

## ДИФФУЗИОННО-КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ГОРЕНИЯ УГОЛЬНЫХ ЧАСТИЦ В ГАЗОВОМ ПОТОКЕ

УДК 662.612

В. И. Быков, Т. И. Вишневская,\* Н. М. Цирульниченко\*\*

Вычислительный Центр СО РАН, 660036 Красноярск

\* Красноярский государственный университет, 660062 Красноярск

\*\* Научно-исследовательский физико-технический институт  
при Красноярском государственном университете, 660036 Красноярск

*Рассмотрена задача численного расчета динамики горения частиц бурого угля с учетом сложных физико-химических явлений: теплообмен частиц угля с окружающей средой, теплоперенос внутри частицы, выход и горение летучих веществ, горение коксового остатка. Приведены диффузионно-кинетическая модель горения и результаты численного расчета динамики этого процесса.*

Процесс горения угольных частиц представляет собой комплекс сложных физико-химических явлений, из которых основными являются: теплообмен частиц топлива с окружающей средой, теплоперенос внутри частицы, выход и горение летучих веществ, горение коксового остатка [1–3]. При этом необходимо учитывать характеристики угля, состояние поверхности коксовой частицы, наличие пор и трещин и внешние условия процесса, связанные с конкретной конструкцией промышленной установки. Таким образом, расчетный анализ процесса горения твердого топлива представляет собой весьма сложную задачу, решаемую для тех или иных конкретных случаев при использовании ряда упрощающих предположений. Так, например, в работе [3] при моделировании горения пылевидного топлива основным было предположение о равновесном режиме тепло- и массообмена. Однако это предположение справедливо только для мелких твердых частиц ( $r < 100$  мкм) и при моделировании горения более крупных частиц использоваться не может.

Для построения математической модели горения частиц твердого натурального топлива необходима определенная физико-химическая схематизация процесса. Широко используется предположение, что процесс можно разбить на относительно независимые стадии: прогрев частицы до выхода или воспламенения летучих; горение летучих веществ около частицы, способствующее быстрому подъему температуры частицы; горение коксового остатка, состоящего из углерода и золы. В данной работе приводятся математическая модель и результаты численного расчета динамики процесса горения частиц угля как совокупности названных взаимосвязанных стадий. Уровень математического моделирования — физико-химические явления, протекающие в отдельных частицах топлива и газовом объеме вне частиц.

**Физическая постановка задачи.** Полидисперсные частицы угля размерами от 50 до 1000 мкм с нулевой начальной скоростью вводятся в движущийся высокотемпературный газовый поток. Исходная температура газового потока  $1300 \div 1700$  К, числа Рейнольдса для газа  $10^4 \div 10^7$ , в потоке имеется свободный кислород ( $O_2$ ) и связанный окислитель ( $H_2O$ ). По мере разгона частиц происходят нагрев твердой фазы и охлаждение газового потока, фазовые переходы и химические реакции горения и газификации. При составлении

математического описания динамики газификации частиц топлива в высокотемпературном газовом потоке использованы общепринятые предположения многофазной аэродинамики [4]. Состав угля (на органическую массу), %: углерода — 71, кислорода — 23,1, водорода — 4,9, азота — 0,7, серы — 0,3. Стандартный выход летучих веществ 48 %.

**Математическая модель.** При выводе математической модели принималось, что частицы угля состоят из твердого каркаса (минеральная и органическая части) и пористой системы. Кроме того, температуры твердого каркаса и парогазового потока внутри частиц топлива равны. Выделяющиеся парогазовые продукты пиролиза внутри пористых частиц переносятся посредством эффективной диффузии, а также конвективного течения, вызванного градиентом давления. Фазовые переходы осуществляются вследствие термического разложения органической массы угля.

Динамика выделяющихся в результате термического разложения летучих веществ описывается уравнением [5]

$$\frac{\partial \rho_n^V}{\partial \tau} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( D^V r^2 \frac{\partial \rho_n^V}{\partial r} - \rho_n^V r^2 \vartheta_n^V \right) - \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial V_n}{\partial \tau}, \quad (1)$$

где  $\rho_n^V$  — плотность летучих веществ в порах частиц угля  $n$ -й фракции,  $\tau$  — время,  $r$  — радиус частицы,  $\varepsilon$  — пористость,  $\vartheta_n^V$  — скорость фильтрации летучих веществ,  $V_n$  — потенциально возможный выход летучих веществ в условиях высокоскоростного пиролиза,  $D^V$  — коэффициент диффузии летучих веществ.

Скорость фильтрации определялась из закона Дарси [1]:

$$\vartheta_n^V = -\frac{k}{\mu} \frac{\partial p_n^V}{\partial r}, \quad (2)$$

$$p_n^V = RT_n^V \rho_n^V, \quad (3)$$

где  $k$  — проницаемость,  $p_n^V$  — давление летучих веществ в порах частиц  $n$ -й фракции,  $\mu$  — динамическая вязкость,  $T_n^V$  — температура летучих веществ в частицах  $n$ -й фракции,  $R$  — универсальная газовая постоянная.

