

$$\int_0^1 \Phi^2 \beta_T u \rho^2 d\rho = \mu (\mathcal{V}_s - 1) \quad (92)$$

Podstawiając we wzorze (91) wyrażenie na $u(\rho)$ i całkując, otrzymuje się

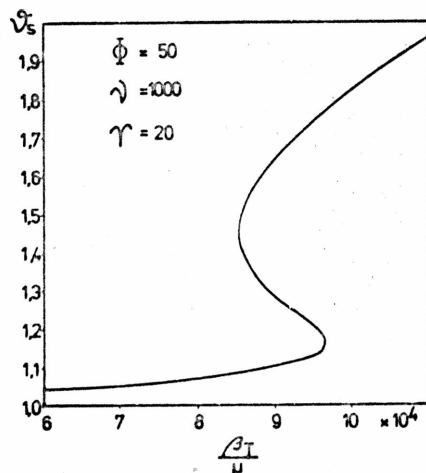
$$\frac{\beta_T}{\mu} \frac{[1 + 1/\gamma (\Phi \text{ctgh}\Phi - 1)] (\mathcal{V}_s - 1)}{\Phi \text{ctgh}\Phi - 1} \quad (93)$$

W wewnętrznym, dyfuzyjnym obszarze, gdy koncentracja w środku ziarna równa jest zero, można przyjąć, że $\text{ctgh}\Phi \approx 1$ [92] i równanie (93) uprości się do postaci

$$\frac{\beta_T}{\mu} = \frac{(1 + \Phi/\gamma) (\mathcal{V}_s - 1)}{\Phi} \quad (94)$$

W wyniku rozwiązania równania (94) otrzymuje się charakterystyczną krzywą S (rys. 33). Punkty bifurkacji równania (94) odpowiadają warunkom krytycznym zapłonu gaśnięcia i wyznacza się je z równania (94) oraz z równania otrzymanego przez zróżniczkowanie względem $\mathcal{V}_s$ obu stron równania (94)

$$\frac{1}{1 + \Phi/\gamma} = \frac{2 v_s^2}{\gamma(v_s^2 - 1)} \quad (95)$$



Rys.33. Przykład rozwiązania $v_s = f(\beta_T/\mu)$

Rozwiązanie układu równań (94) i (95) pozwala wyznaczyć wartość modułu Thielea Φ w warunkach krytycznych zapłonu

$$\Phi^* = \frac{1}{2} \frac{\gamma\mu}{\beta_T} (1 - 1/v_s^*)^2 \quad (96)$$

Przedstawiając równanie (96) w zmiennych wymiarowych oraz przyjmując w warunkach zapłonu

$$T_s^* - T_\infty^* \approx R_g T_\infty^{*2}/E \quad \text{ i } \quad \exp(-E/R_g T_s^*) = e \cdot \exp(-E/R_g T_\infty^*) \quad ,$$

równanie (96) upraszcza się do postaci

$$[\exp(-E/R_g T_\infty^*)]^{1/2} = \frac{1}{2} \frac{R_g T_\infty^{*2}}{E} \frac{\lambda_2}{Q Y_\infty \rho_2 r_0} (S_p d_a D_{ef} e k_0)^{-1/2} \quad (97)$$

Równanie (97) może być dalej uproszczone jeśli założyć, że w warunkach zapłonu dyfuzja utleniacza w porach jest dyfuzją Knudseną [92]. W tych warunkach efektywny współczynnik dyfuzji opisuje formuła [92]

$$D_{ef} = 1,94 \frac{\varepsilon^2}{S_p d_a \tau} (T/M)^{1/2} \quad (98)$$

(gdzie τ jest krętością; zwykle $\tau \approx 2$, a M - masą cząsteczkową gazu) i równanie (97) upraszcza się do postaci

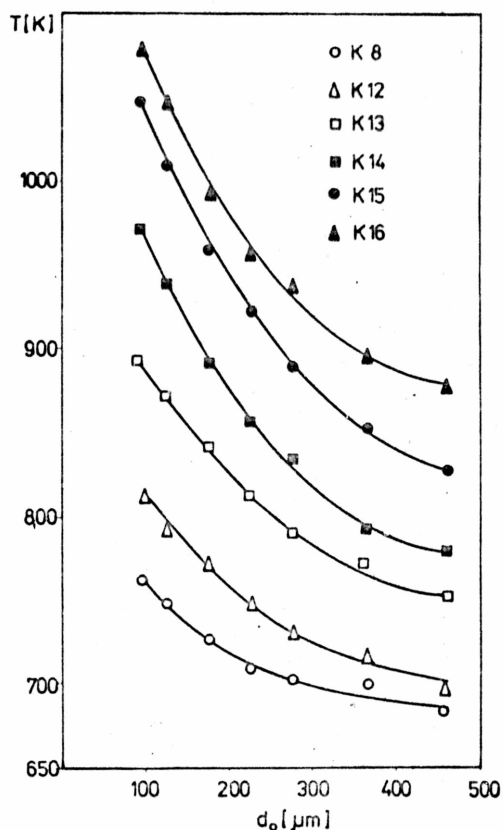
$$Ek_0^{1/2} [\exp(-E/R_g T_\infty^*)]^{1/2} = \frac{1}{2} R_g T_\infty^{*2.75} \frac{\lambda_2 \varepsilon}{273 \cdot 0,68 Q Y_\infty \varrho_2 r_0} \quad (99)$$

lub przez analogię do wzoru (90)

$$\ln \left(\frac{T_\infty^{*2.75}}{d_0 \varepsilon} A \right) = \ln(Ek_0^{1/2}) - \frac{1}{2} \frac{E}{R_g T_\infty^*}, \quad (100)$$

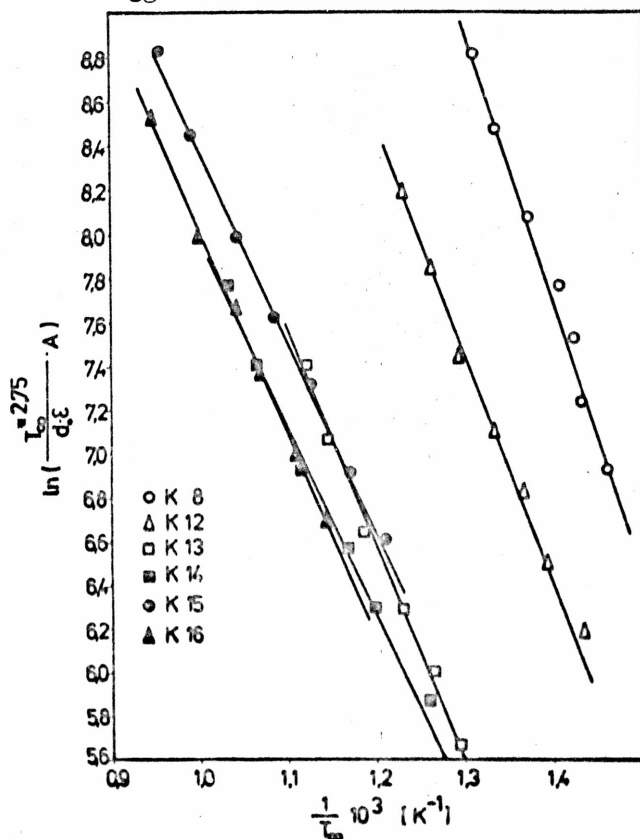
gdzie A jest drugim członem prawej strony równania (99).

Równanie (100) we współrzędnych $\left(\ln \left(\frac{T_\infty^{*2.75}}{d_0 \varepsilon} A \right), \frac{1}{T_\infty^*} \right)$ przedstawia równanie prostej o nachyleniu $E/2R_g$. Dla określenia E i k_0 dalsza droga postępowania podobna jest do przedstawionej w punkcie 6. Wyznacza się doświadczalnie zależność krytycznej temperatury zapłonu T_∞^* od średnicy ziarna dla witrytu i jego karbonizatów. Rezultaty badań przedstawiono na rysunku 34.



Rys.34. Zależność krytycznej temperatury zapłonu T_∞^* od średnicy ziarna

Rysunek 35 przedstawia zależność (100) we współrzędnych $(\ln(\frac{T_{\infty}^{2.75}}{d_0 \varepsilon} \cdot A), \frac{1}{T_{\infty}})$.



Rys.35. Wykresy dla określenia E i k_0

Wyznaczone w ten sposób wartości rzeczywistych stałych kinetycznych przedstawiono w tabeli 13.

Tabela 13. Rzeczywiste stałe kinetyczne zapłonu węgla

Próba	Symbol próby	E_t , kJ/mol	$k_{0,t}$ m/s
Węgiel płomienny, witryt (typ 31)	K-8	204,4	$2,04 \cdot 10^{11}$
Karbonizat ($T_k = 473$ K)	K-12	172,6	$1,0 \cdot 10^7$
Karbonizat ($T_k = 773$ K)	K-13	161,0	$4,7 \cdot 10^5$
Karbonizat ($T_k = 973$ K)	K-14	140,8	$1,2 \cdot 10^4$
Karbonizat ($T_k = 1173$ K)	K-15	137,4	$2,5 \cdot 10^4$
Karbonizat ($T_k = 1373$ K)	K-16	155,0	$8,5 \cdot 10^4$

Otrzymane wartości energii aktywacji zmieniają się od 137,4 do 204,4 kJ/mol i są zbliżone do wartości rzeczywistych energii aktywacji E_t przedstawionych w tabeli 9.

Ocena udziału powierzchni wewnętrznej w reagowaniu

Wartości krytycznych temperatur zapłonu rosną równolegle z temperaturą karbonizacji. Przypuszczać zatem można, że zależą one przede wszystkim od tych cech badanych materiałów, które także zmieniają się równomiernie w procesie karbonizacji, a więc od składu elementarnego, stopnia uporządkowania substancji węglowej i rozwoju układu kapilarnego. Własności te decydują o wielkości powierzchni aktywnej ASA i dlatego interesującym będzie porównanie zmian reakcyjności badanych karbonizatów ze zmianami wymienionych cech paliwa.

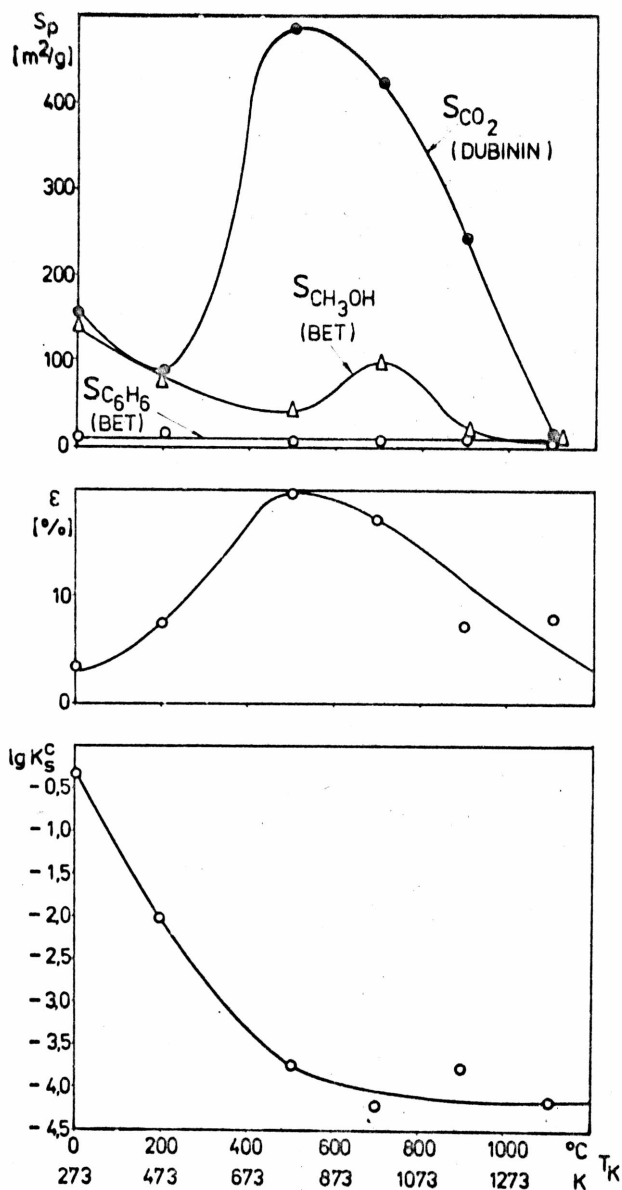
Przebieg zmian reakcyjności K_S^0 badanych produktów przedstawiono na rysunku 36. Reakcyjność K_S^0 określono przy założeniu, że reakcja węgla z tlenem jest pierwszego rzędu względem koncentracji tlenu. Wyznaczono ją z zależności

$$K_S^0 = \beta k_{O,t} Y_{\infty} \rho_2 \exp(-E_t/R_g T), \quad (101)$$

gdzie stałe E_t i $k_{O,t}$ wzięte były z tabelki 13.

Podobnie jak w pracach [62, 63] wymienionych w punkcie 2.5 rozdziału III ze wzrostem temperatury karbonizacji koks staje się mniej reakcyjny. Wzajemne porównanie krzywych przedstawionych na rysunku 36 prowadzi do wniosku, że brak jest związku między wartościami K_S^0 , S_{CO_2} , S_{CH_3OH} i ε . Przesuwając się w kierunku wyższych temperatur karbonizacji widać, że próby charakteryzujące się wyższymi powierzchniami S_{CO_2} wynoszącymi około 500 i 400 m²/g posiadają niższą reakcyjność niż próby materiału wyjściowego, który posiadał znacznie niższą powierzchnię wewnętrzną. Rezultat ten zdaje się potwierdzać hipotezę przedstawioną w punktach 2.5 i 3 rozdziału III, z której wynika, że reakcyjność koksu jest raczej proporcjonalna do dostępnej, aktywnej powierzchni ASA, niż do całkowitej powierzchni ziarna.

Ze wzrastającą temperaturą karbonizacji w formule (101) zmienia się najbardziej współczynnik przedeksponencjalny $k_{O,t}$,



Rys.36. Zmiany powierzchni właściwej, porowatości i reakcyjności w procesie karbonizacji wityrytu wydzielonego z węgla typu 31

który z kolei zależy od koncentracji centrów aktywnych zgodnie z zależnością (5). W ten sposób zmiany w liczbie centrów aktywnych wywołane procesem karbonizacji będą głównie zmieniać wartość k_0 .

8. Czas indukcji zapłonu

Jeżeli temperatura pieca jest wyższa od temperatury krytycznej zapłonu, to po czasie zwłoki t_z , zwanej czasem indukcji zapłonu, nastąpi zapłon.

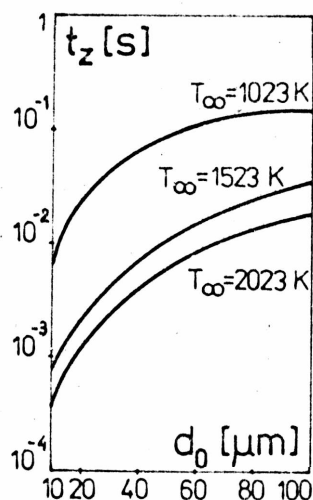
Zależność czasu indukcji zapłonu od własności paliwa i warunków spalania jest jednym z podstawowych problemów teorii spalania. Matematycznie moment zapłonu określony jest następująco [126]:

$$\left. \frac{d^2T}{dt^2} \right|_{t=t_z} = 0. \quad (102)$$

Odpowiada on maksymalnej szybkości wzrostu temperatury ziarna i można utożsamiać go z momentem rozbłysku powierzchni ziarna [126].

Jeżeli pominąć konsumpcję fazy stałej do momentu zapłonu, to całkując numerycznie równanie (44), od momentu umieszczenia ziarna w piecu ($t = 0$) do $t = t_z$, można analizować teoretycznie zależność czasu indukcji zapłonu od takich parametrów jak: średnica ziarna, koncentracja tlenu, temperatura otoczenia i stałe kinetyczne utleniania. Rysunki 15 i 16 przedstawiają określoną na drodze numerycznej zależność czasu indukcji zapłonu od średnicy ziarna węglowego. Zawierają one także wyniki pomiarów czasów indukcji zapłonu dla witrytu i fuzytu, potwierdzając przydatność prostego modelu zapłonu.

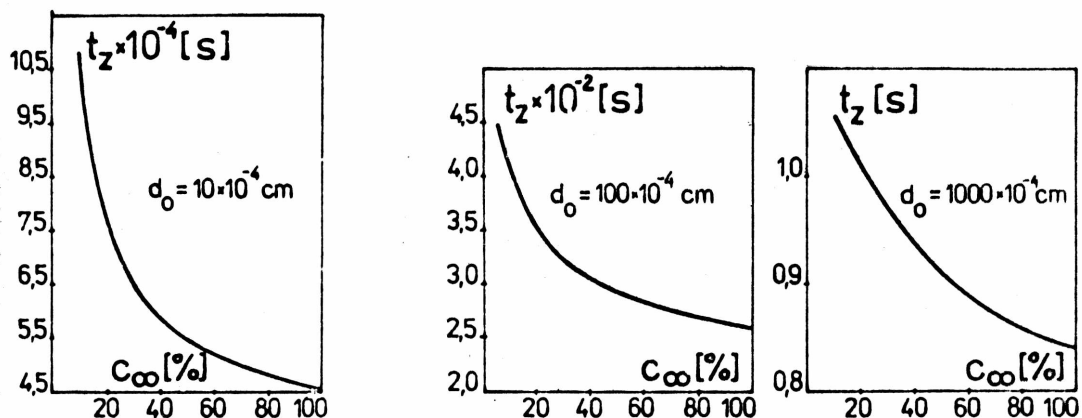
Przykład zmian czasu indukcji zapłonu od wymiaru ziarna przy różnych temperaturach utleniacza przedstawia rysunek 37.



Rys.37. Zależność czasów indukcji zapłonu od wymiaru ziarna przy różnych temperaturach otoczenia T_∞

Na przykład obniżenie temperatury otoczenia od 2023 do 1023 K powoduje wzrost czasu zapłonu od 6 do 96 ms dla ziarna o średnicy 50 μm .

Wpływ koncentracji tlenu na czas indukcji zapłonu przedstawia rysunek 38.

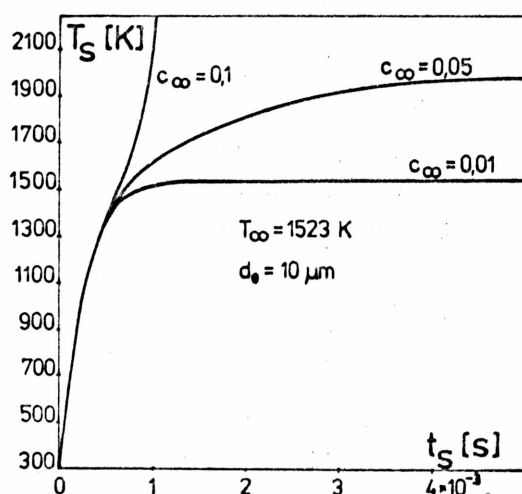


Rys.38. Zależność czasu zapłonu od koncentracji utleniacza

Potwierdza on hiperboliczny charakter zależności czasu indukcji zapłonu od koncentracji tlenu wynikający z określonego niżej adiabatycznego czasu opóźnienia zapłonu. Wzrost koncentracji tlenu od 10 do 21 % obj. powoduje zmniejszenie czasów zapłonu o 31,19 i 4 % odpowiednio dla ziaren o średnicach: 10, 100 i 1000 μm .

Inną interesującą cechą zapłonu węgla przy niskich koncentracjach tlenu jest możliwość "płynnego przejścia" z niskotemperaturowego obszaru spalania do obszaru wysokich temperatur spalania. Jak to widać na przykładzie rysunku 39, obniżenie koncentracji tlenu od 10 do 5 % obj. powoduje dwa różne sposoby zapłonu: a) przy niskiej koncentracji (10 % obj.) zapłon odbywa się skokowo, b) przy koncentracji 5 % obj. przejście z obszaru niskotemperaturowego do wysokotemperaturowego odbywa się w sposób płynny. Drugi sposób zapłonu odpowiada przypadkowi, w którym krzywa S nie posiada punktów bifurkacji (rys. 17b lub 18).

Istnieje możliwość przybliżonego określenia czasu indukcji zapłonu, bowiem moment zapłonu t_z poprzedzony jest



Rys.39. Zmiana temperatury ziarna w trakcie zapłonu przy różnych koncentracjach tlenu

innym punktem przegięcia t_i krzywej $T = T(t)$, który uważany jest za początek procesu reagowania chemicznego ziarna [127]. Stąd proces zapłonu dzieli się - umownie - na okres chemicznie obojętnego nagrzewania ziarna t_i oraz na okres adiabatycznego reagowania ($t_a = t_z - t_i$). Takie uproszczenie pozwala na określenie czasów t_i i t_a przez przybliżone całkowanie równania (44).

Mianowicie czas t_i wyznacza się całkując równanie nagrzewania

$$\frac{1}{6} d_a c_{p1} d_o \frac{dT}{dt} = \alpha (T_\infty - T) \quad (103)$$

otrzymując w wyniku

$$t_i = \frac{1}{6} \frac{c_{p1} d_a d_o}{\alpha} \ln \left(\frac{T_\infty - T_0}{T_\infty - T_{z1}} \right), \quad (104)$$

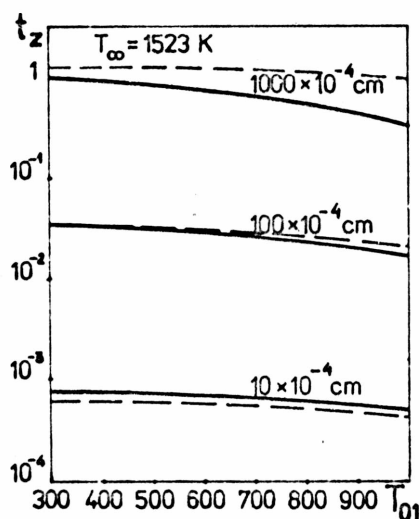
gdzie α jest sumarycznym współczynnikiem wymiany energii cieplnej między ziarnem a otoczeniem na drodze przewodzenia i promieniowania, $\alpha = 2 \lambda_2 / d_o + 4 \epsilon \sigma T_\infty^3$.

Adiabatyczny czas indukcji zapłonu wyznacza się pomijając w równaniu (44) straty energii cieplnej oraz przyjmując założenie o kinetycznym charakterze reakcji ($\exp(E/R_g T)/k_0 \gg d_o/2D$)

$$\frac{1}{6} d_0 c_{p1} d_a \frac{dT}{dt} = \frac{12}{32} \frac{273 Q \varphi \rho_2}{T_\infty} k_0 Y_\infty \exp(-E/R_g T) . \quad (105)$$

Otrzymuje się w ten sposób

$$t_a \approx \frac{4}{9} \frac{c_{p1} d_a T_\infty T_{z1}^2 d_0}{273 \varphi \rho_2 Y_\infty k_0 Q E} \exp(E/R_g T_{z1}) . \quad (106)$$



Rys.40. Wpływ temperatury początkowej na czas zapłonu w zależności od średnicy ziarna.