При составлении математического описания пиролиза принималось, что продукты термического разложения состоят из парогазовых продуктов и твердого коксового остатка. В этом случае скорость образования летучих веществ может быть описана эффективной термохимической реакцией  $m$ -го порядка:

$$\frac{\partial V_n}{\partial \tau} = -V_n^m K \exp \left( -\frac{E}{RT_n^s} \right), \quad (4)$$

где  $T_n^s$  — температура частиц угля  $n$ -й фракции,  $E$  — энергия активации,  $K$  — кинетический множитель.

Дифференциальное уравнение для расчета изменения температурного режима частиц выводилось из уравнения сохранения энергии:

$$\frac{\partial (T_n^s c_s \rho_s)}{\partial \tau} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( \lambda_s r^2 \frac{\partial T_n^s}{\partial r} - c_g \rho_n^V T_n^s r^2 \vartheta_n^V \right) + \sum_i \Delta H_i \Phi_i. \quad (5)$$

Здесь  $c_s$ ,  $\rho_s$  — теплоемкость и плотность частиц соответственно;  $c_g$  — теплоемкость газа;  $\lambda_s$  — коэффициент диффузии в частицах;  $\Delta H_i$  — эндо- и экзотермические эффекты реакций горения и газификации;  $\Phi_i$  — скорости этих реакций.

Моделирование динамики газового потока проводилось для случая проточного неизо-термического реактора идеального вытеснения [4, 6].

Уравнение для расчета скорости нагрева газовой составляющей двухфазного потока имеет вид

$$\frac{d(T^g C^g F^g)}{d\tau} = - \sum_n \left[ \alpha_n^k (T^g - T_n^s|_\gamma) S_n^k F_n^s - C_p^s T_n^s \frac{dF_n^s}{d\tau} \beta_n \right] + \sum_j \Delta H_j \Phi_j \quad (6)$$

Здесь  $T^g$  — температура газового потока;  $C^g, C_p^s$  — удельная теплоемкость газа и частиц;  $\alpha_n^k$  — коэффициент теплоотдачи от газа к твердым частицам;  $S_n^k$  — площадь поверхности твердой фазы;  $\beta_n$  — доля частиц  $n$ -й фракции;  $F^g, F_n^s$  — расход газа и твердого топлива соответственно;  $T_n^s|_\gamma$  — температура частиц угля на поверхности.

Скорость движения пылевидного угля в проточном реакторе вычисляется по формуле

$$U^g = \frac{4F^g}{\rho^g \pi d^2}, \quad (7)$$

где  $d$  — диаметр реактора,  $\rho^g$  — плотность парогазового потока.

Скорость движения частиц угля  $n$ -й фракции в проточном реакторе определяется из уравнения

$$\frac{dU_n^s}{d\tau} = \frac{3}{8} \frac{a_s \rho^g (U^g - U_n^s) |U^g - U_n^s|}{r_n \rho_s} - \frac{U_n^s}{\rho_s} \frac{d\rho_s}{d\tau} - \frac{U_n^s}{r_n} \frac{dr_n}{d\tau}, \quad (8)$$

где  $a_s$  — коэффициент аэродинамического сопротивления,  $r_n$  — радиус частиц  $n$ -й фракции.

Для определения количества летучих, вышедших в свободный газовый объем, использовалось уравнение материального баланса:

$$\eta_n = 1 - 3 \int_0^{r_{n,0}} (\varepsilon \rho_n^V + V_n) r^2 dr / (\varepsilon \rho_{V,0} + V_0) r_{n,0}^3. \quad (9)$$

Здесь  $V_0$  — содержание летучих веществ в частицах,  $\rho_{V,0}$  — плотность летучих веществ и  $r_{n,0}$  — радиус частиц  $n$ -й фракции в начальный момент времени.

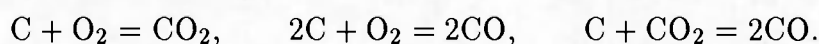
Из-за образования газообразных летучих веществ изменяется расход газа:

$$\frac{dF^g}{d\tau} = \sum_n F_n^s \left[ \frac{d\eta_n}{d\tau} \frac{V_0}{\rho_{s,0}} \right]. \quad (10)$$

Расход твердого топлива

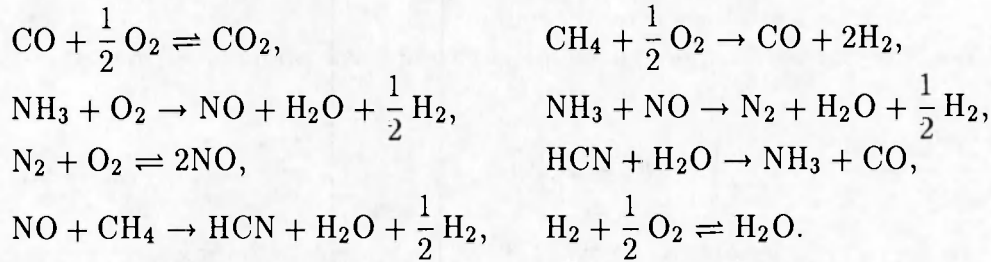
$$\frac{dF_n^s}{d\tau} = - F_n^s \left[ \frac{d\eta_n}{d\tau} \frac{V_0}{\rho_{s,0}} \right]. \quad (11)$$