— czas t_z wyznaczony numerycznie,
 -- czas t_z wyznaczony w sposób przybliżony.

Porównanie tak obliczonego czasu indukcji zapłonu z obliczonym przez numeryczne całkowanie równania (44) przedstawia rysunek 40.

VI. SPALANIE CZĘŚCI LOTNYCH

1. Rezultaty badań doświadczalnych

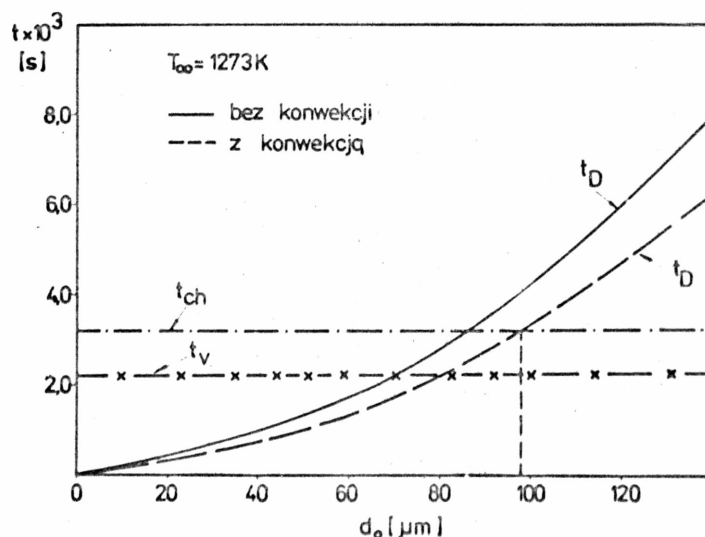
Zarejestrowane na filmie przykłady spalania części lotnych pokazano na rysunku 12. Obserwowano, że dla dużych ziaren węglowych ($d_0 > 200 \mu\text{m}$) następuje zapłon gazowych produktów pirolizy. W pobliżu ziarna na sferycznej powierzchni ustala się dyfuzyjna strefa spalania części lotnych. Występuje tu duże podobieństwo do spalania kropli oleju, pomimo różnych mechanizmów powstawania palnej mieszaniny gazowej. Paliwa płynne bowiem odparowują tylko na powierzchni kropli, a piroliza ziaren paliwa stałego odbywa się w całej ich objętości.

Spalanie części lotnych odbywa się wg trzech kolejnych etapów: 1) pirolizy, 2) mieszania się części lotnych z powietrzem, i 3) reakcji chemicznej spalania. Stąd całkowity czas spalania części lotnych t_v będzie wynosił

$$t_v = t_p + t_D + t_{ch} \quad , \quad (107)$$

gdzie t_p jest czasem niezbędnym na odgazowanie części lotnych, t_D - czasem potrzebnym na powstanie mieszaniny lotnych produktów pirolizy i utleniacza, a t_{ch} - czasem reakcji chemicznej.

Porównanie czasów trwania poszczególnych etapów przedstawiono na rysunku 41.



Rys.41. Czasy trwania pirolizy, mieszania się części lotnych z utleniaczem i reakcji chemicznej

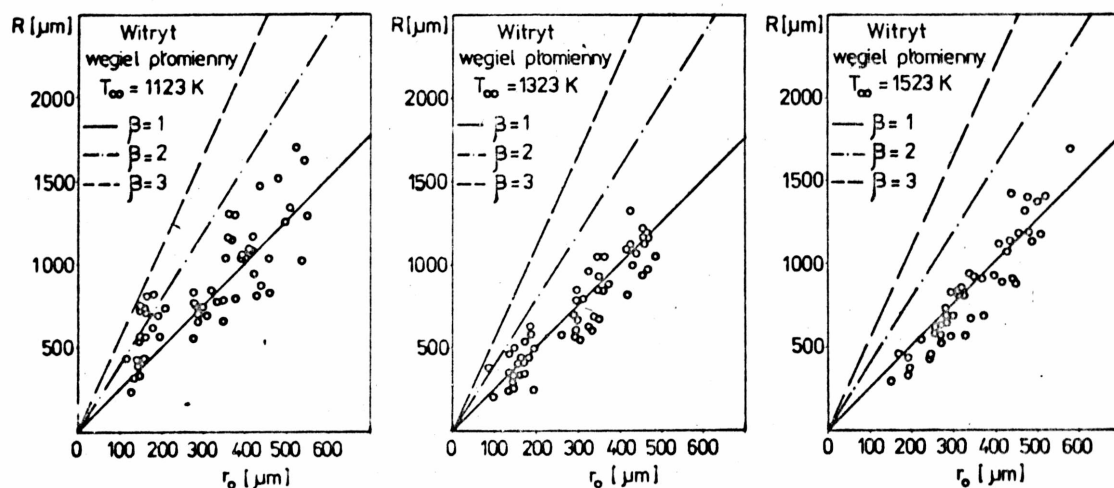
Czas mieszania części lotnych z utleniaczem t_D obliczono wg zależności (122) i (126) podanych w następnym punkcie. Czas reakcji chemicznej t_{ch} wg Fielda i in. [71] wynosił 3,2 ms w temperaturze 1273 K. Czas pirolizy określano wg zależności (UZUPEŁNIENIE E)

$$t_p = 1/k_{o,v} \exp(-E_v/R_g T) .$$

Dla ziaren o średnicy $d_0 > 100 \mu m$ szybkość wydzielania i spalania części lotnych jest większa od szybkości mieszania się lotnych produktów pirolizy z tlenem. Dla ziaren mniejszych od $100 \mu m$ szybkość wydzielania i szybkość wynoszenia części lotnych jest mniejsza od normalnej szybkości spalania. Wówczas nie powstaje mieszanina palna i nie tworzy się wokół ziarna zamknięty front spalania części lotnych. Ziarna węglowe spalają się wyłącznie na powierzchni fazy stałej (por. rozdz. V p.4).

W rezultacie badań rejestrowano położenie frontu spalania części lotnych R oraz czas spalania t_v . Analizę materiału doświadczalnego przeprowadzono na przykładzie węgla płomienno-

wego. Średnią wartość położenia frontu płomienia R określano wg formuły $\frac{1}{t_v} \cdot \int_0^{t_v} R(t) dt = R$. Zmierzone w ten sposób wartości R przedstawiono na rysunku 42.

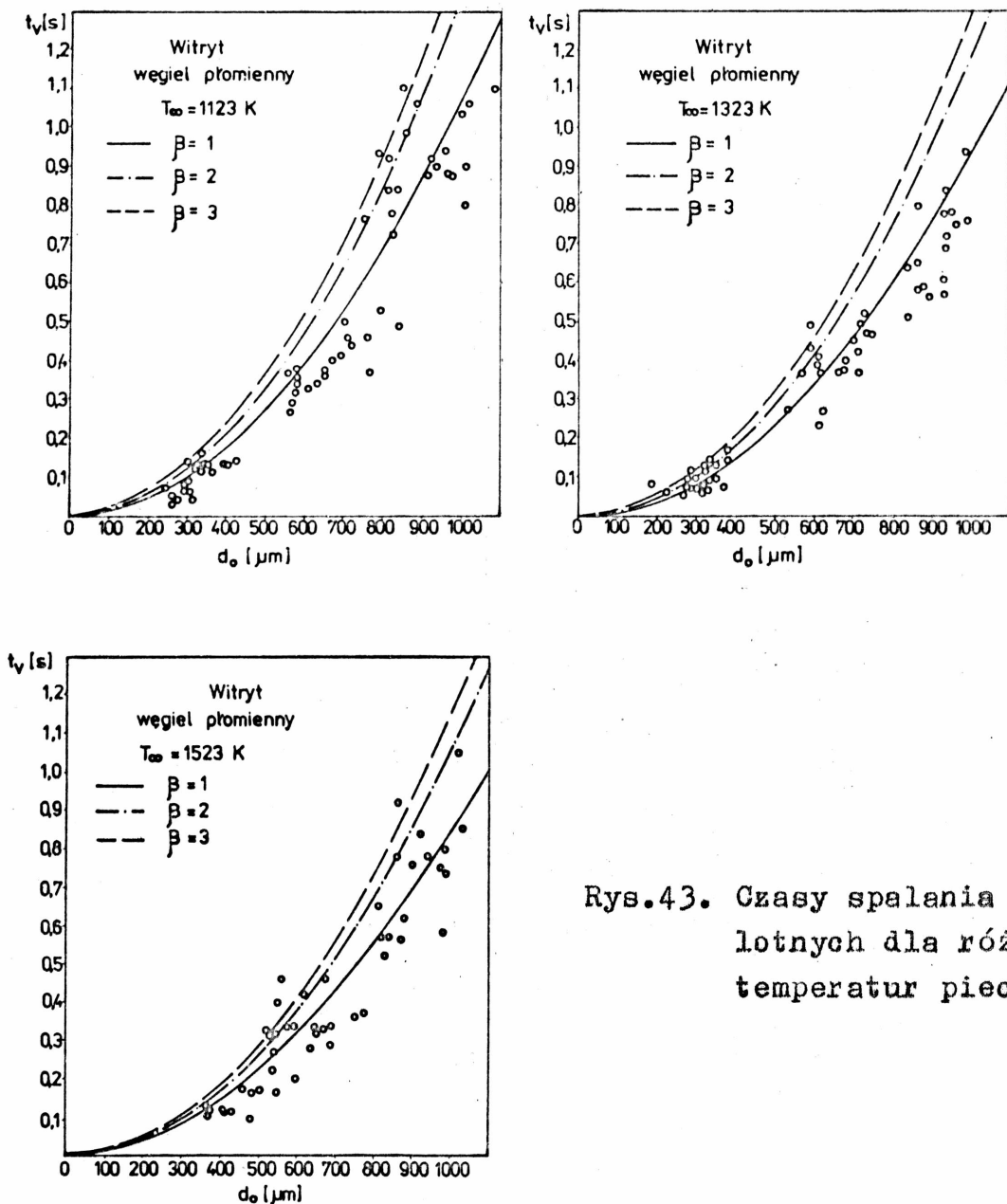


Rys.42. Położenie frontu spalania części lotnych dla różnych temperatur pieca

Czas spalania t_v określano przez pomiar zaczernionego odcinka taśmy filmowej. Jeżeli przedstawić na rysunku (rys.43) związek między czasem spalania części lotnych t_v i średnicą ziarna d_0 , to może on być wyrażony zależnością [128]

$$t_v = k d_0^2, \quad (108)$$

gdzie k jest dowolną stałą. Podobna formuła opisuje podstawowe prawo spalania kropli paliwa [2] .



Rys.43. Czasy spalania części lotnych dla różnych temperatur pieca

Dla spalania części lotnych stałą k można wyznaczyć przyjmując założenie, że o szybkości spalania części lotnych decyduje szybkość powstawania mieszaniny palnej.

2. Dyfuzyjna teoria spalania części lotnych

Sformułowanie problemu

Przyjmuje się, że spalanie lotnych produktów pirolizy dla dużych ziaren odbywa się w obszarze dyfuzyjnym, tzn. że $t_v \approx t_D$. Wówczas strefa spalania części lotnych jest powierzchnią, na której koncentracja lotnych produktów pirolizy i tlenu równa jest zero, a reagenty osiagają strefę spalania ze stechiometryczną ilością. Warunki takiego spalania opisuje prosty model będący rozwinięciem stacjonarnego modelu spalania kropli paliwa. Przyjmuje się następujące założenia:

- a) proces jest izotermiczny i temperatura ziarna równa jest temperaturze otoczenia
- b) części lotne spalają się do CO_2 i H_2O ,
- c) proces pirolizy odbywa się ze stałą szybkością [129],
- d) spalanie odbywa się na sferycznej powierzchni otaczającej ziarno.

Równania zachowania z warunkami brzegowymi dla tlenu i części lotnych są następujące:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \varrho_2 D_o \frac{dY_o}{dr} \right) - \varrho_2 v(r) \frac{dY_o}{dr} = 0, \quad r \in (r_o, \infty), \quad (109)$$

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \varrho_2 D_f \frac{dY_f}{dr} \right) - \varrho_2 v(r) \frac{dY_f}{dr} = 0, \quad r \in (r_o, \infty), \quad (110)$$

$$Y_o = 0, \quad r = r_o, \quad Y_f = Y_{f,s}, \quad (111)$$

$$Y_{f,R} = 0, \quad r = R, \quad Y_{o,R} = 0, \quad (112)$$

$$Y_o = Y_\infty, \quad r \rightarrow \infty, \quad Y_f = 0. \quad (113)$$

Równania (109-113) uzupełnia się warunkiem równości strumieni tlenu i części lotnych na powierzchni stechiometrycznej

$$-D_o \frac{dY_o}{dr} = \beta D_f \frac{dY_f}{dr}, \quad r = R. \quad (114)$$

W rezultacie rozwiązania równań (109) i (110) z warunkami brzegowymi (111-113) przy założeniu, że $D_o = D_f \equiv D$,

otrzymuje się rozkłady koncentracji tlenu i części lotnych w otoczeniu ziarna:

$$Y_o = \frac{Y_\infty}{1 - e^{-M/R}} (e^{-M/r} - e^{-M/R}) \quad (115)$$

i

$$Y_f = \frac{Y_{f,s}}{e^{-M/r_o} - e^{-M/R}} (e^{-M/r} - e^{-M/R}) , \quad (116)$$

gdzie $M = r_o^2 v(r_o)/D$.

Czas spalania części lotnych i położenie płomienia

Z warunku (114) wynika położenie strefy spalania części lotnych

$$R = \frac{M}{\ln\left(\frac{Y_\infty + \beta Y_{f,s}}{\beta Y_{f,s} + Y_\infty e^{-M/r_o}}\right)} \quad (117)$$

Nieznana wartość M wyznacza się z bilansu części lotnych na powierzchni ziarna (26)

$$M = \frac{\ln(1 - Y_{f,s})}{\left(\frac{1}{R} - \frac{1}{r_o}\right)} , \quad (118)$$

i wówczas ostateczna postać wyrażenia (117) będzie następująca:

$$R = \frac{\ln(1 - Y_{f,s})}{\left(\frac{1}{R} - \frac{1}{r_o}\right) \ln\left(\frac{Y_\infty + \beta Y_{f,s}}{\beta Y_{f,s} + Y_\infty e^{-M/r_o}}\right)} \quad (119)$$

Przy założeniu, że wydzielanie produktów pirolizy odbywa się ze stałą szybkością, w czasie spalania części lotnych z ziarna wydzielili się

$$\dot{m} = 4 \pi \rho_2 D \frac{\ln(1 - Y_{f,s})}{\left(\frac{1}{R} - \frac{1}{r_o}\right)} t_v \quad (120)$$

części lotnych.

Równocześnie ilość wydzielonych lotnych produktów pirolizy jest równa ich ilości zawartej w węglu

$$\dot{m} = \frac{4}{3} \pi r_o^3 d_a^{daf} v^{daf} \quad (121)$$

Porównując oba wyrażenia, otrzymamy formułę na czas spalania części lotnych

$$t_v = \frac{1}{3} \frac{r_o^3 d_a^{daf} v^{daf} \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{r_o} \right)}{\rho_2 D \ln(1 - Y_{f,s})} \quad (122)$$

Dla $M \rightarrow 0$, tj. w warunkach pominięcia strumienia Stefana, zależności (115), (116), (119) i (122) są podobne do przedstawionych w pracy [130]. Ich postać jest wówczas następująca:

$$Y_o = Y_\infty (1 - R/r) \quad (123)$$

$$Y_f = \frac{Y_{f,s} r_o}{R - r_o} (R/r - 1) \quad (124)$$

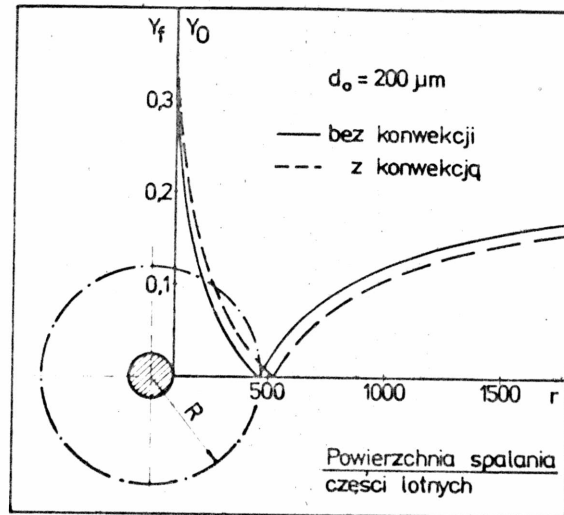
$$R = r_o (1 + \beta Y_{f,s} / Y_\infty) \quad (125)$$

$$t_v = \frac{1}{3} \frac{r_o^2 d_a^{daf} v^{daf}}{D \rho_2 \left(\frac{Y_\infty}{\beta} + Y_{f,s} \right)} \quad (126)$$

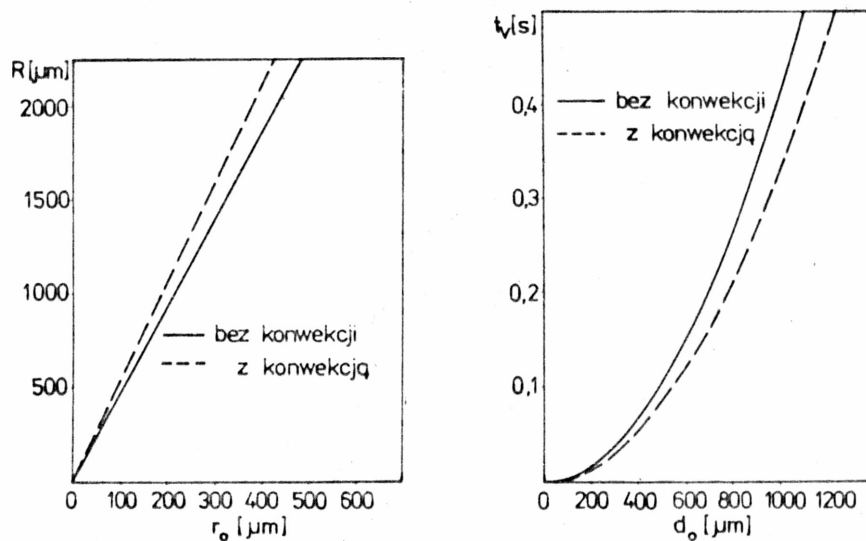
Na rysunkach 44 i 45 porównano profile koncentracji tlenu i części lotnych oraz wartości R i t_v dla $M = 0$ (linia ciągła) i $M \neq 0$ (linia przerywana). Obliczenia wykonano dla stałych fizycznych przedstawionych w tabeli 14.

Tabela 14. Dane do obliczeń [130]

Temperatura T_∞ , K	$Y_{f,s}$	Y_∞	$D = D_o$ m^2/s	β	v^{daf} %	d_a^{daf} kg/m^3	ρ_{23} kg/m^3
1273	0,335	0,2318	$3,1 \cdot 10^{-4}$	2,1	44,4	$1,11 \cdot 10^3$	0,272



Rys.44. Profile koncentracji tlenu Y_0 i części lotnych Y_f w otoczeniu ziarna



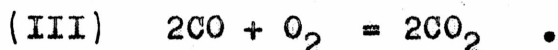
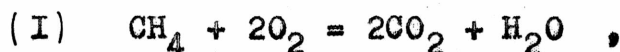
Rys.45. Czasy spalania części lotnych i położenie frontu spalania części lotnych

Wyznaczone różnice w wartościach R i t_v wynoszą odpowiednio 13 i 21 % dla ziarna o średnicy 1000 μm .

Rezultaty porównania z eksperymentem

Przeprowadzono próbę porównania wartości R i t_v , określonych wg zależności (125) i (126), z wynikami doświadczalnymi przedstawionymi na rysunkach 42 i 43.

W celu określenia nieznanej wartości współczynnika stechiometrycznego β przyjęto, że części lotne reagują z tlenem wg następujących reakcji:



Współczynnik stechiometryczny ($\beta = \nu_{O_2} / \nu_{F,M_F}$) dla reagowania mieszaniny gazowej równy jest

$$\beta = \sum_i \beta_i Y_{F,i} \quad . \quad (127)$$

Udziały masowe poszczególnych składników w częściach lotnych $Y_{F,i}$ określono wg tabeli 6. Wyznaczone w ten sposób wartości β zmieniały się od 1,5 do 2,3. Obliczenia porównawcze wykonano dla trzech wartości β : 1) $\beta = 1$ (linia ciągła), 2) $\beta = 2$ (linia punktowo-przerywana), i 3) $\beta = 3$ (linia przerywana).

Podobnie, na podstawie tabeli 6, wyznaczono również wartość udziału masowego części lotnych na powierzchni ziarna $Y_{F,s}$. Wartość $Y_{F,s}$ określono wg zależności

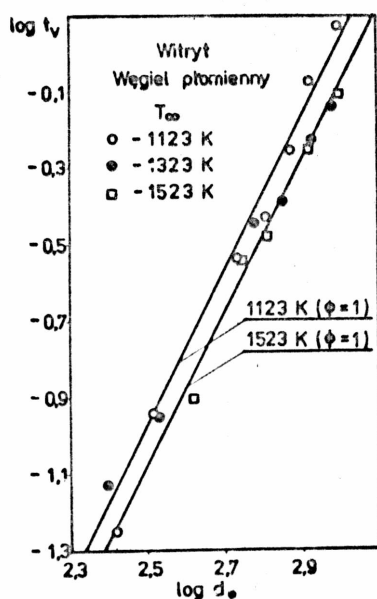
$$Y_{F,s} = \frac{\sum_i \nu_i q_i}{Q_2} \quad , \quad (128)$$

gdzie ν_i oznacza udział objętościowy poszczególnych składników palnych w mieszaninie gazowej. Wyznaczone wartości $Y_{F,s}$ zmieniały się od 0,14 do 0,57. Do obliczeń wzięto wartość $Y_{F,s} = 0,35$.

Z przedstawionego na rysunkach 42 i 43 porównania wynika, że wartości R i t_v dość dobrze zgadzają się z odpowiednimi wielkościami określonymi wg dyfuzyjnej teorii spalania. Brak zależności R od temperatury T_∞ - zgodnie z wzorem (125) - w pełni potwierdziły wyniki badań. Stosunek wielkości frontu do wielkości ziarna równy jest trzy.

Na rysunku 46 przedstawiono czasy spalania części lotnych

wyznaczone dla temperatury $T_{\infty} = 1123-1523$ K. Wykres przedstawiono we współrzędnych $(\lg d_0 - \lg t_v)$. Czasy wyznaczone teoretycznie przedstawiono na wykresie linią ciągłą. Punkty pomiarowe układają się wzdłuż prostej o współczynniku kierunkowym bliskim dwa. Dobra jest również zgodność między czasem spalania obliczonym wg formuły (126) i czasem zmierzonym. Dyfuzyjny charakter spalania części lotnych potwierdza również słaba zależność czasów spalania od temperatury otoczenia.



Rys.46. Czasy spalania części lotnych dla różnych temperatur pieca T_{∞}

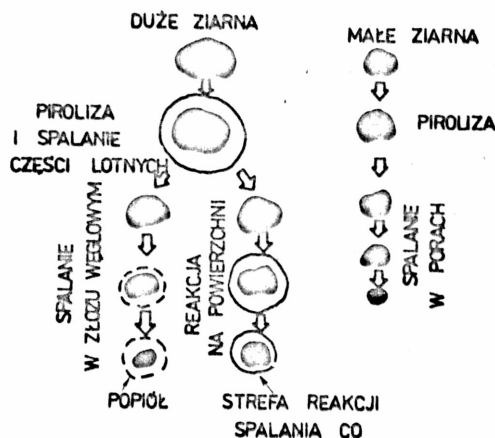
Czasy spalania części lotnych opisane zależnościami (122) lub (126) są słuszne przy założeniu, że lotne produkty pirolizy wydobywają się równomiernie z całej powierzchni ziarna. W rzeczywistości, emisja części lotnych może mieć charakter dużej liczby strumieni wydobywających się z różnych punktów powierzchni ziarna. Wtedy mieszanie z powietrzem będzie szybsze niż, gdyby lotne produkty pirolizy wydzielaly się równomiernie z całej powierzchni. Na przykład Karcz i in. [131, 132] obserwowali, że podczas spalania węgla o dużym stopniu uwęglenia nie zawsze powstaje zamknięty front spalania części lotnych. Często wskutek nierównomiernego wydobywania się gazów powstają lokalne strefy spalania części lotnych.

VII. SPALANIE KOKSU

1. Rezultaty badań doświadczalnych

Stać pozostawość po odgazowaniu węgla (koks) różni się od węgla wyjściowego kształtem i wielkością ziarna, strukturą porowatą, budową krystaliczną oraz reakcyjnością.

Reagowanie koksu z utleniaczem odbywa się na zewnętrznej i wewnętrznej powierzchni ziarna. Sposób spalania ziaren węglowych zależy od ich wielkości i warunków spalania. Przykłady spalania ziaren węglowych przedstawiono schematycznie na rysunku 47.



Rys.47. Różne sposoby spalania ziaren węglowych

Spalanie małych ziaren koksu o średnicy $d_0 < 200 \mu\text{m}$ może odbywać się w całej objętości cząstki. Ze wzrostem średnicy ziarna reakcja przenosi się na zewnętrzną powierzchnię. Jeżeli duże ziarna węglowe spalają się w złożu węglowym, to wokół niespalonego węgla tworzy się warstwa popiołu [2,12]. Natomiast wokół dużych cząstek węglowych spalających się w strumieniu pyłowo-powietrznym, może powstawać sferyczny płomień spalającego się tlenku węgla.

Zarejestrowane na taśmie filmowej przykłady ilustrujące spalanie koksu pokazano na zdjęciach rysunków 11 i 12. W zależności od typu węgla, ziarna węglowe w trakcie wydzielania części lotnych zwiększają swą objętość i zaokrągłają się.

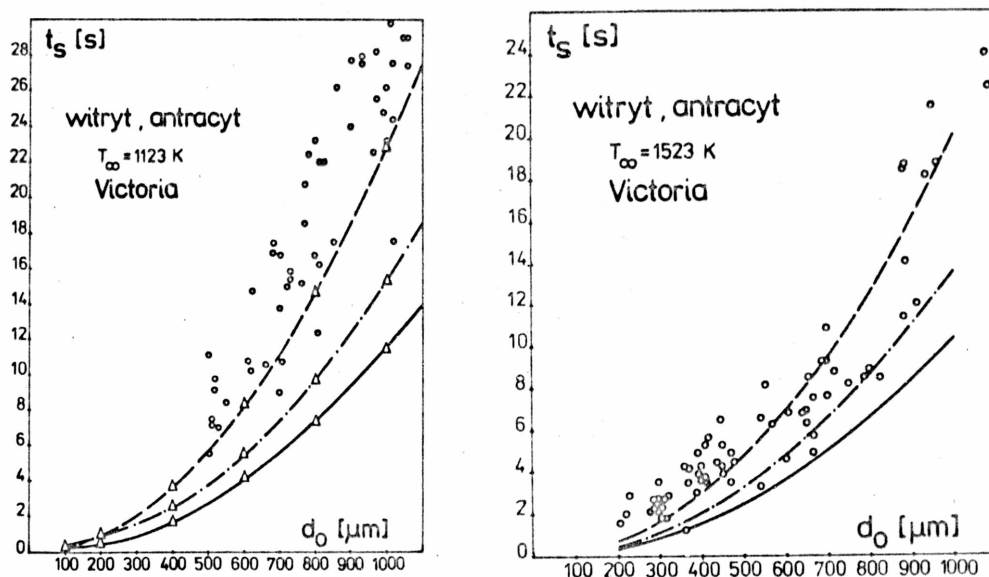
Zmianę rozmiarów ziarna w trakcie nagrzewania nazywa się dylatacją i określa się przez pomiar średnicy ziarna przed i po nagrzewaniu. Wielkość dylatacji definiowano współczynnikiem

$\varphi_d = d_d/d_0$ (gdzie d_d jest średnicą ziarna po nagrzewaniu). Obecnie uznaje się, że ziarna węglowe zwiększają swą objętość wskutek ekspansji części lotnych powstających w reakcji pirolizy [133]. Badane węgle nie posiadają cech plastycznych i w rezultacie wartość φ_d bliska jest jedności. Węgłe koksujące mają maksimum odgazowania w temperaturze bliskiej stanu plastycznego [15] i zgodnie z obserwacjami Karcza i in. [96, 134] ziarna mogą powiększać swój wymiar nawet kilkakrotnie.

Czas spalania koksu t_s określono przez pomiar zaczernionego odcinka taśmy filmowej. Jeżeli przedstawić na rysunku związek między czasem spalania koksu i średnicą początkową ziarna, to może on być przedstawiony, podobnie jak dla spalania części lotnych, empirycznym wzorem

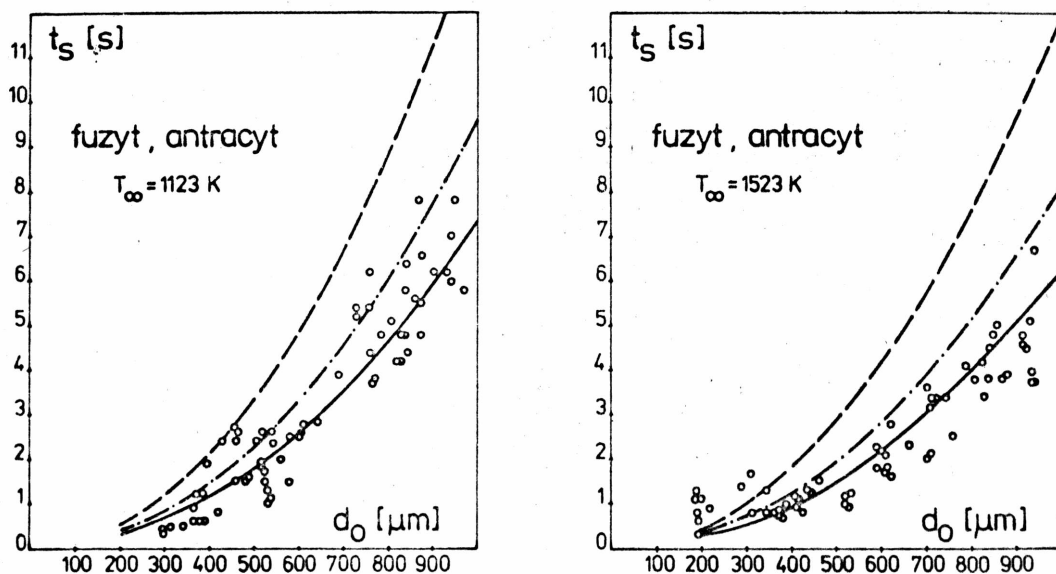
$$t_s = k d_0^2, \quad (129)$$

gdzie k jest dowolną stałą. Zmierzone wartości czasów spalania ziaren koksu antracytu i karbonizatu przedstawiono na rysunkach 48, 49 i 50.

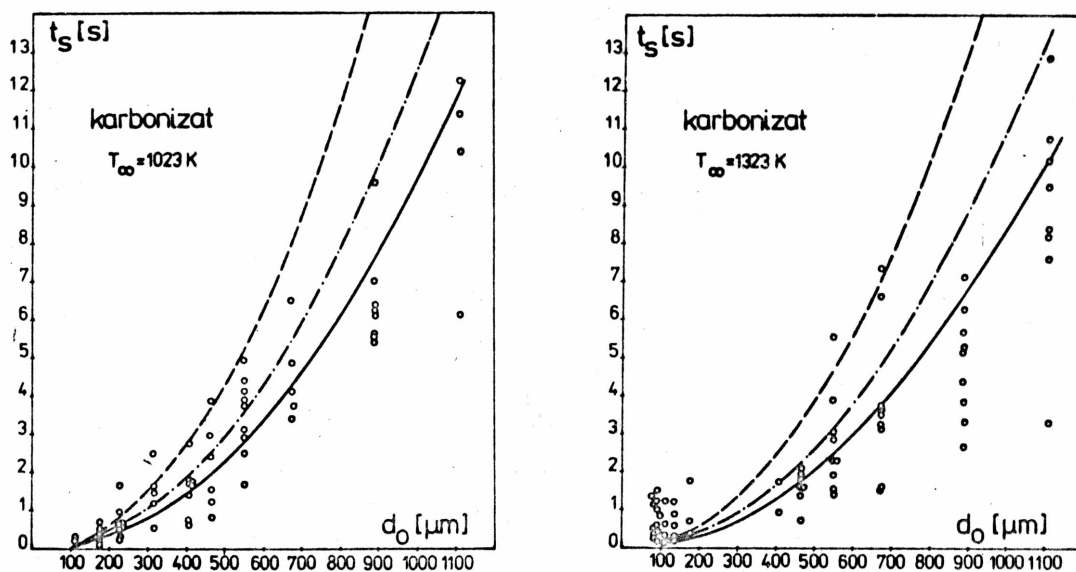


Rys.48. Zależność czasu spalania koksu witrýtu węgla typu 42 od średnicy ziarna

Proporcjonalność t_s do d_0^2 świadczy o dyfuzyjnym charakterze spalania ziaren koksu [4, 71, 133, 135].

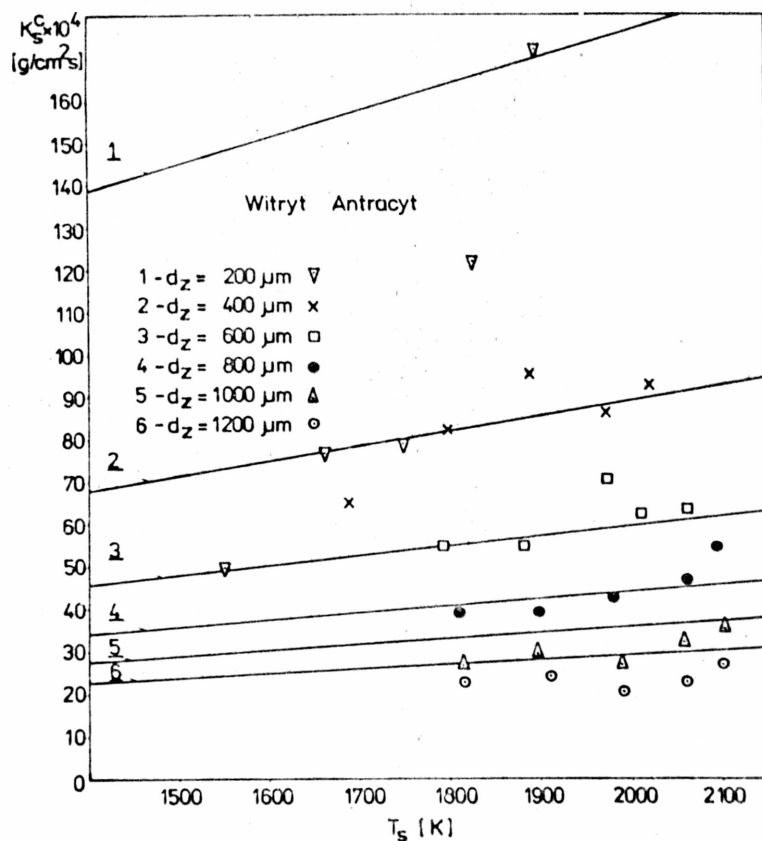


Rys.49. Zależność czasu spalania koksu fuzytu węgla typu 42 od średnicy ziarna

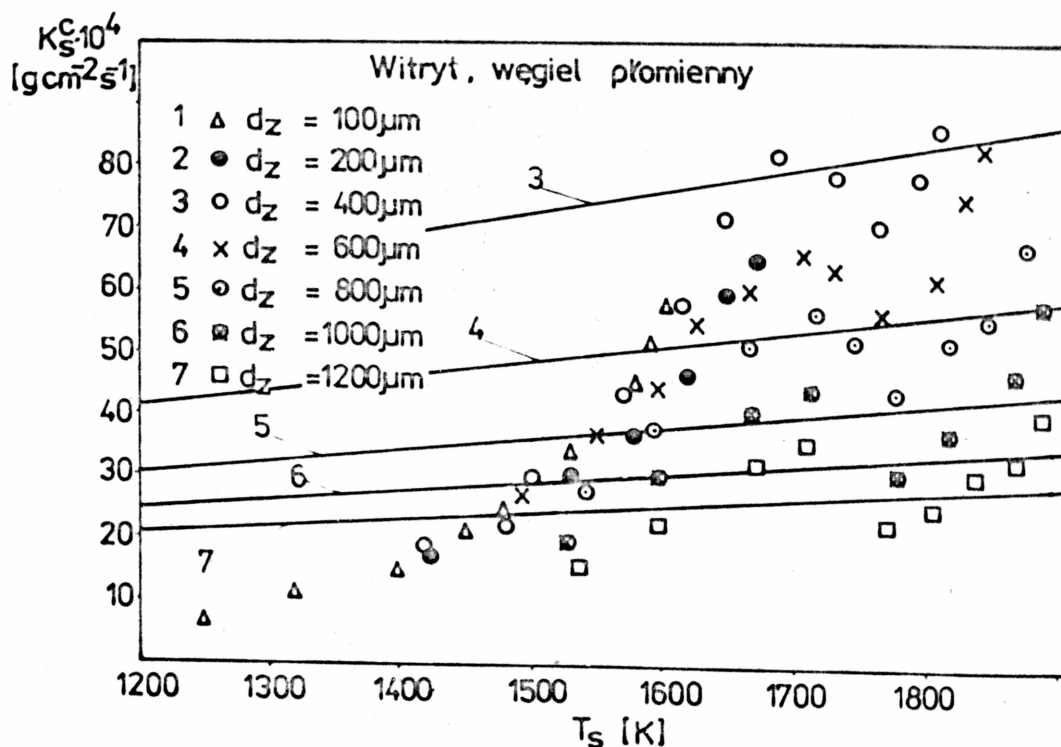


Rys.50. Zależność czasu spalania karbonizatu od średnicy ziarna

Podobne wnioski wynikają z interpretacji danych pomiarowych dla powierzchniowej szybkości spalania K_s^0 . Na rysunkach 51 i 52 dla różnych wielkości ziaren przedstawiono szybkość spalania w zależności od temperatury ziarna.



Rys.51. Szybkość spalania witrytu węgla typu 42 w zależności od temperatury ziarna



Rys.52. Szybkość spalania witrytu węgla typu 31 w zależności od temperatury ziarna

Szybkość reagowania określano z szybkości ubywania średnicy cząstki węglowej rejestrowanej na taśmie filmowej. Powierzchniową szybkość spalania definiuje się jako ilość gramów węgla wypalonych z powierzchni ziarna w czasie jednej sekundy. Wyznacza się ją zgodnie z zależnością (7), która po przekształceniu przyjmuje następującą postać:

$$K_s^o = - \frac{1}{S} \frac{dm}{dt} = - \frac{1}{2} \left(d_a^{daf} \cdot \frac{d(d_o)}{dt} + \frac{d_o}{3} \frac{d(d_a^{daf})}{dt} \right) . \quad (130)$$

Rejestracja zmian średnicy ziarna koksu podczas spalania wykazała systematyczne zmniejszenie się wielkości cząstki z wypaleniem. Fakt, że średnica ziarna zmniejsza się z wypaleniem wskazuje na niewielki udział wewnętrznej powierzchni w spalaniu. Nie powstaje również podczas nagrzewania struktura porowata złożona z dużych, pustych pęcherzy [136]. W tych warunkach można założyć, że gęstość węgla pozostaje stała podczas reagowania i ostateczna formuła wg, której określano powierzchniową szybkość spalania przedstawiała się następująco [137, 138]:

$$K_s^o = \frac{1}{6} \frac{d_o d_a^{daf}}{K_\varphi \varphi_{kt_s}^2} , \quad (131)$$

gdzie d_a^{daf} oznacza gęstość pozorną węgla, φ_k - współczynnik określający stosunek bieżącej średnicy ziarna koksu do średnicy ziarna wyjściowego, a K_φ - współczynnik kształtu określający odstępstwo rzeczywistego kształtu ziarna od kształtu kulistego przyjmowanego do obliczeń. Zgodnie z danymi doświadczalnymi przedstawionymi na rysunkach 51 i 52, ze zmniejszaniem się wymiaru początkowego ziarna szybkość spalania rośnie. Niewielki wpływ na zmiany szybkości spalania dużych ziaren miała natomiast temperatura ziarna i rodzaj paliwa. Świadczy to o dyfuzyjnym charakterze spalania.

Dyfuzyjny charakter spalania ziaren węglowych może być potwierdzony kinetyczno-dyfuzyjną teorią spalania węgla. W rzeczywistości, jak to zostanie dalej wykazane, wiele danych doświadczalnych nie można wyjaśnić i opisać tylko w oparciu o dyfuzyjno-kinetyczną teorię. Do nich między innymi należy: pojawienie się maksimum szybkości spalania w wyso-

kich temperaturach [5, 137] , reagowanie w porach i dopalanie się tlenku węgla w otoczeniu ziarna.

2. Kinetyczno-dyfuzyjna teoria spalania koksu

2.1. Dynamika spalania cząstki koksu

Kinetyczno-dyfuzyjna teoria spalania koksu jest powszechnie używaną, bardzo uproszczoną formą opisu procesu spalania paliw stałych. W opisie zakłada się, że szybkość spalania węgla zależy od szybkości dwóch podstawowych procesów:

a) szybkości strumienia utleniacza dopływającego do powierzchni przez dyfuzję, b) szybkości reakcji chemicznej na powierzchni. W rezultacie współdziałania obu procesów, występuje równowaga między ilością dopływającego tlenu i tlenu zużywanego wskutek reakcji chemicznej

$$K_s^{O_2} = \rho_2 D_o \left. \frac{dY_o}{dr} \right|_{r=r_o} = \rho_2 Y_{o,s} k_o \exp(-E/R_g T), \quad (131)$$

gdzie $K_s^{O_2}$ oznacza strumień tlenu dopływający do powierzchni węgla.

Następnie zakłada się, że sferyczna cząstka węglowa jest otoczona przez nieruchomą, gazową warstwę przysoienną oraz, że zmiany średnicy ziarna węglowego w trakcie spalania są znacznie wolniejsze od czasów procesu wyrównywania temperatury i koncentracji tlenu w otoczeniu cząstki.

Przy takich założeniach model spalania pojedynczej cząstki opisują następujące równania bilansu z warunkami początkowymi i brzegowymi:

równanie energii dla ziarna -

$$a_{s,p1} \frac{dT_1}{dt} = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \lambda_1 \frac{dT_1}{dr} \right), \quad r \in (0, r_o), \quad (132)$$

równanie energii dla otoczenia -

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \lambda_2 \frac{dT_2}{dr} \right) = 0, \quad r \in (r_o, \infty), \quad (133)$$

równanie ciągłości dla tlenu -

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 D \frac{dY_o}{dr} \right) = 0, \quad r \in (r_o, \infty), \quad (134)$$

równanie szybkości spalania -

$$\frac{dr_o}{dt} = - \beta K_s^{o_2}, \quad (135)$$

warunki początkowe

$$T_1(0, r) = T_o, \quad r_o(0) = r_z, \quad (136)$$

warunki brzegowe

$$\frac{dT_1}{dr} = 0, \quad r = 0. \quad (137)$$

$$\lambda_1 \frac{dT_1}{dr} - \lambda_2 \frac{dT_2}{dr} + \varepsilon \sigma (T_s^4 + T_\infty^4) = \beta K_s^{o_2} Q, \quad r = r_o, \quad (138)$$

$$T_2 = T_\infty, \quad Y_o = Y_{o,\infty}, \quad r \rightarrow \infty. \quad (139)$$

Po scałkowaniu równania (134) związek między koncentracją tlenu a temperaturą na powierzchni ziarna ma postać

$$Y_{o,s} = \frac{Y_{o,\infty}}{1 + r_o k_o \exp(-E/R_g T) / D}. \quad (140)$$

Z równania (131) po wyeliminowaniu $Y_{o,s}$ otrzymamy wyrażenie charakteryzujące szybkość zużywania tlenu w reakcji spalania

$$K_s^{o_2} = \frac{\varrho_2 Y_{o,\infty}}{\exp(E/R_g T) / k_o + d_o / 2D} \quad (141)$$

oraz szybkość spalania węgla

$$K_s^C = \beta K_s^{o_2}. \quad (142)$$

gdzie $\beta = \frac{12}{32}\varphi$ (φ może zmieniać się od wartości 1 odpowiadającej spalaniu węgla na CO_2 , do wartości 2, odpowiadającej spalaniu na CO).

Przedstawione zagadnienie (132-139) z ruchomym brzegiem jest silnie nieliniowe, nie tylko ze względu na zależność Arrheniusa występującą w warunku brzegowym (138) i równaniu (135) ale także, ze względu na zależne od temperatury ciepło c_{p1} i współczynniki przewodzenia λ_1 i λ_2 (tabela 15).

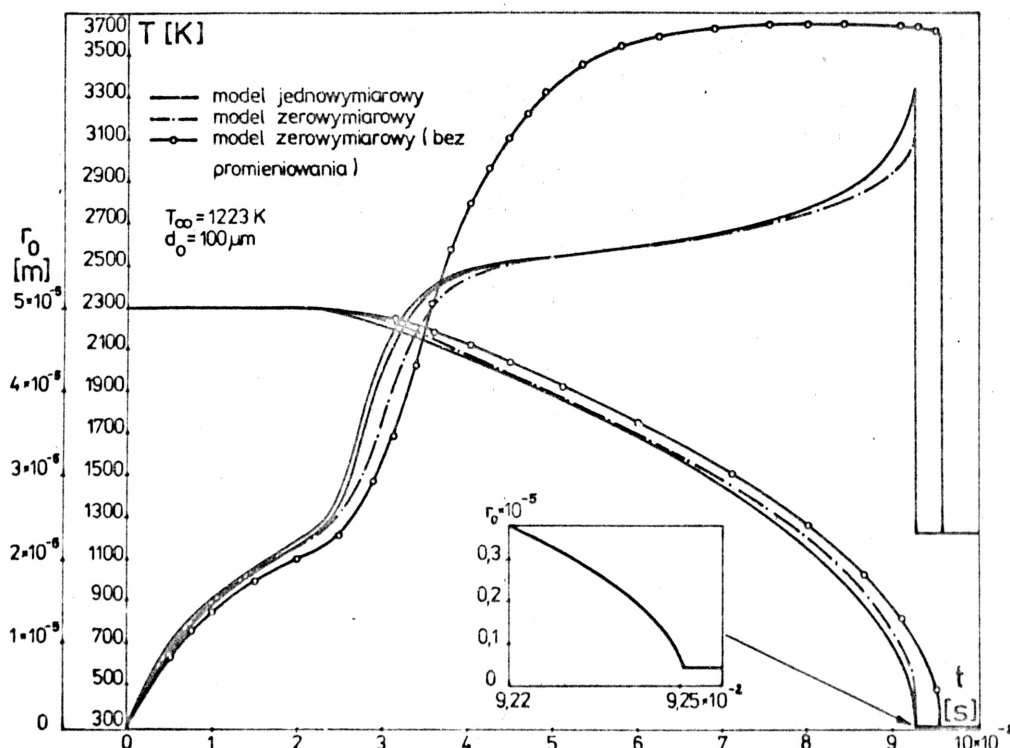
Tabela 15. Zależność stałych fizycznych od temperatury

Parametr	Wymiar	Autor
$\lambda_1 = 0,000197[1 + 0,002(T - 293)]$	kJ/msK	[139]
$\lambda_2 = 0,0000237 \left(\frac{T_s + T_\infty}{2 \cdot 273} \right)^{0,75}$	kJ/msK	[71]
$c_{p1} = 0,85(1 + 0,008V^{daf})[1 + 0,311 \left(\frac{T - 273}{100} \right) + 0,0006 \left(\frac{T - 273}{100} \right)^2 - 0,0033 \left(\frac{T - 273}{100} \right)^3]$	kJ/kgK	[139]

Równania (132) i (135) z warunkami początkowymi (136) i brzegowymi (137-139) rozwiązywano numerycznie (UZUPEŁNIENIE F). W rezultacie obliczeń otrzymano przebieg zmian temperatury na powierzchni i we wnętrzu ziarna oraz zmianę wielkości cząstki węglowej w trakcie spalania. Pozwoliło to określić czas trwania zapłonu i spalania, zmianę średnicy w trakcie spalania i gaśnięcia oraz temperaturę ziarna.

Wyniki obliczeń spalania ziarna węglowego dla następujących danych fizykochemicznych paliwa i otoczenia: $d_0 = 100 \mu\text{m}$, $Q = 9793 \text{ kJ/kg}$, $E = 125,57 \text{ kJ/mol}$, $\beta = 0,75$, $k_0 = 2,42 \cdot 10^5 \text{ m/s}$, $\varepsilon = 0,85$, $d_a = 970 \text{ kg/m}^3$, $T_\infty = 1223 \text{ K}$, przedstawia rysunek 53. Rysunek 53 przedstawia dynamikę procesu nagrzewania ziarna paliwa z uwzględnieniem zapłonu, spalania i gaśnięcia. Obliczona wartość czasu zapłonu wynosiła 28,5 ms, czasu spalania - 64 ms i średnicy gaśnięcia - 0,922 μm . Interesującą własnością przedstawionej krzywej $T(t)$ jest wzrost temperatury ziarna w końcowej fazie spalania.

Wynika to ze zwiększania się szybkości spalania ze zmniejszaniem się średnicy ziarna. Jak to zostało pokazane w rozdziale V (rys. 27) temperatura spalania w pierwszym przybliżeniu równa jest temperaturze stacjonarnej dla ziarna o danej średnicy.



Rys.53. Przebieg zmian temperatury i średnicy ziarna w trakcie procesu spalania.

Średnica ziarna węglowego do momentu zapłonu pozostaje praktycznie stała. Od momentu zapłonu średnicy maleje, szybkość ubywania średnicy rośnie wraz ze zmniejszaniem się wymiaru ziarna, osiągając największą wartość w momencie gaśnięcia. Ziarno nie wypala się do końca. Istnieje graniczna średnica gaśnięcia, na której kończy się proces spalania.

Na rysunku 53 przedstawiono również wyniki obliczeń numerycznych spalania dla modelu zerowymiarowego opisanego układem równań zwyczajnych (44) i (45) z warunkami początkowymi (46). Porównując uzyskane wyniki z rezultatami otrzymanymi z obliczeń wg modelu jednowymiarowego, można uznać, że dla określenia charakterystyk spalania wystarczającą dokładność obliczeń zapewnia model zerowymiarowy. Natomiast znaczne różnice w charakterze krzywej $T(t)$ oraz osiąganych wartościach temperatur spalania obserwuje się przy pominięciu

promieniowania.

Przedstawiona analiza dotyczyła dynamiki procesu spalania pyłu węglowego. Obok sformułowania matematycznego modelu, z pomocą którego można z dostateczną dokładnością opisać proces spalania węgla, równie ważna jest ocena wzajemnego udziału dyfuzji i kinetyki chemicznej. Ocena taka pozwala na prawidłową interpretację danych doświadczalnych. W dalszej części pracy porównano otrzymane eksperymentalnie czasy i szybkości spalania z odpowiednimi wielkościami wyznaczonymi na podstawie kinetyczno-dyfuzyjnej teorii spalania węgla.

2.2. Czasy spalania koksu

Czasy spalania w dyfuzyjnym obszarze reagowania

Z licznych badań eksperymentalnych [4,71,133,135] oraz rezultatów przedstawionych w punkcie 1 wynika, że czasy spalania ziaren koksu są w przybliżeniu proporcjonalne do kwadratu średnicy początkowej cząstki. Świadczy to o dyfuzyjnym charakterze spalania.

W dyfuzyjnym obszarze spalania, w którym spełniony jest warunek $\exp(E/R_g T_g)/k_0 \ll d_0/2D$, formuła (142) opisująca szybkość spalania przyjmuje uproszczoną postać

$$K_{s,d}^0 \approx 2 \beta Q_2 D Y_{O,\infty} / d_0 \quad (143)$$

Przyjęcie założenia (por. p.2.1), że w trakcie spalania temperatura ziarna jest kwazistacjonarna, czyli jest stacjonarnym rozwiązaniem równania (21), pozwala scałkować równanie szybkości spalania (135). Wyznaczona w ten sposób zależność, opisuje związek między czasem spalania i średnicą początkową ziarna

$$t_{s,d} = \frac{1}{3} \frac{d_a d_0^2}{Q_2 \varphi D Y_{O,\infty}} \quad (144)$$

Równanie (144) wskutek przyjęcia założeń upraszczających, określa czas spalania w sposób przybliżony, pomija bowiem możliwość istnienia strumienia konwekcyjnego skierowanego prostopadle do powierzchni ziarna. Strumień Stefana może być wywołany stechiometrią reakcji chemicznej na powierzchni ziarna i różnymi wartościami współczynników dyfuzji dla składników znajdujących się w mieszaninie gazowej [1,69].

Bilans tlenu, produktów spalania i azotu w otoczeniu ziarna będzie miał wówczas postać:

$$4 \pi r_0^2 J_1 = 4 \pi r^2 \rho_2 D_o \frac{dY_o}{dr} - 4 \pi r^2 v(r) \rho_2 Y_o, \quad (145)$$

$$4 \pi r_0^2 J_2 = - 4 \pi r^2 \rho_2 D_p \frac{dY_p}{dr} + 4 \pi r^2 v(r) \rho_2 Y_p, \quad (146)$$

$$0 = 4 \pi r^2 \rho_2 D_N \frac{dY_N}{dr} - 4 \pi r^2 v(r) \rho_2 Y_N, \quad (147)$$

gdzie J_1 i J_2 oznaczają kolejno strumień tlenu i produktów reakcji na powierzchni ziarna.

Po dodaniu stronami równań (145-147), szybkość strumienia konwekcyjnego $v(r)$ będzie równa

$$v(r) = (J_2 - J_1)/r^2 \rho_2. \quad (148)$$

Wobec tego, że $J_2 - J_1 = \beta J_1$ i $v(r)r^2 = \text{const.}$, to

$$v(r) = \beta r_0^2 J_1 / r^2 \rho_2. \quad (149)$$

Z równania (145), po wyeliminowaniu $v(r)$ i scałkowaniu, otrzymany w rezultacie wyrażenie charakteryzujące szybkość zużywania tlenu w reakcji heterogenicznej

$$J_1 = K_s^{O_2} = \frac{\rho_2 D}{r_0 \beta} \ln \left(\frac{1 + \beta Y_{O,\infty}}{1 + \beta Y_{O,s}} \right). \quad (150)$$

W obszarze dyfuzyjnym $Y_{O,s} \approx 0$, stąd szybkość spalania równa jest

$$K_{s,d}^{O_2} = \beta K_s^{O_2} = \rho_2 D \ln (1 + \beta Y_{O,\infty}) / r_0 \quad (151)$$

i czas spalania

$$t_{s,d} = \frac{d_{O,a}^2}{8 \rho_2 D \ln (1 + \beta Y_{O,\infty})} \quad (152)$$

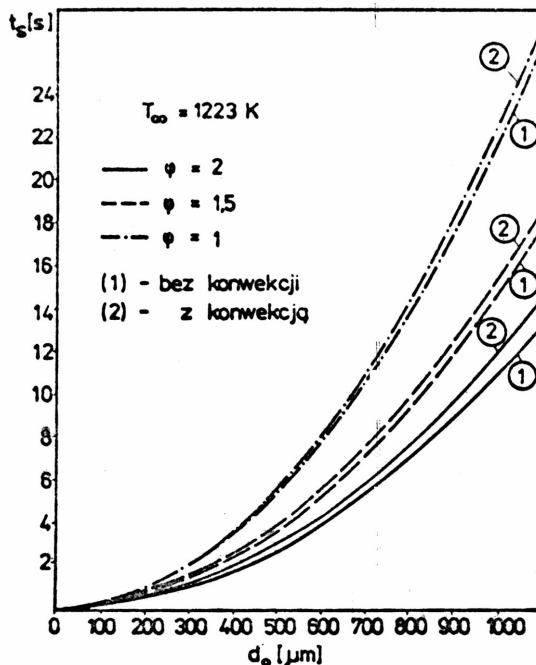
W przypadku gdy $\phi = 1$ lub jeśli w mieszaninie gaz obojętny (N_2) znajduje się w nadmiarze ($Y_{O,\infty}$ małe),

zależność logarytmiczna we wzorze (152) upraszcza się do postaci

$$\ln(1 + \beta Y_{o,\infty}) = \beta Y_{o,\infty} \quad .$$

Zależność (152) odpowiada wtedy dokładnie formule (144) .

Na rysunku 54 porównano czasy spalania określone według zależności (144) i (152) .



Rys.54. Czasy spalania koksu. Numery w nawiasach odnoszą się do wzorów: 1) wzór (144) i 2) wzór (152)

Współczynniki dyfuzji i przewodzenia oraz gęstość w formułach (144) i (152) liczone wg wzorów:

$$D = D_0 \left(\frac{T_{12}}{T_0} \right)^{1,75}, \quad \lambda_2 = \lambda_0 \left(\frac{T_{12}}{T_0} \right)^{0,75} \quad \text{i} \quad \rho_2 = \rho_0 \frac{273}{T_{12}} \quad .$$

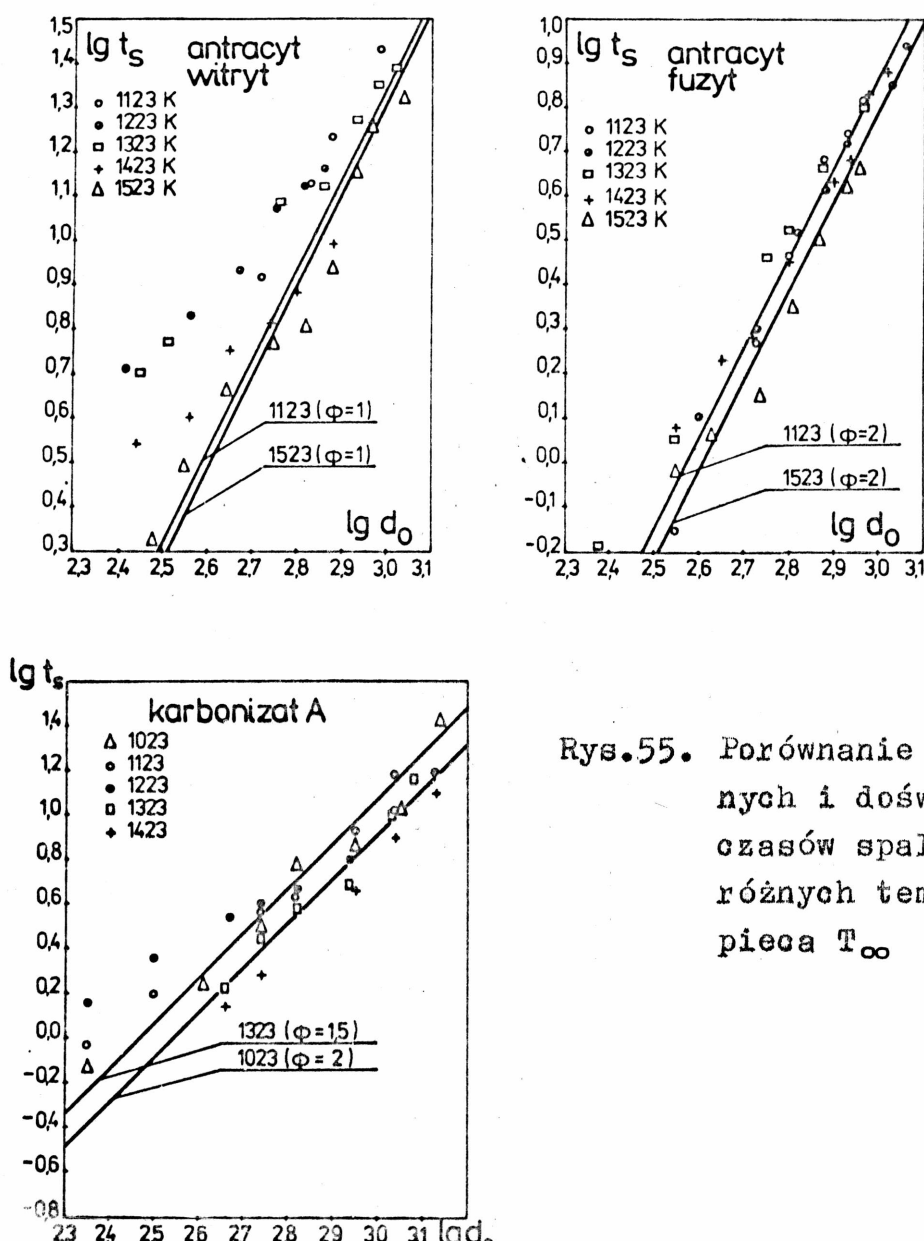
T_{12} jest średnią logarytmiczną temperaturą w przylegającej do powierzchni ziarna warstwie przysciennej i określa się ją z zależności

$$T_{12} = (T_s - T_\infty) / \ln(T_s / T_\infty) \quad . \quad (153)$$

Temperatura na powierzchni ziarna T_s określona była ze

stacjonarnego bilansu energii cieplnej (21) iteracyjną metodą Newtona [155]. Pozostałe wartości parametrów były następujące: $d_a = 1295 \text{ kg/m}^3$, $\rho_2 = 1.29 \text{ kg/m}^3$, $T_0 = 293 \text{ K}$, $D_0 = 0,000018 \text{ m}^2/\text{s}$, $T_\infty = 1223 \text{ K}$ i $\lambda_0 = 0,000023 \text{ kJ/mKs}$. Przykładowe wartości czasów spalania, obliczone wg wzorów (144) i (152) dla $\varphi = 2$, wynosiły 0,117 i 0,126 s dla ziarna o średnicy 100 μm oraz 10,8 i 11,67 s - dla ziarna o średnicy 1000 μm . Wynika stąd, że uwzględnienie strumienia konwekcyjnego w obliczeniach czasów spalania podwyższa ich wartości o mniej niż 10 %.

Na rysunkach (48-50) porównano czasy spalania otrzymane z obliczeń wg zależności (144) (linie ciągłe) z danymi doświadczalnymi. Z przedstawionego porównania wynika, że czasy spalania dla dużych ziaren niewiele różnią się od czasów określonych wg dyfuzyjnej teorii spalania. Podobne wnioski wynikają z rysunku 55 przedstawiającego czasy spalania w zależności od



Rys.55. Porównanie teoretycznych i doświadczalnych czasów spalania dla różnych temperatur pieca T_∞ .

średnicy początkowej ziarna dla różnych temperatur pieca. Liniami ciągłymi zaznaczono wartości czasów spalania obliczone wg zależności (144) przy różnych współczynnikach stechiometrycznych. Mają one współczynniki kierunkowe równe dwa. Wyniki pomiarów czasów spalania dużych ziaren potwierdzają ich dyfuzyjny charakter spalania. Punkty pomiarowe układają się wzdłuż prostej o współczynniku kierunkowym bliskim dwa. Dobra jest również zgodność między czasem spalania obliczonym wg formuły (144) i czasem zmierzonym. Mniejszą zgodność obserwuje się dla małych średnic, widać to wyraźnie na przykładzie wityrtu i karbonizatu. Wynika to niewątpliwie z przyjęcia zbyt dużych uproszczeń w zależności opisującej czas spalania.

Czasy spalania w kinetycznym obszarze reagowania

Podstawowym założeniem w przedstawionej dyskusji czasów spalania było przyjęcie, że spalania koksu ma charakter dyfuzyjny. W rzeczywistości reakcja utleniania węgla odbywa się ze skończoną szybkością, co w rezultacie może prowadzić do dłuższych czasów spalania niż to wynika z dyfuzyjnej teorii spalania. Czas spalania koksu składać się będzie wówczas z dyfuzyjnego czasu spalania $t_{s,d}$, liczonego wg zależności (144) lub (152), oraz czasu spalania wynikającego ze skończonej szybkości reakcji chemicznej $t_{s,ch}$.

Biorąc za punkt wyjścia formułę (142), zależność opisująca chemiczny czas spalania $t_{s,ch}$ będzie miała postać

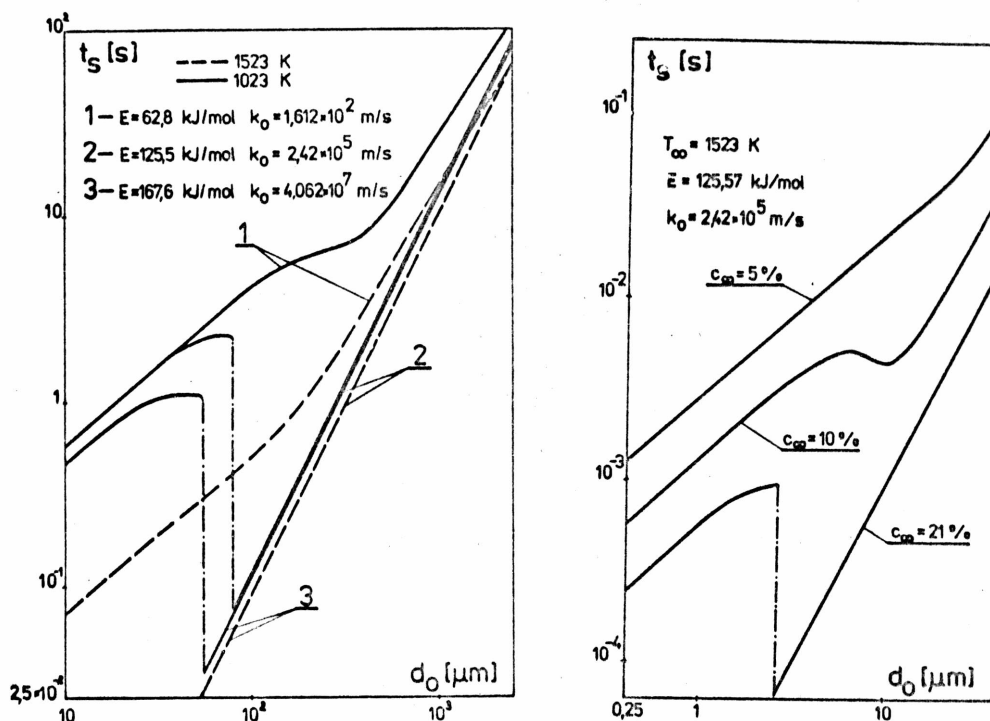
$$t_{s,ch} = \frac{2}{3} \frac{d_a d_o}{\varphi \rho_2 Y_{O_2, \infty} k_o \exp(-E/R_g T_s)} \quad (154)$$

Stąd ostateczna formuła wyrażająca czas spalania koksu przedstawiać się będzie następująco:

$$t_s = \frac{2}{3} \frac{d_a d_o}{\varphi \rho_2 Y_{O_2, \infty}} \left[\exp(E/R_g T_s)/k_o + d_o/2D \right] \quad (155)$$

Ocenę udziału chemicznego reagowania w czasie spalania t_s przedstawia rysunek 56. Na przykładzie przedstawionych rysunków widać, że spalanie ma charakter kinetyczny, kiedy

maleje temperatura, koncentracja utleniacza i średnica ziarna. Dla $E < 62,8$ kJ/mol praktycznie wszystkie ziarna o średnicy $d_0 < 100$ μm spalają się w kinetycznym obszarze. Widoczne na rysunku 56 osobliwości czasów spalania (zaznaczone linią punktowo-przerywaną) można wyjaśnić przy pomocy stacjonarnej teorii zapłonu. Na przykład dla energii aktywacji $E = 125,57$ kJ/mol w temperaturze $T_\infty = 1023$ K i ziaren mniejszych od 80 μm , czas spalania początkowo rośnie ze wzrostem średnicy ziarna. Pył spala się w kinetycznym obszarze, na dolnej gałęzi krzywej S. Po osiągnięciu średnicy $d_0 = 80$ μm czas t_s osiąga maksymalną wartość. Dalszy wzrost średnicy powoduje skokowe przejście do dyfuzyjnego obszaru spalania, na dolną gałąź krzywej S. Czas t_s skokowo obniża się. Możliwe są również płynne przejścia do obszaru dyfuzyjnego spalania, jak to widać dla $E = 62,8$ kJ/mol i $T_\infty = 1023$ K. Przedstawioną zależność czasu spalania od średnicy potwierdziły rezultaty eksperymentalne otrzymane przez Babija i Popową [140].



Rys.56. Czasy spalania ziaren koksu o różnych średnicach dla różnych energii aktywacji, koncentracji utleniacza i temperatury otoczenia

Rysunek 56 nasuwa ogólny wniosek, że ziarna koksu o średnicy większej od 100 μm spalają się w dyfuzyjnym obszarze, a ziarna mniejsze od 1 μm w kinetycznym. Natomiast ziarna z przedziału 1-100 μm , w zależności od warunków i własności fizykochemicznych paliwa, mogą spalać się w kinetycznym lub dyfuzyjnym obszarze reagowania.

Uwzględnienie skończonej szybkości reakcji chemicznej pozwala uściślić formułę określającą czas spalania koksu. Obok reakcji chemicznej na wielkość czasu spalania t_g może mieć jednak wpływ szereg innych czynników, z których najważniejsze to: wewnętrzne reagowanie w porach i spalania CO w otoczeniu ziarna.

Czasy spalania w wewnętrznym, dyfuzyjnym obszarze reagowania

W warunkach spalania, przy gwałtownie przebiegającej reakcji chemicznej, ziarno węglowe spalać się będzie przy stałej gęstości w wąskiej warstwie tuż pod powierzchnią cząstki [141].

Rozkład koncentracji utleniacza w izotermicznej, porowatej cząstce - zgodnie z rozdziałem III - opisuje wyrażenie

$$u(\varrho) = \frac{\text{sh}\Phi \varrho}{\varrho \text{sh}\Phi} \quad (156)$$

Niech σ oznacza wartość ϱ , dla której $u(\varrho) = \omega$. ω jest dowolnie małą wartością $u(\varrho)$. W obszarze spalania, w którym utleniacz wnika na skończoną głębokość, wobec dużych wartości modułu Thielera Φ , człony $e^{-\Phi\sigma}$ i $e^{-\Phi}$ w wyrażeniach na sh można pominąć w porównaniu do $e^{\Phi\sigma}$ i e^{Φ} . Wówczas przybliżona postać wyrażenia (156) będzie następująca:

$$\sigma \omega = e^{-\Phi(1 - \sigma)} \quad (157)$$

Jeżeli oznaczyć wielkość strefy reagującej przez $h = 1 - \sigma$ i rozwinąć prawą stronę równania w szereg, to wielkość strefy spalania będzie w przybliżeniu równa

$$h \approx 1/\phi \quad (158a)$$

lub

$$H \approx r_0/\phi \quad , \quad (158b)$$

gdzie $H = hr_0$.

Szybkość, z którą wąska strefa spalania będzie cofała się w kierunku środka ziarna jest równa szybkości zmniejszania się promienia ziarna, zgodnie z zależnością

$$-d_a \frac{dr_0}{dt} = \beta H \rho_2 Y_\infty k_0 S_p d_a \exp(-E/R_g T_s) \quad , \quad (159)$$

która w zmiennych wymiarowych przedstawia się następująco:

$$-d_a \frac{dr_0}{dt} = \beta \rho_2 Y_\infty [D_{ef} k_0 S_p d_a \exp(-E/R_g T_s)]^{1/2} \quad . \quad (160)$$

Formuła (160) może być dalej uproszczona jeżeli przyjąć, że dyfuzja w porach w procesie spalania jest dyfuzją Knudseną [92] i jej współczynnik dyfuzji wyrażony jest wzorem (98). Równanie (160) przyjmuje wtedy postać

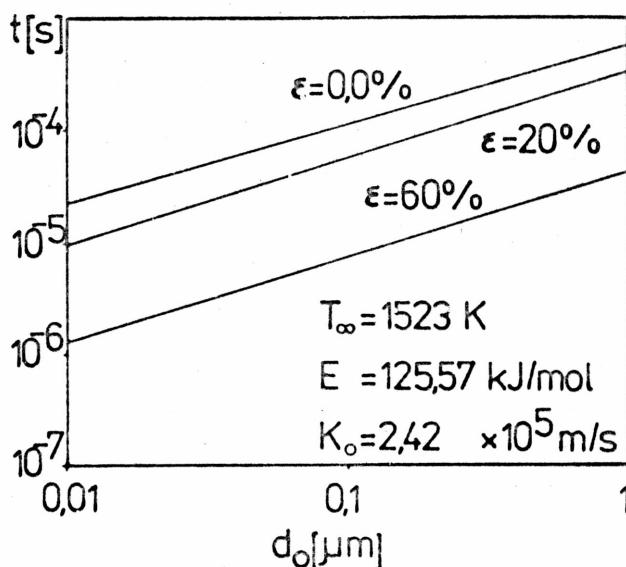
$$- \frac{dr_0}{dt} = 0,414 \beta \rho_2 Y_\infty \varepsilon [k_0 \exp(-E/R_g T_s)]^{1/2} (T_{12})^{1/4} / d_a \quad . \quad (161)$$

Po scałkowaniu równania (161) ostateczna postać zależności na czas spalania ziarna węglowego będzie następująca:

$$t_{s,wd} = \frac{d_a d_0}{0,828 \beta \rho_2 Y_\infty \varepsilon (T_{12})^{1/4} [k_0 \exp(-E/R_g T_s)]^{1/2}} \quad . \quad (162)$$

Przykładowe obliczenia czasów spalania wg powyższej zależności przedstawia rysunek 57.

Wzrost porowatości ziarna do 60 % powoduje dziesięciokrotne obniżenie czasów spalania. Tak sformułowany model wymagać będzie dalszego potwierdzenia badaniami doświadczalnymi.



Rys.57. Czasy spalania koksu w wewnętrznym, dyfuzyjnym obszarze spalania

2.3. Szybkość spalania koksu, stałe kinetyczne spalania

Zgodnie z kinetyczno-dyfuzyjną teorią spalania, sumaryczną szybkość reagowania paliwa stałego z utleniaczem opisuje zależność

$$K_s^o = \frac{\beta \rho_2 Y_{o,\infty}}{\exp(E/R_g T / k_o) + d_o / 2D} \quad (163)$$

Z wyrażenia (163) uzyskuje się ważne kryterium

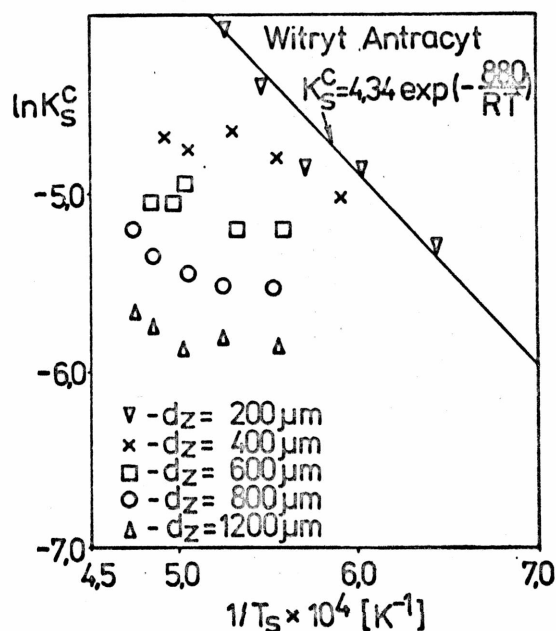
$$Se = 2D \exp(E/R_g T) / k_o d_o \quad (164)$$

Kryterium (164) zostało nazwane liczbą Semenowa Se [142]. Wartość liczby Semenowa określa wpływ dyfuzji i kinetyki chemicznej w procesie spalania. Przy wartościach $Se < 0,1$ ziarno spala się w obszarze dyfuzyjnym, a przy $Se > 10$ - w kinetycznym. Liczba Se zwiększa się ze zmniejszaniem się średnicy ziarna i zwiększaniem się prędkości przepływu gazu.

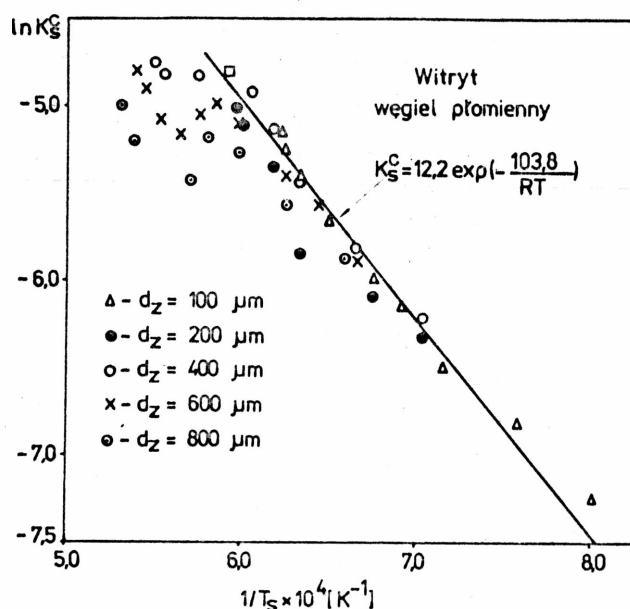
Wyznaczona doświadczalnie szybkość spalania koksu pozwala, podobnie jak czasy spalania, ocenić udział dyfuzji w procesie spalania węgla.

Szybkości spalania ziaren koksu dwóch wybranych węgli przedstawiają rysunki 51 i 52. Na rysunkach zaznaczono liniami ciągłymi maksymalne, dyfuzyjne szybkości określone wg zależności (163) przy $Se = 0$. Dobra zgodność punktów doświadczalnych z wyznaczonymi teoretycznie potwierdza dyfuzyjny charakter spalania dużych ziaren. Niektóre punkty doświadczalne znajdują się powyżej linii maksymalnych szybkości spalania. Wynika to stąd, że szybkości spalania określone były wg zależności (163) dla średnicy początkowej ziarna d_0 . Faktycznie należałoby określić $K_{S,d}^0$ w funkcji wypalenia, ponieważ dyfuzyjna szybkość spalania rośnie ze zmniejszaniem się średnicy ziarna.

Szybkości spalania małych ziaren w niskich temperaturach są mniejsze od maksymalnych, dyfuzyjnych. Z przedstawionych rezultatów wynika, że w wyższych temperaturach ziarna następuje zmiana obszaru reagowania, tzn., że proces spalania z obszaru kinetycznego lub wewnętrznego, dyfuzyjnego przechodzi w obszar dyfuzyjny. Przejściu temu towarzyszy spadek zależności K_S^0 od temperatury. Wyraźnie jest to widoczne na rysunkach 58 i 59, gdzie rezultaty badań przedstawiono w układzie współrzędnych Arrheniusa.



Rys.58. Szybkość spalania witrytu węgla typu 42



Rys.59. Szybkość spalania witrytu węgla typu 31

Zmiana obszaru reagowania wynika wówczas ze zmiany w nachyleniu prostych aproksymujących punkty doświadczalne.

Związek między K_s^0 i T_s w niskich temperaturach dla dwóch węgla może być opisany empirycznym wzorem

$$K_s^0 = K_a \exp(-E_a/R_g T) .$$

Wartości K_a i E_a podano w tabeli 16.

Tabela 16. Stałe kinetyczne spalania węgla

Węgiel	$K_a, \text{kg/m}^2 \text{s}$	$k_{o,a}^{1)}, \text{m/s}$	$E_a, \text{kJ/mol}$
Antracyt, witryt (typ 42)	43,4	$1,14 \cdot 10^3$	88,0
Węgiel płomienny, witryt (typ 31)	122,0	$3,2 \cdot 10^3$	103,8

1) współczynnik przedeksponencjalny $k_{o,a}^{1)}$ wyznaczono przy założeniu, że spalanie odbywa się przy braku dyfuzyjnego hamowania, tj. gdy $Y_{o,s} \approx Y_{o,\infty}$.

3. Spalanie koksu z dopalaniem tlenku węgla w warstwie przysściennnej

3.1. Matematyczne modelowanie spalania ziarna pozostałości koksowej

Wprowadzenie

Pierwotnym produktem spalania węgla w wysokich temperaturach jest tlenek węgla, który dyfundując do otoczenia może dalej utleniać się tuż nad powierzchnią ziarna, w warstwie przysściennnej lub w otoczeniu gazowym cząstki. Położenie strefy reakcji spalania CO zależy od średnicy ziarna i temperatury otoczenia.

W zależności od tego gdzie znajduje się strefa reakcji spalania tlenku węgla, przyjmuje się dwa modele spalania ziaren węglowych. W pierwszym modelu nie uwzględnia się dopalania tlenku węgla w warstwie przysściennnej. Obliczenia wg tego modelu przedstawiono w poprzednich punktach pracy.

Zgodnie z drugim modelem w fazie gazowej utlenia się tlenek węgla powstający w wyniku powierzchniowego reagowania węgla z tlenem lub dwutlenkiem węgla.

Przegląd i dyskusję różnych modeli matematycznych, w których uwzględniono dopalanie CO przedstawiono w pracach: [11, 12, 143]. W dotychczasowych modelach spalania zwykle nie uwzględniano równania bilansu energii oraz zakładano, że tlen dyfunduje tylko do obszaru reakcji spalania tlenku węgla. W tym przypadku z powierzchnią koksu reaguje wyłącznie dwutlenek węgla powstający w rezultacie spalania CO.

W najnowszych pracach Amundsona i in. [143-145] opis matematyczny spalania ziaren koksu uwzględniał bilans energii i skończoną szybkość reakcji spalania tlenku węgla w fazie gazowej. Strefa reakcji spalania CO ma wówczas skończoną szerokość i z powierzchnią węgla może reagować równocześnie CO₂ i O₂. W pracach [143-145] analizowano problem stacjonarny i stwierdzono, że przy spalaniu ziaren o $d_0 < 50 \mu m$ można w opisie spalania pominąć dopalanie CO w warstwie przysściennnej. Natomiast przy spalaniu ziaren o $d_0 > 5 mm$ można założyć, że tlen jest w całości kon-

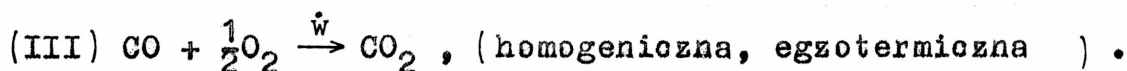
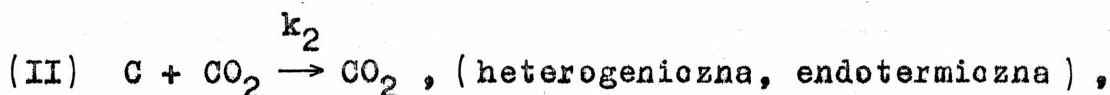
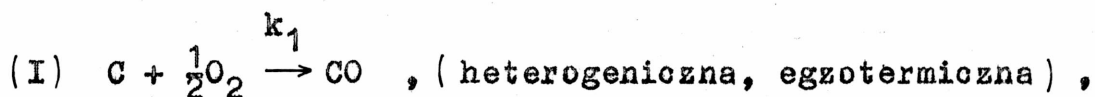
sumowany w strefie spalania CO, a z powierzchnią ziarna reaguje wyłącznie CO₂.

Problem niestacjonarny był dyskutowany przez Libby'ego [146,147]. Autor założył, że procesy transportu masy i energii w warstwie przysciennej mają charakter ustalony i cząstka podczas spalania jest izotermiczna.

Wydaje się, że przyjęte założenia mogą być nieściśłe w obszarze zapłonu i gaśnięcia. W pracy zakłada się skończoną szybkość reakcji w strefie spalania CO i przyjmuje się, że procesy transportu masy i energii w ziarnie oraz otoczeniu gazowym mają charakter nieustalony. Przy takich założeniach analizuje się dynamikę procesu spalania ziarna pozostałości koksowej od momentu zapłonu do punktu gaśnięcia.

Sformułowanie modelu

Rozpatruje się ziarno pozostałości koksowej umieszczone w chwili $t = 0$ w nieruchomej atmosferze pieca o temperaturze T_{∞} i koncentracji tlenu $Y_{O,\infty}$. Obecne w atmosferze pieca śladowe ilości pary wodnej ($Y_{H_2O} < 0,001$) wyłącznie katalizują reakcję między tlenkiem węgla i tlenem. Zakłada się następujące reakcje na powierzchni ziarna i w warstwie przysciennej:



Szybkość reakcji homogenicznej dla zakresu temperatur 840-2360 K opisuje zależność [148]

$$w_i = -M_i c_{2,0,g}^2 k_{0,g} (Y_{CO}/M_{CO}) (Y_{O_2}/M_{O_2})^{1/2} (Y_{H_2O}/M_{H_2O})^{1/2} \exp(-E_g/R_g T), \quad (165)$$

gdzie $i = 1, 2, 3$ odnosi się odpowiednio do CO₂, CO, O₂.

Następnie zakłada się, że reakcje na powierzchni ziarna są pierwszego rzędu względem koncentracji utleniacza i ich szybkość opisuje ogólna formuła

$$k_j = k_{o,j} Y_{i,s} \varrho_2 \exp(-E_j/R_g T) \quad , \quad (166)$$

gdzie $j = 1, 2$ odnosi się odpowiednio do I, II reakcji.

Spalanie ziarna pozostałości koksowej opisują następujące równania różniczkowe dla nieustalonego transportu masy i energii w fazie stałej i gazowej:

równanie energii dla ziarna ($r \in (0, r_0)$)

$$d_a \varrho_{p1} \frac{dT_1}{dt} = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \lambda_1 \frac{dT_1}{dr} \right) \quad , \quad (167)$$

równanie energii dla otoczenia ($r \in (r_0, \infty)$)

$$\varrho_2 \varrho_{p2} \frac{dT_2}{dt} = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \lambda_2 \frac{dT_2}{dr} \right) - \varrho_{p2} \varrho_2 v(r) \frac{dT_2}{dr} + \dot{w}_2 Q_g \quad , \quad (168)$$

bilans reagentów w otoczeniu ziarna ($r \in (r_0, \infty)$)

dwutlenek węgla.

$$\varrho_2 \frac{dY_{CO_2}}{dt} = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \varrho_2 D_{CO_2} \frac{dY_{CO_2}}{dr} \right) - \varrho_2 v(r) \frac{dY_{CO_2}}{dr} + \dot{w}_1 \quad , \quad (169)$$

tlenek węgla

$$\varrho_2 \frac{dY_{CO}}{dt} = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \varrho_2 D_{CO} \frac{dY_{CO}}{dr} \right) - \varrho_2 v(r) \frac{dY_{CO}}{dr} - \dot{w}_2 \quad , \quad (170)$$

tlen

$$\varrho_2 \frac{dY_o}{dt} = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \varrho_2 D_o \frac{dY_o}{dr} \right) - \varrho_2 v(r) \frac{dY_o}{dr} - \frac{1}{2} \dot{w}_3 \quad .$$

równanie na wypalenie ziarna

$$\frac{dr}{dt} = - 2 \left(\frac{12}{32} \varrho_2 k_1 Y_{o,s} + \frac{12}{44} \varrho_2 k_2 Y_{CO_2,s} \right) / d_a \quad . \quad (172)$$

Równania (167-172) uzupełniają następujące warunki początkowe i brzegowe:

warunki początkowe

$$T_1 = T_{1,0} \quad \text{dla} \quad r \in (0, r_0) \quad , \quad (173)$$

$$Y_{CO} = Y_{CO2} = 0 \quad , \quad Y_0 = Y_{0,\infty} \quad , \quad T_{2,0} = \frac{(T_{1,0} - T_{\infty}) r_0}{r} + T_{\infty} \quad (174)$$

warunki brzegowe

środek ziarna ($r = 0$) ,

$$\frac{dT}{dr} = 0 \quad , \quad (175)$$

powierzchnia cząstki ($r = r_0$)

$$\varrho_2^{D_0} \frac{dY_0}{dr} - v(r_0) \varrho_2^{Y_0,s} = k_1 \varrho_2^{Y_0,s} \quad , \quad (176)$$

$$\begin{aligned} - \varrho_2^{D_{CO}} \frac{dY_{CO}}{dr} + v(r_0) \varrho_2^{Y_{CO},s} &= 2 \frac{28}{32} k_1 \varrho_2^{Y_0,s} + \\ &+ 2 \frac{28}{44} k_2 \varrho_2^{Y_{CO2},s} \quad , \end{aligned} \quad (177)$$

$$\varrho_2^{D_{CO2}} \frac{dY_{CO2}}{dr} - v(r_0) \varrho_2^{Y_{CO2},s} = k_2 \varrho_2^{Y_{CO2},s} \quad , \quad (178)$$

$$\begin{aligned} \lambda_1 \frac{dT_1}{dr} &= \frac{24}{32} k_1 \varrho_2^{Y_0,s} Q_1 + \frac{12}{44} k_2 \varrho_2^{Y_{CO2},s} Q_2 + \\ &+ \lambda_2 \frac{dT_2}{dr} - \varepsilon \sigma (T_s^4 - T_{\infty}^4) \quad , \quad T_1 = T_2 \quad , \end{aligned} \quad (179)$$

w nieskończoności ($r \rightarrow \infty$)

$$T_2 = T_{2,\infty} \quad , \quad Y_{CO} = Y_{CO2} = 0, \quad Y_0 = Y_{s,\infty} \quad . \quad (180)$$

Warunek brzegowy w nieskończoności (180) faktycznie winien być określony na brzegu warstwy przysciennej.

Nieznana jest jednak a priori szerokość warstwy przyściennej i w rozwiązaniu problemu (167-180) postąpiono podobnie jak w pracy [149]. Przez transformację układu współrzędnych przez bezwymiarowe liniowe zmienne (dla ziarna

$\xi = r/r_0$ i otoczenia $\zeta = r_0/r$) problem (167-180) rozwiązuje się w dwóch stycznych, jednostkowych kulach, przy czym warunki brzegowe określone w nieskończoności zadane są teraz w środku kuli ($\zeta = 0$).

W nowych współrzędnych równania (167-171) z warunkami brzegowymi (175-180) przyjmują postać:

ziarno ($\xi \in (0,1)$)

$$c_{p1} d_a \frac{dT_1}{dt} = - \frac{1}{\xi^2 r_0^2} \frac{d}{d\xi} \left(\xi^2 \lambda_1 \frac{dT_1}{d\xi} \right), \quad (181)$$

otoczenie gazowe ($\zeta \in (0,1)$)

$$c_{p2} \rho_2 \frac{dT_2}{dt} = \frac{\zeta^4}{r_0^2} \frac{d}{d\zeta} \left(\lambda_2 \frac{dT_2}{d\zeta} \right) + \frac{c_{p2} \zeta^4}{r_0} v(r_0) \rho_2 \frac{dT_2}{d\zeta} + \dot{w}_2 Q_g, \quad (182)$$

$$\rho_2 \frac{dY_{CO2}}{dt} = \frac{\zeta^4}{r_0^2} \frac{d}{d\zeta} \left(\rho_2 D_{CO2} \frac{dY_{CO2}}{d\zeta} \right) + \frac{\zeta^4}{r_0} v(r_0) \rho_2 \frac{dY_{CO2}}{d\zeta} + \dot{w}_1, \quad (183)$$

$$\rho_2 \frac{dY_{CO}}{dt} = \frac{\zeta^4}{r_0^2} \frac{d}{d\zeta} \left(\rho_2 D_{CO} \frac{dY_{CO}}{d\zeta} \right) + \frac{\zeta^4}{r_0} v(r_0) \rho_2 \frac{dY_{CO}}{d\zeta} - \dot{w}_2, \quad (184)$$

$$\rho_2 \frac{dY_o}{dt} = \frac{\zeta^4}{r_0^2} \frac{d}{d\zeta} \left(\rho_2 D_o \frac{dY_o}{d\zeta} \right) + \frac{\zeta^4}{r_0} v(r_0) \rho_2 \frac{dY_o}{d\zeta} - \frac{1}{2} \dot{w}_3, \quad (185)$$

warunki brzegowe

$$\frac{dT_1}{d\xi} = 0, \quad \xi = 0, \quad (186)$$

$$- \varrho_2^D \frac{dY_o}{d\xi} - r_o v(r_o) \varrho_2 Y_{o,s} = r_o k_1 \varrho_2 Y_{o,s} , \quad (187)$$

$$\begin{aligned} \varrho_2^D \frac{dY_{CO}}{d\xi} - r_o v(r_o) \varrho_2 Y_{CO,s} &= 2 \frac{28}{32} k_1 \varrho_2 Y_{o,s} + \\ &+ 2 \frac{28}{44} k_2 \varrho_2 Y_{CO2,s} , \end{aligned} \quad (188)$$

$$- \varrho_2^D \frac{dY_{CO2}}{d\xi} - r_o v(r_o) \varrho_2 Y_{CO2,s} = k_2 \varrho_2 Y_{CO2,s} . \quad (189)$$

$$\begin{aligned} \frac{\lambda_1}{r_o} \frac{dT_1}{d\xi} &= \frac{24}{32} k_1 \varrho_2 Y_{o,s} Q_1 + \frac{12}{44} \varrho_2 k_1 Y_{CO2,s} Q_2 - \\ - \frac{\lambda_2}{r_o} \frac{dT_2}{d\xi} &- \varepsilon \sigma (T_s^4 - T_\infty^4) , \quad T_1 = T_2 , \quad \xi = \zeta = 1 , \end{aligned} \quad (190)$$

$$\begin{aligned} T_2 &= T_{2,\infty} , \quad Y_{CO2} = Y_{CO} = 0 , \quad Y_o = Y_{o,\infty} , \\ \zeta &= 0 . \end{aligned} \quad (191)$$

Rozwiązanie numeryczne

Równania (181-185) z warunkami początkowymi (173,174) i brzegowymi (187-191) rozwiązywano metodą "rozszczenia" [150]. W ustalonym odcinku czasu $\tau = t^{n+1} - t^n$ procesy reagowania, transportu masy i energii w warstwie przysciennej dzieli się umownie na dwa etapy. W pierwszym etapie zakłada się, że w warstwie przysciennej mają miejsce jedynie procesy wymiany masy i energii - brak jest reagowania chemicznego. W drugim etapie przeciwnie, przyjmuje się, że w warstwie przysciennej ma miejsce wyłącznie reakcja chemiczna.

Matematycznie oznacza to, że w miejsce rozwiązania problemu (181-191) rozwiązuje się kolejno równania paraboliczne (181-185) bez członów źródłowych i równania zwyczajne

$$\frac{d\phi_i}{dt} = L_r \phi_i , \quad t^n \leq t \leq t^{n+1} \quad (192)$$

i

$$\frac{d\Phi_i}{dt} = G(\Phi_i) \quad , \quad t^n \leq t \leq t^{n+1} \quad , \quad (193)$$

gdzie Φ_i oznacza Y_i , T_1 lub T_2 , $L_r \Phi_i$ - operator różniczkowy mający postać

$$L_r \Phi_i = \frac{\eta \zeta^4}{r_0^2} \frac{d^2 \Phi_i}{d\zeta^2} + \frac{m \zeta^4}{\rho_2 r_0} \frac{d\Phi_i}{d\zeta} \quad ,$$

(gdzie $\eta = \lambda_2 / c_{p2} \rho_2$, D_{CO} , D_O , D_{CO2} ; $m = v(r_0) \rho_2 = K_g^c$), a $G(\Phi_i)$ człon źródłowy w równaniach (181-185).

Numeryczne rozwiązanie zadania wymaga przedstawienia równań (192) i (193) w następującej postaci różnicowej:

$$\frac{\Phi_{i,k}^+ - \Phi_{i,k}^n}{\tau} = T_h \Phi_{i,k}^+ \quad , \quad (194)$$

$$\frac{\Phi_{i,k}^{n+1} - \Phi_{i,k}^+}{\tau} = G(\Phi_{i,k}^+) \quad , \quad (195)$$

gdzie $T_h \Phi_i$ oznacza operator różnicowy. Przedstawiony schemat różnicowy nazywa się schematem rozszczepienia. Pozwala on przy znanej wartości Φ_i^n przez kolejne rozwiązanie równań (194) i (195) wyznaczyć Φ_i^{n+1} . Schemat różnicowy (194) jest niejawnym i dla jego rozwiązania wykorzystano metodę rozwiązywania równań z macierzą trójkątną [151].

Równanie (195) przedstawia algorytm dla metody Eulera. Równanie (195) całkowano na siatce czasowej między punktami czasowymi t^n i t^{n+1} w przedziale czasu τ . Ze względu na stabilność żądany spełnienia warunku

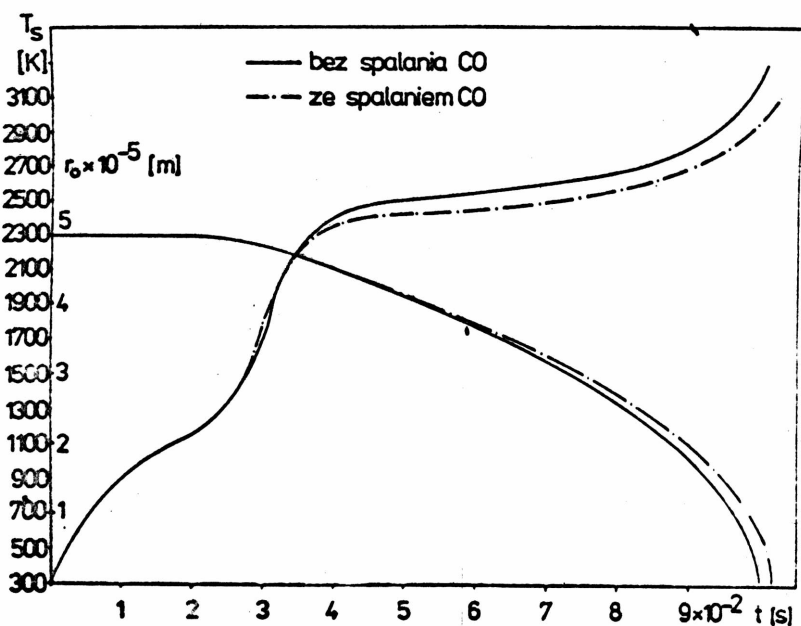
$$\tau_1 \leq 2 / \left. \frac{\partial G(\Phi_i)}{\partial \Phi_i} \right|_+ \quad .$$

Warunek ten określa zatem górną granicę dopuszczalnej wielkości kroku w czasie i w ten sposób liczba całkowań równania (195) w czasie τ wynosiła τ / τ_1 .

W obliczeniach przyjęto krok czasowy $\tau = 10^{-5}$ s oraz krok przestrzenny $h = 0,05$. Pełny schemat obliczeniowy przedstawiono w UZUPEŁNIENIU G.

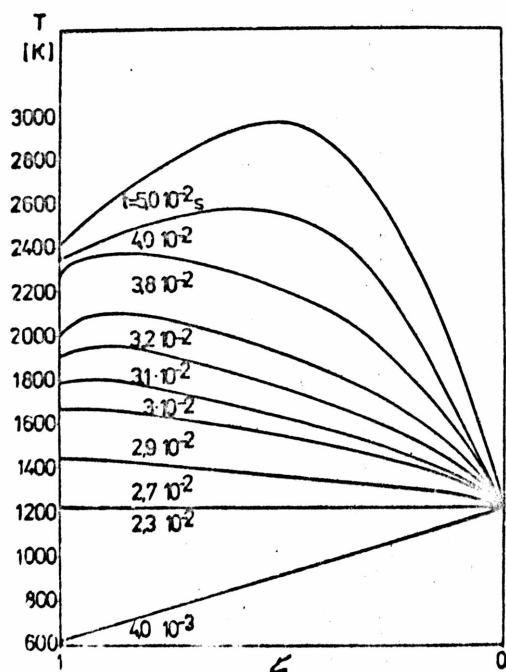
Wyniki obliczeń

Wartości stałych kinetycznych i parametrów charakteryzujących własności fizyczne koksu i otoczenia przedstawiono w UZUPEŁNIENIU H. Według podanych stałych, dla warunków spalania przedstawionych w punkcie 2.1, wykonano obliczenia, w rezultacie których otrzymano przebieg zmian temperatury i średnicy cząstki pozostałości koksowej w czasie spalania. Wyniki obliczeń przedstawiono na rysunku 60. Z wykresów przedstawionych na rysunku 60 wynika, że mimo różnych mechanizmów spalania zmiany temperatury i średnicy ziarna w czasie spalania są podobne. Jeśli uwzględnić w obliczeniach reakcję dopalania CO, to temperatura ziarna i szybkość spalania jest mniejsza od obliczonej wg modelu z jedną reakcją. Spowodowane jest to obniżeniem koncentracji tlenu na powierzchni ziarna wskutek reakcji CO z tlenem w warstwie przysściennnej. Równocześnie spalanie węgla - wyłączając z tego procesu zapłon i gaśnięcie - odbywa się w obszarze, w którym szybkość spalania ograniczona jest dyfuzją. Stąd wynikają - widoczne na rysunku 60 - niewielkie różnice czasów spalania wyznaczonych wg obu model.

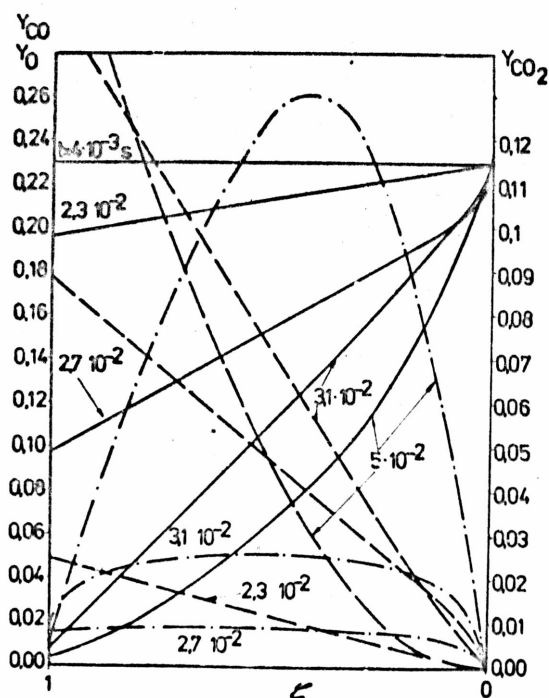


Rys.60. Zmiany temperatury i wymiaru ziarna koksu w czasie spalania ($T_{\infty} = 1223$ K, $d_0 = 100 \mu m$)

Na rysunkach 61 i 62 można prześledzić przebieg zmian temperatury i koncentracji reagentów w warstwie przyściennej w czasie spalania. W momencie zapłonu (dla $t = 3,1 \cdot 10^{-2}$ s), gdy w rezultacie wtórnej reakcji powstanie dostateczna ilość CO, w pobliżu powierzchni ziarna pojawia się maksimum temperatury i koncentracji CO_2 . Maksimum temperatury i koncentracji CO_2 spowodowane jest egzotermiczną reakcją utleniania tlenku węgla.



Rys.61. Rozkłady temperatur w warstwie przyściennej w czasie spalania



Rys.62. Rozkłady koncentracji reagentów w warstwie przyściennej w czasie spalania
 - Y_O , -- Y_{CO} , -.- Y_{CO2}

3.2. Czas spalania

Celem analizy jest określenie czasu spalania pozostałości koksowej z uwzględnieniem dopalania tlenku węgla w warstwie przyściennej. Z wyników badań doświadczalnych (por. p.1) wynika, że ziarna pozostałości koksowej większe od 200 μm spalają się w dyfuzyjnym obszarze reagowania. W tym przypadku można założyć, że tlen jest zużywany w strefie spalania tlenku węgla, a z powierzchnią ziarna reaguje wyłącznie CO_2 . Zgodnie z poprzednimi punktami pracy (rys. 53 i 60) można również przyjąć, że profile temperatury i koncentracji w otoczeniu ziarna są rozwiązaniami równań różniczkowych (168-171) dla ustalonego transportu masy i energii ($\frac{dT}{dt} = \frac{dY}{dt} = 0$).

Równanie bilansu utleniacza z warunkami brzegowymi, w nowej postaci, jest teraz następujące:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} (r^2 \varrho_2 D \frac{d\tilde{Y}}{dr}) - \varrho_2 v(r) \frac{d\tilde{Y}}{dr} = 0 \quad , \quad (196)$$

warunki brzegowe

na powierzchni ($r = r_0$)

$$\tilde{Y}_s = Y_{CO_2,s} / (1 + 2M_{CO}/M_O) \quad , \quad (197)$$

$$\frac{d\tilde{Y}}{dr} - \frac{M}{r_0^2} \tilde{Y}_s = \frac{M}{r_0^2} \frac{1}{(M_C/M_{CO_2})(1 + 2M_{CO}/M_O)} \quad , \quad (198)$$

w nieskończoności ($r \rightarrow \infty$)

$$\tilde{Y} = Y_{O,\infty} \quad (199)$$

Występująca w równaniach (196-199) zmienna $\tilde{Y} = Y_O + Y_{CO_2} / (1 + 2M_{CO}/M_O)$ wynika z warunku stechiometrii w strefie spalania CO

$$\dot{w}_O = 2\dot{w}_{CO_2} / (1 + 2M_{CO}/M_O) \quad .$$

Rozwiązanie równania (196) z warunkami (197) i (199) jest następujące:

$$\begin{aligned} \tilde{Y} = & \frac{[Y_{O,\infty} - Y_{CO_2,s} / (1 + 2M_{CO}/M_O)] e^{-M/r} + Y_{CO_2,s} / (1 + 2M_{CO}/M_O)}{1 - e^{-M/r_0}} - \\ & - \frac{Y_{O,\infty} e^{-M/r_0}}{1 - e^{-M/r_0}} \quad , \quad (200) \end{aligned}$$

gdzie $M = r_0^2 v(r_0) / D \equiv r_0^2 K_s^O / D \varrho_2$.

Szukaną wielkość szybkości spalania K_s^O wyznaczono podstawiając zależność (200) do warunku brzegowego (198). Przy założeniu, że spalanie odbywa się w dyfuzyjnym obszarze ($Y_{CO_2,s} \approx 0$) formuła na szybkość spalania ma wówczas postać:

$$K_{s,d}^O = \frac{D \varrho_2}{r_0} \ln[Y_{O,\infty} (M_C/M_{CO_2})(1 + 2M_{CO}/M_O) + 1] \quad . \quad (201)$$

Stąd czas spalania (por. p.2.2) równy jest

$$t_{s,d} = \frac{d_o^2 d_a}{8 \varrho_2 D \ln[Y_{o,\infty} (M_C/M_{CO_2}) (1 + 2M_{CO}/M_o) + 1]} \quad (202)$$

Ponieważ $M_C/M_{CO_2} = 12/44$ i $2M_{CO}/M_o = 56/32$,
 $Y_{o,\infty} (M_C/M_{CO_2}) (1 + 2M_{CO}/M_o) = 0,75 Y_{o,\infty}$. W tym przypadku
 zależność na czas spalania (202) jest identyczna z wzorem
 (152) przedstawionym w punkcie 2.2 dla $\beta = 0,75$. Oznacza to, że uwzględnienie dopalania CO nie zmienia wartości
 szybkości i czasu spalania określonych wg dyfuzyjnej teorii
 spalania paliw stałych reagujących na powierzchni cząstki.

VIII. PODSUMOWANIE

Spalanie ziarna węglowego, poprzedzone zapłonem i kończące się gaśnięciem, jest złożonym, wieloetapowym procesem przemian fizykochemicznych. We wstępnej fazie zapłonu obok procesów pirolizy i spalania części lotnych, ważną rolę odgrywają przemiany zachodzące w węglu pod wpływem temperatury. Spalanie pozostałości koksowej uzależnione jest od kinetyki reakcji utleniania, od procesów dyfuzyjnych i od wymiany ciepła z otoczeniem.

W pracy przedstawiono próbę wyodrębnienia i opisanie zjawisk dominujących w łańcuchu przemian fizykochemicznych, od których zależy przebieg sumarycznego procesu spalania węgla. Posługując się metodą badania spalania pojedynczej cząstki węglowej, eksperymentalnie wyznaczano podstawowe wielkości charakteryzujące zapłon i spalanie węgla: czas indukcji zapłonu, czasy spalania pozostałości koksowej i części lotnych, temperaturę krytyczną zapłonu oraz szybkość spalania. Badano jaki wpływ na charakterystyki zapłonu i spalania ma typ węgla i rodzaj odmiany petrograficznej, średnica ziarna oraz temperatura otoczenia. Następnie na podstawie danych doświadczalnych i nieskomplikowanej analizy matematycznej procesów fizykochemicznych, oceniano znaczenie podstawowych zjawisk fizycznych i chemicznych występujących podczas spalania węgla.

Stwierdzono, że malenie średnicy ziarna powoduje wzrost temperatury krytycznej zapłonu koksu i części lotnych. Z danych doświadczalnych wynika, że najwyższe temperatury krytyczne zapłonu mają wysokouwęglone paliwa stałe, charakteryzujące się dużym uporządkowaniem budowy krystalicznej i niską porowatością, oraz karbonizaty otrzymane w wysokich temperaturach nagrzewania.

W zależności od zawartości części lotnych w węglu, wielkości ziarna i temperatury otoczenia obserwowano zapłon fazy stałej lub gazowej. Granica rozdzielająca oba sposoby zapłonu obniżała się hiperbolicznie ze wzrostem temperatury, osiagając w wysokich temperaturach zakres średnio 100 - 200 μm .

Oznacza to, że ziarna węglowe mniejsze od tego zakresu spalają się wyłącznie na powierzchni. Na podstawie teorii zapłonu określono kryterium na występowanie zapłonu hetero- i homogenicznego. Wyznaczona wielkość średnicy, dla której zmieniał się charakter zapłonu wynosiła 125 μm .

Dokonano asymptotycznej analizy związku między temperaturą i średnicą ziarna w procesie zapłonu i gaśnięcia z uwzględnieniem wypalenia. Wykazano, że zasadnicze odstępstwo od stacjonarnej teorii zapłonu występuje w otoczeniu punktów krytycznych zapłonu i gaśnięcia. Przedstawiony przykład obliczeniowy wykazał, że procentowe zmiany stacjonarnych warunków krytycznych, wynikające z uwzględnienia wypalenia masy ziarna, wynosiły 9 % dla zapłonu i 20 % - dla gaśnięcia.

Sformułowanie warunków krytycznych zapłonu koksu w oparciu o teorię wybuchu termicznego Semenowa pozwoliło na wyznaczenie sumarycznych stałych kinetycznych zapłonu. Wyznaczone wartości energii aktywacji E_a dla różnych węgli wynosiły 46,3 - 103,4 kJ/mol. W celu wyznaczenia stałych kinetycznych utleniania węgla w odniesieniu do rzeczywistej powierzchni reagowania, na podstawie teorii zapłonu porowatej cząstki, określono rzeczywiste wartości energii aktywacji E_t , które w zależności od typu próby węglowej zmieniały się od 137,4 do 204,4 kJ/mol.

Z porównania - wskaźnik wzrastających temperatur karbonizacji-charakteru zmian szybkości spalania z charakterem zmian powierzchni wewnętrznej i porowatości, potwierdzenie znalazła hipoteza, że reakcyjność koksu jest proporcjonalna do dostępnej, aktywnej powierzchni ASA.

Analizując wpływ parametrów fizykochemicznych na czas indukcji zapłonu stwierdzono, że czas zapłonu rośnie wraz z maleniem koncentracji tlenu, temperatury otoczenia i wielkości ziarna. Temperatura początkowa węgla wywiera duży wpływ na czas opóźnienia zapłonu jedynie dla dużych ziaren ($d_0 > 1000 \mu\text{m}$).

Stwierdzono, że czasy spalania części lotnych i pozostałości koksowej zależą od kwadratu średnicy cząstki.

Wskazuje to na dyfuzyjny charakter spalania. Dyfuzyjny charakter spalania pozostałości koksowej potwierdziły także pomiary szybkości spalania. Odstępstwo od tej reguły obserwowano dla małych ziaren pyłu. Pomiary aproksymować można wówczas zależnością Arrheniusa. Wartości "obserwowanej" energii aktywacji E_a wynosiły: 88,0 kJ/mol dla antracytu i 103,8 kJ/mol - dla węgla płomiennego. Otrzymane dla zapłonu i spalania niskie wartości energii aktywacji E_a świadczą o tym, że procesy te przebiegają przy udziale powierzchni wewnętrznej w reagowaniu.

UZUPEŁNIENIE A

Wyznaczanie warunków krytycznych zapłonu fazy stałej

Równania (21) i (22) rozwiązywano numerycznie ze względu na T_s^* i T_∞^* metodą kolejnych przybliżeń (Newtona-Kantorowicza [152]). Przedstawiając równania (21) i (22) w postaci wektorowej

$$\bar{f}(\bar{x}) = \begin{bmatrix} f_1(T_\infty^*, T_s^*) \\ f_2(T_\infty^*, T_s^*) \end{bmatrix}, \quad \bar{x} = \begin{bmatrix} T_\infty^* \\ T_s^* \end{bmatrix}, \quad (A.1)$$

wartości T_∞^* i T_s^* wylicza się z formuły iteracyjnej

$$\begin{bmatrix} T_\infty^* \\ T_s^* \end{bmatrix}_{n+1} = \begin{bmatrix} T_\infty^* \\ T_s^* \end{bmatrix}_n - W_x^{-1} \begin{bmatrix} f_1(T_\infty^*, T_s^*) \\ f_2(T_\infty^*, T_s^*) \end{bmatrix}_n, \quad (A.2)$$

gdzie W_x^{-1} jest macierzą odwrotną jacobianu W_x

$$W_x = \begin{bmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial T_\infty^*} & \frac{\partial f_1}{\partial T_s^*} \\ \frac{\partial f_2}{\partial T_\infty^*} & \frac{\partial f_2}{\partial T_s^*} \end{bmatrix}. \quad (A.3)$$

Metoda ta okazała się stabilna i szybkozbieżna jeżeli pierwsze przybliżenie ($\bar{x}(0)$) zostało dobrane dostatecznie blisko rozwiązania równań (21) i (22).

UZUŁENIENIE B

Stałe fizykochemiczne użyte do wyznaczenia warunków zapłonu części lotnych

Parametr	Wartość	Uwagi
c_p - ciepło właściwe gazu	$1,14 \cdot 10^3 \text{ J/kgK}$	dla powietrza
D_o - współczynnik dyfuzji w 293 K	$1,65 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$	CO_2/N_2
d_a^{daf} - gęstość pozorna węgla (daf)	$1,28 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$	
E_v - energia aktywacji pirolizy	$7,4 \cdot 10^7 \text{ J/kmol}$	[36]
E_g - energia aktywacji spalania części lotnych	$1,014 \cdot 10^8 \text{ J/kmol}$	[14]
$k_{o,v}$ - współczynnik przedeksponen- cjalny pirolizy	$5 \cdot 10^5 \text{ 1/s}$	[36]
$k_{o,g}$ - współczynnik przedeksponen- cjalny spalania części lotnych	59,8	[14]
M_o - masa cząsteczkowa tlenu	32 kg/kmol	
M_f - masa cząsteczkowa części lotnych	70 kg/kmol	
Q_v - ciepło pirolizy	$-1,724 \cdot 10^6 \text{ J/kg}$	[14]
q_o - ciepło spalania części lotnych	$3,558 \cdot 10^7 \text{ J/kg}$	[105]
p - ciśnienie atmosferyczne	$1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$	
R_g - uniwersalna stała gazowa	$8,314 \cdot 10^3 \text{ J/kmolK}$	
v^{daf} - standardowa ilość części lotnych	39,75 %	daf
β - współczynnik stechiometrycz- ny	3,428	
λ_2 - współczynnik przewodzenia gazu w 293 K	$2,52 \cdot 10^{-2} \text{ W/mK}$	
ρ_2 - gęstość powietrza w 293 K	$1,293 \text{ kg/m}^3$	

UZUPEŁNIENIE C

Stałe do wyznaczenia warunków krytycznych zapłonu koksu

Parametr	Wartość
E - energia aktywacji spalania koksu	$1,23 \cdot 10^8$ J/kmol
k_0 - współczynnik przedeksponencjalny	$3,3 \cdot 10^4$ m/s
Q - ciepło spalania koksu	$2,08 \cdot 10^7$ J/kg
φ - współczynnik stechiometryczny	1,552

UZUPEŁNIENIE D

Pochodne niejawnej funkcji F

$$F_{\xi} = \frac{\xi(\delta - \theta) - 2\theta \exp[-\theta/(1 + \beta\theta)]}{\delta \xi^2}, \quad (D.1)$$

$$F_{\theta} = \frac{1}{\xi^2 \delta} \left\{ \exp[-\theta/(1 + \beta\theta)] + \xi \right\} - \theta \left[\frac{\exp[-\theta/(1 + \beta\theta)]}{(1 + \beta\theta)^2} \right], \quad (D.2)$$

$$F_{\theta\theta} = - \frac{1}{\delta \xi^2} \left\{ \frac{\exp[-\theta/(1 + \beta\theta)]}{(1 + \beta\theta)^2} + \right. \\ \left. + \frac{(1 + \beta\theta)^2 \exp[-\theta/(1 + \beta\theta)] - \frac{\theta \exp[-\theta/(1 + \beta\theta)]}{(1 + \beta\theta)^2}}{(1 + \beta\theta)^4} - \right. \\ \left. - \frac{2\theta \beta \exp[-\theta/(1 + \beta\theta)](1 + \beta\theta)}{(1 + \beta\theta)^4} \right\}. \quad (D.3)$$

UZUPEŁNIENIE E

Czas odgazowania węgla

Kinetyka rozkładu termicznego opisana jest zależnością [36]

$$\frac{dV}{dt} = (V^{daf} - V)k_{o,v} \exp(-E_v/R_g T). \quad (E.1)$$

W warunkach izotermicznych całka z powyższej zależności ma postać

$$\ln \left(\frac{V^{daf}}{V^{daf} - V} \right) = t k_{o,v} \exp(-E_v/R_g T), \quad (E.2)$$

gdzie stałą całkowania określono z warunku $V = 0$ dla $t = 0$.

Dla $t \rightarrow t_p$, $V \rightarrow V^{daf}$ i wówczas zależność (E.2) przyjmuje ostateczną postać

$$t_p = 1/[k_{o,v} \exp(-E_v/R_g T)]. \quad (E.3)$$

UZUPEŁNIENIE F

Numeryczne modelowanie spalania ziarna węglowego

Równania (132) i (135) z warunkami początkowymi i brzegowymi rozwiązywano metodą niejawną [151]. Schemat różnicowy równania (132) przedstawia się następująco:

$$d_a b_k^j \left(\frac{T_k^{j+1} - T_k^j}{\tau} \right) = \frac{1}{h^2 r_k^2} [a_{k+1}^j (r_k + \frac{h}{2})^2 (T_{k+1}^{j+1} - T_k^{j+1}) - a_k^j (T_k^{j+1} - T_k^j) (r_k - \frac{h}{2})^2], \quad (F.1)$$

gdzie $h = r_k - r_{k-1}$, $a_k^j = \alpha_1 \left(\frac{T_k^j + T_{k-1}^j}{2} \right)$, $b_k^j = \alpha_{p1}(T_k^j)$,

$k = 1, 2, 3, \dots, K$.

Odpowiada mu następująca dyskretna postać warunków brzegowych

$$\varepsilon \sigma h T_K^4 + \left(\lambda_1 + \frac{h \lambda_2}{r_0} \right) T_K - \frac{273 \beta Q h \varrho_2}{T_\infty} \frac{Y_{0,\infty}}{\exp(E/R_g T_K)/k_0 + r_0/D} - \lambda_1 T_{K-1} - \lambda_2 h T/r_0 - \varepsilon \sigma h T_\infty^4 = 0 \quad (F.2)$$

i początkowych

$$T_k^0 = T_0, \quad k = 1, 2, 3 \dots K. \quad (F.3)$$

Rząd aproksymacji powyższego schematu różnicowego jest $O(h^2) + O(\tau)$.

Liniowy układ równań (F.1) ze względu na T_k^{j+1} , mający ogólną postać

$$A_k T_{k-1}^{j+1} - (A_k + A_{k+1} + \tilde{A}_k k^2) T_k^{j+1} + A_k T_{k+1}^{j+1} = F_k^j, \quad (F.4)$$

(gdzie $A_k = \gamma a_k (k - 0,5)^2 / h^2$, $\tilde{A}_k = d_a h_k^j$ i $F_k^j = A_k k^2 T_k^j$) rozwiązywano metodą przeganiania.

Doświadczenia obliczeniowe [125, 135] wykazały, że nieli-niowość występująca w warunku brzegowym (F.2) powoduje ogra-niczenie kroku czasowego $\tau \leq 10^{-4}$ s. Jednakże zasadnicze ograniczenia kroku czasowego wynikają z równania na wypale-nie ziarna (135). Jeżeli bowiem aproksymować je jawnym schema-tem różnicowym pierwszego lub drugiego rzędu, to okazuje się, że dla zapewnienia stabilności niezbędny jest krok czasowy $\tau = 10^{-6}$ s.

W celu zwiększenia kroku czasowego postąpiono analogicz-nie jak dla układu równań sztywnych [153], to jest zastosowa-no do równania (135) niejawną metodę Eulera, która także zapewnia rząd aproksymacji $O(\tau)$

$$r_k^{j+1} = r_k^j - \frac{273 \beta \varrho_2}{d_a T_\infty} \frac{Y_{0,\infty}}{\exp(E/R_g T_k^j)/k_0 + r_k^{j+1}/D}. \quad (F.5)$$

Zmianę r_k^{j+1} wyznaczano po doprowadzeniu równania (F.5) do postaci równania kwadratowego.

UZUPEŁNIENIE G

Numeryczne modelowanie spalania ziarna pozostałości koksowej z uwzględnieniem reakcji dopalania CO w warstwie przysściennnej

W pierwszym etapie obliczeń, numerycznie całkuje się równanie (194). Operatory różnicowe $T_h \Phi_{i,k}$ dla ziarna i otoczenia mają postać:

ziarno -

$$T_h \Phi_1 = \frac{a_1}{r_o^2} \left(\frac{\Phi_{1,k-1} - 2\Phi_{1,k} + \Phi_{1,k+1}}{h_1^2} + \frac{1}{\xi_k} \frac{\Phi_{1,k+1} - \Phi_{1,k-1}}{h_1} \right), (G.1)$$

otoczenie gazowe -

$$T_h \Phi_i = \frac{\eta \xi_k^2}{r_o^2} \left(\frac{\Phi_{i,k-1} - 2\Phi_{i,k} + \Phi_{i,k+1}}{h_2^2} + \frac{m \xi_k^2}{r_o \rho_2} \frac{\Phi_{i,k+1} - \Phi_{i,k-1}}{2h_2} \right), (G.2)$$

gdzie $a_1 = \lambda_1 / c_{p1} d_a$. Wobec tego, że $0 \leq \xi \leq 1$ i $0 \leq \zeta \leq 1$ to $h_1 = h_2 = h$.

Podstawiając (G.1) i (G.2) we wzorze (194) otrzymamy następującą postać równania różnicowego:

$$A_{i,k} \Phi_{i,k-1} + B_{i,k} \Phi_{i,k} + C_{i,k} \Phi_{i,k+1} = F_{i,k}, (G.3)$$

gdzie $k = 1, 2, 3 \dots K-1$.

Linowy układ równań rozwiązywano na każdym kroku czasowym metodą przeganiania [151]. Ogólna postać rozwiązania układu równań (G.3) jest wówczas następująca:

$$\Phi_{i,k-1} = \alpha_{i,k-1} \Phi_{i,k} + \beta_{i,k-1}, (G.4)$$

$k = K-1, K-2, K-3, \dots 1$.

Zmienne $\alpha_{i,k}$ i $\beta_{i,k}$ są współczynnikami przeganiania. Ich wartości są znane na brzegach ($\xi = \zeta = 0$) i wynoszą:

$$\begin{aligned}\alpha_{T_1,0} &= 1, & \beta_{T_1,0} &= 0, \\ \alpha_{T_2,0} &= 0, & \beta_{T_2,0} &= T_\infty, \\ \alpha_{CO_2,0} &= 0, & \beta_{CO_2,0} &= 0, \\ \alpha_{CO,0} &= 0, & \beta_{CO,0} &= 0, \\ \alpha_{o,0} &= 0, & \beta_{o,0} &= Y_{o,\infty}.\end{aligned}\quad (G.5)$$

Pozostałe wartości $\alpha_{i,k}$ i $\beta_{i,k}$ wyznacza się z formuły przeganiania. Oblicza się je w kierunku od $\xi = \zeta = 0$ do $\xi = \zeta = 1$, tj. od $k = 1$ do $k = K-1$.

Z formuły (G.4) wynika, że obliczenia $\Phi_{i,k}$ rozpoczyna się w kierunku od $k = K$ do $k = 1$. W tym celu należy określić z warunków brzegowych (187-190) wartości $\Phi_{i,k}$ na powierzchni ziarna. Dyskretna postać warunków brzegowych (187-190) jest następująca:

$$\begin{aligned}\lambda_1 \frac{T_{1,K} - T_{1,K-1}}{h} &= \frac{24}{32} k_1 r_o \mathcal{Q}_2^{Y_{o,K} Q_1} + \frac{12}{44} k_2 r_o \mathcal{Q}_2^{Y_{CO_2,K} Q_2} - \\ - \lambda_2 \frac{T_{2,K} - T_{2,K-1}}{h} &- r_o \varepsilon \sigma (T_K^4 - T_\infty^4), \quad T_{1,K} = T_{2,K},\end{aligned}\quad (G.6)$$

$$- \mathcal{Q}_2^{D_o} \frac{Y_{o,K} - Y_{o,K-1}}{h} - r_o m Y_{o,K} = r_o k_1 \mathcal{Q}_2^{Y_{o,K}},\quad (G.7)$$

$$\begin{aligned}- \mathcal{Q}_2^{D_{CO_2}} &= \frac{Y_{CO_2,K} - Y_{CO_2,K-1}}{h} - r_o m Y_{CO_2,K} = \\ &= r_o k_2 \mathcal{Q}_2^{Y_{CO_2,K}},\end{aligned}\quad (G.8)$$

$$Q_{2D_{CO}} = \frac{Y_{CO,K} - Y_{CO,K-1}}{h} + r_o m Y_{CO,K} = 2 \frac{28}{32} k_1 Q_{2r_o} Y_{o,K} +$$

$$+ 2 \frac{28}{44} k_2 Q_{2r_o} Y_{CO2,K} \quad (G.9)$$

Wartość temperatury T_K wyznacza się z równania (G.6), które po uwzględnieniu formuły przeganiania (G.4) przyjmuje postać

$$hr_o \epsilon \sigma T_K^4 + [(1 - \alpha_{T_1,K-1}) \lambda_1 + (1 - \alpha_{T_2,K-1}) \lambda_2] T_K -$$

$$- hr_o Q_2 \left(\frac{24}{32} k_1 Y_{o,K} Q_1 + \frac{12}{44} k_2 Y_{CO2,K} Q_2 \right) - hr_o \epsilon \sigma T_\infty^4 -$$

$$- \lambda_1 \beta_{T_1,K-1} - \lambda_2 \beta_{T_2,K-1} = 0 \quad (G.10)$$

Nieznane w zależności (G.10) wartości koncentracji $Y_{o,K}$ i $Y_{CO2,K}$ wyznacza się przez rozwiązanie równań (G.7, G.8), otrzymując w rezultacie

$$Y_{o,K} = \beta_{o,K-1} / \left(1 + \frac{r_o m h}{Q_{2D_o}} + \frac{r_o k_1 h}{D_o} - \alpha_{o,K-1} \right), \quad (G.11)$$

$$Y_{CO2,K} = \beta_{CO2,K-1} / \left(1 + \frac{r_o m h}{Q_{2D_o}} + \frac{r_o k_2 h}{D_o} - \alpha_{CO2,K-1} \right) \quad (G.12)$$

Temperaturę powierzchni ziarna T_K wyznaczono z równania (G.10) metodą bisekcji [152]. Po wyznaczeniu temperatury T_K , koncentracji $Y_{o,K}$, $Y_{CO2,K}$ i $Y_{CO,K}$ z formuły (G.4) wyznacza się pozostałe wartości $T_{1,k}^{n+1}$, $T_{2,k}^{n+1}$, $Y_{CO,k}^{n+1}$, $Y_{CO2,k}^{n+1}$ i $Y_{o,k}^{n+1}$, które są wyjściowymi w drugim etapie obliczeń wg wzoru (195).

Aproksymacja równań (195) schematem różnicowym przedstawiała się następująco:

$$\frac{Y_{CO2,k}^{n+1} - Y_{CO2,k}^n}{\tau} = \frac{M_{CO2} Q_{2k_o,g}}{M_{CO} M_o^{1/2}} (Y_{H_2O}/M_{H_2O})^{1/2} Y_{CO,k}^n Y_{o,k}^{n1/2} \cdot$$

$$\cdot \exp(-E_g/R_g T_{2,k}^n) \quad (G.13)$$

$$\frac{Y_{CO,k}^{n+1} - Y_{CO,k}^n}{\tau} = - \frac{Q_{2k0,g}}{M_o^{1/2}} (Y_{H_2O}/M_{H_2O})^{1/2} Y_{CO,k}^n Y_{O,k}^{n1/2} \cdot \exp(-E_g/R_g T_{2,k}^n) , \quad (G.14)$$

$$\frac{Y_{O,k}^{n+1} - Y_{O,k}^n}{\tau} = - \frac{1}{2} \frac{M_o^{1/2} Q_{2k0,g}}{M_{CO}} (Y_{H_2O}/M_{H_2O})^{1/2} Y_{CO,k}^n Y_{O,k}^{n1/2} \cdot \exp(-E_g/R_g T_{2,k}^n) , \quad (G.15)$$

$$\frac{T_{2,k}^{n+1} - T_{2,k}^n}{\tau} = \frac{Q_g Q_{2k0,g}}{o_{p2} M_o^{1/2}} (Y_{H_2O}/M_{H_2O})^{1/2} Y_{CO,k}^n Y_{O,k}^{n1/2} \cdot \exp(-E_g/R_g T_{2,k}^n) . \quad (G.16)$$

Ostatecznie proces obliczeniowy przedstawia się następująco:

1) zakłada się:

- a) wartości początkowe dla $T_{1,k}^n$, $T_{2,k}^n$, $Y_{CO2,k}^n$, $Y_{CO,k}^n$, $Y_{O,k}^n$ i r_o^n ,
- b) współczynniki przegania;

2) oblicza się pozostałe współczynniki przegania we wzorze (G.4);

3) oblicza się:

- a) temperaturę na powierzchni,
- b) wartości koncentracji składników na powierzchni;

4) oblicza się $T_{1,k}^{n+1}$, $T_{2,k}^{n+1}$, $Y_{CO,k}^{n+1}$, $Y_{O,k}^{n+1}$ wg formuły przegania (G.4);

5) z zależności (G.13-G.16) wyznacza się $T_{2,k}^{n+1}$, $Y_{CO2,k}^{n+1}$, $Y_{CO,k}^{n+1}$, $Y_{O,k}^{n+1}$;

6) oblicza się wartość r_o^{n+1} wg procedury

$$r_o^{n+1} = r_o^n - \tau(0,75 Q_{2k1} Y_{O,k} + 0,272 k_2 Q_{2k2} Y_{CO2,k}) ;$$

7) powraca się do punktu 1 i powtarza się cykl obliczeń.

UZUPEŁNIENIE H

Stale fizykochemiczne utleniania węgla

Parametr	Wartość	Uwagi
d_a^{daf} - gęstość pozorną koksu	970 kg/m ³	daf
D_o - współczynnik dyfuzji dla 298 K	1,81 10 ⁻⁵ m ² /s	O ₂ /N ₂
E_1 - energia aktywacji utleniania koksu	125,57 kJ/mol	[125]
E_2 - energia aktywacji redukcji	248,12 kJ/mol	[143]
E_g - energia aktywacji spalania CO	125,0 kJ/mol	[143]
$k_{o,1}$ - współczynnik przedeksponencjalny utleniania koksu	2,42 10 ⁵ m/s	[125]
$k_{o,2}$ - współczynnik przedeksponencjalny redukcji	4 10 ⁸ m/s	[143]
$k_{o,g}$ - współczynnik przedeksponencjalny spalania CO	1,3 10 ¹¹	[143]
c_{p1} - ciepło właściwe koksu	0,963 kJ/kgK	
c_{p2} - ciepło właściwe powietrza	1 kJ/kgK	
Q_1 - ciepło utleniania koksu	9793,0 kJ/kg	[71]
Q_2 - ciepło redukcji	-1,42 10 ⁴ kJ/kg	[143]
Q_g - ciepło spalania CO	10042,0 kJ/kg	[143]
R_g - uniwersalna stała gazowa	8,314 10 ⁻³ kJ/mol	
Y_{H_2O} - udział masowy pary wodnej	0,001	
ε - współczynnik emisji koksu	0,85	
λ_1 - współczynnik przewodzenia koksu	5 10 ⁻⁴ kJ/mK	
λ_2 - współczynnik przewodzenia powietrza	2,37 10 ⁻⁵ kJ/mK	
σ - stała Stefana-Boltzmana	5,75 10 ⁻¹¹ kJ/m ² sK ⁴	

SPIS LITERATURY

- [1] Muloahy M.F.R., Smith I.W.: Kinetics of combustion of pulverized fuel: a review of theory and experiment, Rev. Pure Appl. Chem. 19, 81 (1969).
- [2] Wójoicki S.: Spalanie, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1969.
- [3] Lavrov N.N.: Fiziko-chimičeskie osnovy processa gorenia topliva, Izd. "NAUKA" Moskva 1971.
- [4] Zembrzuski M.: Spalanie pojedynczych ziaren węgla przy skończonym nadmiarze powietrza. Prace Naukowe I.M.A. i B.U.T. Politechniki Wrocławskiej, Seria: Monografie Nr 1, Wrocław 1971.
- [5] Javorskij J.A.: Fiziko-chimičeskie osnovy gorenia tverdykh iskopaemykh topliv i grafitov, Izd. "NAUKA" Novosibirsk 1973.
- [6] Karcz H.: Badania nad procesem spalania odmian petrograficznych węgli humusowych. Praca doktorska, Politechnika Wrocławska 1974.
- [7] Gray D., Cogoli J.G., Essenhight R.H.: Problems in pulverized coal and char combustion, Advan. Chem. Ser. 131, 72 (1974).
- [8] Anthony D.R., Howard J.B.: Coal devolatilization and hydrogasification, AIChE Journal 22, 625 (1976).
- [9] Chzmalian D.M., Kagan J.A.: Teoria gorenia i topoŋnye usrojstva, "ENERGIA", Moskva 1976.
- [10] Essenhight R.H.: Combustion and flame propagation in coal systems: a review, 16-th Symposium (International) on Combustion 1977.
- [11] Wen C.Y., Tone S.: Coal conversion reaction engineering, ACS Symposium Series No 71, 1978.
- [12] Laurendeau N.M.: Heterogeneous kinetics of coal char gasification and combustion, Prog. Energy Combust. Sci. 4, 221 (1978).
- [13] Simons G.A.: Char gasification, Comb. Sci. Tech. 20, 107 (1979).
- [14] Smoot L.D., Pratt D.T.: Pulverized coal combustion and gasification - theory and applications for continuous flow processes, Plenum Press, New York 1979.

- [15] Roga B., Tomków K.: Chemiczna technologia węgla, Państwowe Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1971.
- [16] Javorskij J.A.: Rezultaty issledovania osobennostej gorenia v kineticeskoj oblasti naturalnych uglej i otdelnych petrografičeskich sostablaiuščich, Izv. Ak. Nauk SSSR 12, 15 (1957).
- [17] Karcz H., Zembrzuski M., Rybak W.: Wpływ budowy strukturalnej węgla na proces spalania pyłu węglowego, Energetyka 12, 473 (1978).
- [18] van Krevelen D.W., Schuyer J.: Węgiel, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1959.
- [19] Rusčev D.D.: Chimia tverdogo topliva. Izd. "Chimia" Leningrad 1976.
- [20] Hirsch P.G.: X-ray scattering from coals, Proc. Roy. Soc. 226A, 143 (1955).
- [21] Mookherjea S.K., Mazumdar B.K.: Some aspects of the low temperature pyrolysis behaviour of coal, Fuel 48, 277 (1969).
- [22] Wall T.F., Lowe A., Wibberley L.J., Stewart J.MoC.: Mineral matter in coal and the thermal performance of large boilers, Prog. Energy Combust. Sci. 5, 1 (1979).
- [23] Littlejohn R.F.: Mineral matter and ash distribution in "as-fired" samples of pulverized fuels, J. Inst. Fuel 39, 59 (1966).
- [24] Ramsden A.R.: A microscopic investigation into the formation of fly-ash during the combustion of a pulverized bituminous coal. Fuel 48, 121 (1969).
- [25] Sarofim A.F., Howard J.B., Padia A.S.: The physical transformation of the mineral matter in pulverized coal under simulated combustion conditions, Comb. Sci. Tech. 16, 187 (1977).
- [26] Flagan R.C.: Ash particle formation in pulverized coal combustion, Paper no 77-4, Spring Meeting of the Western States Section, Wash 1977.
- [27] Descrosiers R.E., Riehl J.W., Ulrich G.D., Chiu A.S.: Submicron fly-ash formation in coal-fired boilers, 17-th Symposium (International) on Combustion 1979.
- [28] Loison R., Chauvin F.: Pyrolyse rapide du charbon, Chem. Ind. 91, 269 (1964).

- [29] Juntgen H., van Heek K.H.: Gas release from coal as a function of the rate of heating, Fuel 48, 103, (1968).
- [30] Mentser M., O'Donnell H.J., Ergun S.: Devolatilization of coal by rapid heating, Advan. Chem. Ser. 131, 1 (1974).
- [31] Solomon P.R., Colket M.B.: Coal devolatilization, 17-th Symposium (International) on Combustion 1979.
- [32] Suuberg E.M., Peters W.A., Howard J.B.: Product composition and kinetics of lignite pyrolysis, Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop. 17, 37 (1978).
- [33] Suuberg E.M., Peters W.A., Howard J.B.: Product compositions and formation kinetics in rapid pyrolysis of pulverized coal - implications for combustions, 17-th Symposium (International) on Combustion 1979.
- [34] Anthony D.B., Howard J.B., Hottel H.C., Meissner H.D.: Rapid devolatilization of pulverized coal. 15-th Symposium (International) on Combustion 1975.
- [35] Anthony D.B.: Rapid devolatilization and hydrogasification of bituminous coal. Fuel 55, 121 (1976).
- [36] Badzioch S., Hawksley F.G.W.: Kinetics of thermal decomposition of pulverized coal particles, Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop. 9, 521 (1970).
- [37] Kimber G.M., Gray M.D.: Rapid devolatilization of small coal particles, Combust. Flame 11, 360 (1967).
- [38] Nsakala N.Y., Essenhight R.H., Walker P.L.: Studies on coal reactivity: kinetics of lignite pyrolysis in nitrogen at 808°C, Comb. Sci. Tech. 16, 153 (1977).
- [39] Kobayashi H., Howard J.B., Sarofim A.F.: Coal devolatilization at high temperatures, 16-th Symposium (International) on Combustion 1976.
- [40] Ubhayakar S.K., Stickler D.B., von Rosenberg C.W., Gannon R.E.: Rapid devolatilization of pulverized coal in hot combustion gases, 16-th Symposium (International) on Combustion 1976.
- [41] Pitt G.J.: The kinetics of the evolution of volatile products from coal, Fuel 41, 267 (1962).

- [42] Stone H.N., Batchelor J.D., Johnstone H.F.: Low temperature carbonization rates in fluidized bed, Ind. Eng. Chem. 46, 274 (1954).
- [43] Howard J.B., Essenhigh R.H.: Mechanism of solid-partical combustion with simultaneous gas-phase volatiles combustion, 11-th Symposium (International) on Combustion 1967.
- [44] Majumdar B.K., Chatterjee N.N.: Mechanism of coal pyrolysis in relation to industrial practice, Fuel 52, 11 (1973).
- [45] Wiser W.H., Hill G.R., Kertamus N.J.: Kinetic study of the pyrolysis of a high-volatile bituminous coal, Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop. 6, 133 (1967).
- [46] Reidelbach H., Summerfield M.: Kinetic model for coal pyrolysis optimization, Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem. Preprints 20, 161 (1975).
- [47] Karoz H., Guzowski J., Rybak W., Zembrzuski M.: Badania nad szybką pirolizą pyłu węglowego, Sympozjum Przetwarzania Energii SPE-80, Łódź 1980. Materiały konferencyjne.
- [48] Coates R.L., Chen C.L., Pope B.J.: Coal devolatilization in a low pressure, low residence time entrained flow reactor, Advan. Chem. Ser. 131, 92 (1974).
- [49] Butyrin G.M.: Wysokoporistye uglerodnye materialy, Izd. "Chimia", Moskva 1976.
- [50] Dubinin M.M.: Metody issledovaniya katalizatorov i katalitičeskich reakci, "NAUKA", Novosibirsk 1971.
- [51] Tomków K., Jankowska A., Czechowski F., Siemieniowska T.: Activation of brown-coal chars with oxygen. Fuel 56, 101 (1977).
- [52] Harris L.R., Yust C.S.: Transmission electron microscope observations of porosity in coal, Fuel 55, 233 (1976).
- [53] Chioche P., Durif S., Pregermain S.: Development the internal surface area of coals during carbonization, Fuel 44, 5 (1965).
- [54] Żlobinskij V.A., Orenbach M.S.: K voprosu vnešnego i vnutrennego gorenia tverdogo topliva, Chimia Tv. Topliva 2, 122 (1971).

- [55] Bałaga A., Tomków K., Siemieniowska T.: Wpływ temperatury na kształtowanie się układu kapilarnego aktywatorów tlenowych z węgla brunatnego, Prace Naukowe IChIN i W Politechniki Wrocławskiej 25, 211 (1975).
- [56] Tomków K., Siemieniowska T., Czechowski F., Jankowska A.: Formation of porous structures in activated brown-coal chars using O_2 , CO_2 and H_2O as activating agents, Fuel 56, 121 (1977).
- [57] Chmielnickij P.E., Javorskij J.A.: Issledovanie strukturnykh izmenenii pri nagrevanii, "Gorenie Tverdogo Topliva", Novosibirsk 1974.
- [58] Dutta S., Wen C.Y.: Reactivity of coal and char, Ind. Eng. Chem. Process Dev. 16, 20 (1977).
- [59] Hashimoto K., Miura K., Yoshikawa F., Imai P.: Change in pore structure of carbonaceous materials during activation and adsorption performance of activated carbon, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 18, 72 (1979).
- [60] Walker P.L.Jr., Rusinko F., Austin L.G.: Gas reaction of carbon, Advances in Catalysis 11, 133 (1959).
- [61] Laine N.R., Vastola F.J., Walker P.L.Jr.: The importance of active surface area in the carbon-oxygen reaction, J. Phys. Chem. 67, 2030 (1963).
- [62] Jenkins R.G., Nandi S.P., Walker P.L.Jr.: Reactivity of heat-treated coals in air at $500^\circ C$, Fuel 52, 288 (1973).
- [63] Hippo E., Walker P.L. Jr.: Reactivity of heat-treated coals in carbon dioxide at $900^\circ C$. Fuel 54, 245 (1975).
- [64] Beesting M., Hartwell R.R., Wilkinson M.C.: Coal rank and coke reactivity, Fuel 56, 319 (1977).
- [65] Evans D.D., Emmons H.W.: Combustion of wood char coal, Fire Res. 1, 57 (1977).
- [66] Arthur J.R.: Reactions between carbon and oxygen, Trans. Faraday Soc. 47, 164 (1951).
- [67] Rossberg M.: Experimental results concerning the primary reactions in the combustion of carbon, Z. Elektrochem. 60, 952 (1956).
- [68] Giurdžan V.M., Malanov M.D.: Stechiometričeskij faktor pri vzaimodiejstvi ugleroda s kislorodom. "Gorenie Tverdogo Topliva", Izd. "NAUKA", Novosibirsk 1974.

- [69] Frank-Kameneckij D.A.: Diffuzja i teploperedatčaja v chimičeskoj kinetike, Izd. AN SSSR 1967.
- [70] Predvoditelev A.S., Chitrin L.J., Čuchanov O.A., Kolodcev H.J., Grodzovskij M.K.: Gorenje ugleroda, Izd. AN SSSR 1949.
- [71] Field M.A., Gill D.W., Morgan B.B., Hawksley P.G.W.: Combustion of pulverized coal, BCURA Leatherhead, England 1967.
- [72] Field M.A.: Rate of combustion of size-graded fractions of char from a low-rank coal between 1200 K and 2000 K, Combust. Flame 13, 237 (1969).
- [73] Field M.A.: Measurements of the effect of rank on combustion rates of pulverized coal, Combust. Flame 14, 237 (1970).
- [74] Smith I.W.: The kinetics of combustion of pulverized semi-anthracite in the temperature range 1400-2200 K, Combust. Flame 17, 421 (1971).
- [75] Smith I.W.: Kinetics of combustion of size-graded pulverized fuels in the temperature range 1200-2270 K, Combust. Flame 17, 303 (1971).
- [76] Sergeant G.D., Smith I.W.: Combustion rate of bituminous coal char in the temperature range 800 to 1700 K, Fuel 52, 52 (1973).
- [77] Blyholder G., Binford J.S., Eyring H.: A kinetic theory for the oxidation of carbonized filaments, J. Phys. Chem. 62, 263 (1958).
- [78] Vilenskij T.V., Chzmalian D.M.: Dinamika gorenja pylevidnogo topliva, "ENERGIA", Moskva 1978.
- [79] Karoz H., Kordylewski W., Rybak W.: Evaluation of kinetic parameters of coal ignition, Fuel 59, 799 (1980).
- [80] Parker A.S., Hottel M.C.: Combustion rate of carbon study of gas-film structure by microsampling, Ind. Eng. Chem. 28, 1334 (1936).
- [81] Kurylko L., Essenhigh R.M.: Steady and unsteady combustion of carbon, 14-th Symposium (International) on Combustion 1977.
- [82] Karoz H., Rybak W.: Kinetyka spalania węgla, etap V, Raport serii 59/80, Politechnika Wrocławska 1980.

- [83] Tu C.M., Davis H., Hottel H.C.: Combustion rate of carbon: combustion of spheres in flowing gas streams, Ind. Eng. Chem. 26, 749 (1934).
- [84] Wicke E.: Contributions the combustion mechanism of carbon, 5-th Symposium (International) on Combustion 1955.
- [85] Wallouch R.W., Heintz E.A.: The oxidation of graphite: zone II omission, Carbon 12, 243 (1974).
- [86] Hoh-Won Chang, Rusnak R.M.: Oxidation behaviour of carbon-carbon composites, Carbon 17, 407 (1979).
- [87] Froberg R., Essenhigh R.: Reaction order and activation energy of carbon oxidation during internal burning, 17-th Symposium (International) on Combustion 1979.
- [88] Beer J.M., Lee K.B., Marsden C., Thring M.W.: Flammes de charbon pulverise'a melange controle, Conf. on Combustion and Energy Conversion, Paris 1964.
- [89] Mulcahy M.F.R., Smith I.W.: The kinetics of combustion of pulverized coke, anthracite and coal chars, "CHEMECA"70, Butterworths, London 1971.
- [90] Moorman R., Ashworth P.: Burn-off dependence of the graphite corrosion process under in pore diffusion controlled, 14-th Conf. on Carbon 1979.
- [91] Effron E., Hoelscher H.E.: Graphite oxidation at low temperature, A.I.Ch.E. Journal 10, 388 (1964).
- [92] Smith I.W., Tyler R.J.: Internal burning of pulverized semi-anthracite, Fuel 51, 312 (1972).
- [93] Smith I.W.: The intrinsic reactivity of carbons to oxygen, Fuel 57, 409 (1978).
- [94] Chen C.J., Baek M.H.: Kinetics of the reaction of oxygen with thin films of carbon, Carbon 17, 495 (1979).
- [95] Karcz H., Zembrzuski M.: Laboratoryjne badania kinetycznych charakterystyk odmian petrograficznych węgla brunatnego w procesie spalania, Chemia Stosowana 2, 197 (1975).

- [96] Karcz H., Rybak W., Karcz A.: Wyznaczanie stałych kinetycznych polskich węgli energetycznych, Raport I-20/R-37/76, Politechnika Wrocławska 1976. Zembrzuski M., Karcz H., Karcz A., Rybak W.: Wyznaczanie stałych kinetycznych, opracowanie do atlasu polskich węgli energetycznych, Raport I-20/R-072/77, Politechnika Wrocławska 1977. Karcz H., Rybak W., Karcz A.: Wyznaczanie stałych kinetycznych, opracowanie danych do atlasu polskich węgli energetycznych, Raport serii SPR I-20/S-32/79, Politechnika Wrocławska 1979. Karcz H., Rybak W., Karcz A.: Wyznaczanie stałych kinetycznych, opracowanie danych do atlasu polskich węgli energetycznych Raport serii 19/80, Politechnika Wrocławska 1980.
- [97] Zembrzuski M., Karcz H.: Fotopirometryczny pomiar temperatury spalania ziaren pyłu węglowego, Archiwum Procesów Spalania 1, 355 (1970).
- [98] Thomas G.R., Harris I.J., Evans D.G.: The ignition of pulverized brwn coal, Combust. Flame 12, 391 (1968).
- [99] Chitrin L.N.: Fizika gorenia i vzryva, Izd. MGU, 1957.
- [100] Bazley N.W., Wake C.C.: The dependence of cricality on activation energy when reactant consumption is neglected, Combust. Flame 33, 161 (1978).
- [101] Kordylewski W., Proceedings of the 1-th International Conference on Numerical Methods in Thermal Problems, The University College, Swansea 1979.
- [102] Kordylewski W.: Critical parameters of thermal explosion, Combust. Flame 34, 109 (1979).
- [103] Chudiaevev S.I.: O kraevykh zadachakh dla nekotorykh kvazi-linejnykh elliptičeskikh uravneni, DAN SSSR 154, 787 (1964).
- [104] Low C.K.: Asymptotic theory for ignition and extinction in droplet burning, Combust. Flame 24, 89 (1975).
- [105] Kraziński J.L., Buckius R.O., Krier H.: Coal dust flames: a review and development of a model for flame propagation, Prog. Energy Combust. Sci. 5, 31 (1979).
- [106] Godunov S.K., Riabienkij V.S.: Raznostnye schemy, Izd. "NAUKA" 1977.
- [107] Annamalai K., Durbetaki P.: A theory on transition of ignition phase of coal particles, Combust. Flame 29, 193 (1977).

- [108] Peskin R.L., Wise H.: A theory for ignition and deflagration of fuel drops, AIAA Journal 4, 1646 (1966).
- [109] Rice O.K., Allen A.O., Campbell H.C.: The induction period in gaseous thermal explosions, J. Amer. Chem. Soc. 57, 2211 (1935).
- [110] Todes O.M., Melentev P.V.: Teoria teplovo vzryva, J.Fiz. Chimii 13, (1939).
- [111] Boddington T., Gray P., Wake G.C.: Criteria for thermal explosions with and without reactant consumption, Proc. Roy. Soc. London A353, (1977).
- [112] Thomas P.H.: Effect of reactant consumption on the induction period and critical condition for a thermal explosion, Proc. Roy. Soc. London A262 (1961).
- [113] Barzykin V.V., Gontkovskaja V.T., Meržanov A.T., Chudjaev S.I.: K gestacionarnoj teorii teplovo vzryva, ŽPMiTF, 3 (1964).
- [114] Tyler B.J., Wesley T.A.B.: Numerical calculations of the critical conditions in thermal explosion theory with reactant consumption, 11-th Symposium (International) on Combustion 1967.
- [115] Kassoy D.R., Linan A.: The influence of reactant consumption on the critical conditions for homogeneous thermal explosions, Q.J. Mech. Appl. Math. 31 (1978).
- [116] Kassoy D.R.: The supercritical spatially homogeneous thermal explosion, Q.J. Mech. Appl. Math. 30 (1977).
- [117] Kordylewski W., Kruczek H., Rybak W.: Wpływ konsumpcji reagentów na warunki krytyczne wybuchu cieplnego, Inż. Chem. i Procesowa 1, 3, 483 (1980).
- [118] Kordylewski W., Kruczek H., Rybak W.: An analysis of critical ignition and extinction diameters of solid particles, Combust. Sci. Tech. 26, 157 (1981).
- [119] Vol'pert A.I., Chudjaev S.I.: Analiz v klassach razrywnych funkcij i uravnenia matematičeskoj fiziki, "NAUKA", Moskva 1975.
- [120] Vasilieva A.B., Butuzova V.F.: Asimptotičeskie razloženia rešeni singularno vozmuščennyh uravnenii "NAUKA", Moskva 1973.

- [121] Jakovleva G.D.: Tablicy funkcji Ejri i ich proizvodnykh "NAUKA", Moskva 1969.
- [122] Merzhanov A.G.: Thermal explosion and ignition as a method for formal kinetic studies of exothermic reactions in the condensed phase, Combust. Flame 11, 201 (1967).
- [123] Gerri N.J., Kaufman F.: The explosive decomposition of azomethane, 10-th Symposium (International) on Combustion 1965.
- [124] Uehara Y., Uematsu H., Saito Y.: Thermal ignition of calcium hypochlorite, Combust. Flame 32, 85 (1978).
- [125] Karcz H., Kordylewski W., Rybak W.: Kinetyka spalania węgla, etap III, Raport I-20/SPR-3/79, Politechnika Wrocławska 1979.
- [126] Grišin A.M.: Matematičeskiye modelirovanie nekotorykh nestacionarnykh aerotermochimičeskikh javleni, Tomsk, Izd. TGU, 1973.
- [127] Merzhanov A.G., Averson A.E.: The present state of the thermal ignition theory an invited review, Combust. Flame 16, 89 (1971).
- [128] Karcz H., Kordylewski W., Rybak W.: Charakterystyki spalania węgla, Raport serii PREPRINTY 94/80, Politechnika Wrocławska 1980.
- [129] Baum M.M., Street P.J.: Predicting the combustion behavior of coal particles, Combust. Sci. Tech. 3, 231 (1971).
- [130] Kantorovič B.V.: Novyje metody sžigania topliva i voprosy teorii gorenija, Izd. "NAUKA" Moskva 1972.
- [131] Karcz H., Rybak W.: Powstawanie tlenków azotu w paleniskach pyłowych, będzie opublikowane w Archiwum Ochrony Środowiska w 1981 r.
- [132] Karcz H., Rybak W., Karcz A.: Znaczenie części lotnych w procesie zapłonu i spalania pyłu węglowego, Gosp. Paliw. i Energią 28, 10 (1980).
Karcz H., Karcz A., Rybak W.: Kinetyka spalania polskich węgla energetycznych, Sympozjum Przetwarzania Energii SPE-80, Łódź 1980. Materiały konferencyjne.
- [133] Essenhigh R.H.: The influence of coal rank on the burning times of single captive particles, J. Engrg. for Power 85, 183 (1963).

- [134] Karoz H., Tracz B.: Własności dylatometryczne pyłu węglowego w warunkach procesu spalania, Gosp. Paliw. i Energia 29, 3 (1981).
- [135] Karoz H., Kordylewski W., Rybak W.: Kinetyka spalania węgla, etap IV. Raport serii SPR I-20/S-46/79, Politechnika Wrocławska
- [136] Lightman P., Street P.J.: Microscopical examination of heat treated pulverized coal particles, Fuel 47, 7 (1968).
- [137] Karoz H., Zembrzusi M., Rybak W.: The combustion kinetics of devolatilized residue of coal particles, V-th International Symposium On Combustion Processes, Kraków 1977.
- [138] Karoz H., Rybak W.: Metoda wyznaczania masowej szybkości spalania ziaren pyłu węglowego, Archiwum Termodynamiki i Spalania 10, 249 (1979).
- [139] Agroskin A.A.: Fizičeskiye svojstva uglej, Metalurgizdat, Moskva 1961.
- [140] Babij V.J., Popova J.: O nekotorych osobennostiach vygorani melkich frakcji ugolnoj pyli, I.F.Z. 21, 411 (1971).
- [141] Kuznecov A., Orenbach M.S.: Vnutrennoje reagirovanie pri goreni pylevzvesi uglej v oblasti vysokich temperatur, Gorene Tverdogo Topliva, Novosibirsk 1974.
- [142] Čuchanov Z.F.: Vosplamnenie koksovoj pyli, DAN SSSR 81, 821 (1951).
- [143] Caram H.S., Amundson N.R.: Diffusion and reaction in a stagnant boundary layer about a carbon particle, Ind. Eng. Chem. Fundam. 16, 171 (1977).
- [144] Mon E., Amundson N.R.: Diffusion and reaction in a stagnant boundary layer about a carbon particle. 2. An extension, Ind. Eng. Chem. Fundam. 17, 313 (1978).
- [145] Mon E., Amundson N.R.: Diffusion and reaction in a stagnant boundary layer about a carbon particle. 3. Stability, Ind. Eng. Chem. Fundam. 18, 162 (1979).
- [146] Libby P.A., Blake T.R.: Theoretical study of burning carbon particles, Combust. Flame 36, 139 (1979).
- [147] Libby P.A.: Ignition, combustion, and extinction of carbon particles, Combust. Flame 38, 285 (1980).

- [148] Howard J.B., Williams G.C., Fine D.H.: Kinetics of carbon monoxide oxidation in preflame gases, 14-th Symposium (International) on Combustion 1973.
- [149] Kordylewski W., Kruczek H.: Modelowanie zapłonu ziarna węglowego, Inż. Chem. 3, 525 (1978).
- [150] Mc Donald H.: Combustion modeling in two and three dimension-some numerical considerations, Prog. Energy Combust. Sci. 5, 97 (1979).
- [151] Potter D.: Metody obliczeniowe fizyki, PWN, Warszawa 1977.
- [152] Demidowicz B.P., Maron I.A.: Metody numeryczne, PWN, Warszawa 1965.
- [153] Hall G., Watt J.M.: Modern numerical methods for ordinary differential equations, Clarendon Press, Oxford 1976.

ODBIORCY:

1. Recenzenci	2 egz.
2. Promotor	1 egz.
3. Archiwum I-20	2 egz.
4. Autor	3 egz.

Razem:	8 egz.
--------	--------



Report wpłynął do
Działu Wydawnictw I-20
17.09.1981 r.