Горение углерода — гетерогенный процесс, определяемый как кинетикой горения (на поверхности и в глубине) углеродного массива частицы, так и диффузионным переносом кислорода и продуктов сгорания у горячей поверхности частицы. На угольной поверхности происходят следующие реакции [7]:



В качестве примера моделирования кинетики превращений в газовой фазе взята мо-

дель [8, 9], отвечающая схеме реакций:



В работе [7] показано, что газофазная реакция взаимодействия CO и O<sub>2</sub> вокруг частицы протекает в диффузионном режиме. Гетерогенная реакция взаимодействия диоксида углерода с углеродом на поверхности частицы протекает в кинетическом режиме. Однако возможна область интенсивного протекания газофазной реакции взаимодействия CO и O<sub>2</sub> при  $r_{n,0} = 10$  мкм. Гетерогенные реакции взаимодействия углерода с кислородом на поверхности частиц углерода при  $r_{n,0} \gg 10$  мкм отсутствуют, так как кислород вследствие его потребления в газовой реакции взаимодействия с CO не достигает поверхности частицы.

Состав продуктов горения у поверхности угольных частиц изменяется при изменении их размера. Если при диффузионном режиме горения у поверхности частицы в основном образуется только CO, то при уменьшении радиуса наряду с CO образуется и CO<sub>2</sub>. При уменьшении  $r_{n,0}$  поток кислорода на поверхность частицы возрастает.

Исходя из вышеизложенного, для получения полной математической модели процессов горения частиц угля необходимо учитывать как диффузионный, так и кинетический режим горения в зависимости от условий протекания процесса.

Рассматриваемые параметры загрузки угля ( $r_{n,0} > 50$  мкм,  $T^g > 1300$  К) позволяют пренебречь гетерогенными реакциями взаимодействия углерода с кислородом, но требуют учета кинетики реакции взаимодействия углерода с CO<sub>2</sub>, определяемой уравнениями [7]

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{CO}]}{d\tau} = F = 1,057 \cdot 10^5 \exp\left(-\frac{25859}{RT}\right)[\text{CO}_2], \\ \frac{d[\text{CO}_2]}{d\tau} = -\frac{1}{2} F, \quad \frac{d[\text{C}]}{d\tau} = -\frac{1}{2} F. \end{aligned}$$

Уравнения химической кинетики, соответствующие схеме реакций в газовой фазе, имеют вид [8]:

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{CH}_4]}{d\tau} = -W^2 - W^7, \quad \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{d\tau} = W^3 + W^4 - W^6 + W^7 - W^8, \\ \frac{d[\text{CO}]}{d\tau} = -W^1 + W^{-1} + W^2 + W^6, \quad \frac{d[\text{HCN}]}{d\tau} = -W^6 + W^7, \\ \frac{d[\text{CO}_2]}{d\tau} = W^1 - W^{-1}, \quad \frac{d[\text{NH}_3]}{d\tau} = -W^3 - W^4 + W^6, \\ \frac{d[\text{NO}]}{d\tau} = W^3 - W^4 + 2(W^5 - W^{-5}) - W^7, \quad \frac{d[\text{N}_2]}{d\tau} = W^4 - W^5 + W^{-5}, \\ \frac{d[\text{O}_2]}{d\tau} = \frac{1}{2} (-W^1 + W^{-1} - W^2) - W^3 - W^5 + W^{-5} - W^8, \end{aligned} \quad (12)$$

$$\frac{d[\text{H}_2]}{d\tau} = 2W^{-1} + \frac{1}{2}(W^3 + W^4 + W^7) - W^8,$$

где  $W^i$  — скорость  $i$ -й реакции. Скорости реакций взяты из [8]:

$$W^1 = k_1[\text{CO}][\text{O}_2]^{0,5}[\text{H}_2\text{O}]^{0,5}, \quad W^{-1} = k_{-1}[\text{CO}_2], \quad W^2 = 2k_2p^2/T^{1,5}f_{\text{CH}_4}f_{\text{O}_2},$$

$$W^3 = k_3y_{\text{NH}_3}y_{\text{O}_2}p/(R'T/(1 + k_d y_{\text{O}_2})), \quad W^4 = k_4y_{\text{NH}_3}y_{\text{NO}}p/R'T,$$

$$W^5 = 2k_5k_0(p/R'T)^{0,5}[\text{O}_2]^{0,5}[\text{N}_2]/(1 + k_{-5}[\text{N}_2]/(k_{55}[\text{O}_2])),$$

$$W^{-5} = 2k_{-5}k_{-55}/k_{55}k_0(p/R'T)^{0,5}[\text{O}_2]^{-0,5}[\text{NO}]^2/(1 + k_{-5}[\text{N}_2]/(k_{55}[\text{O}_2])),$$

$$W^6 = k_6y_{\text{HCN}}y_{\text{H}_2\text{O}}p/R'T, \quad W^7 = k_7y_{\text{NO}}y_{\text{CH}_4}p/R'T,$$

$$W^8 = (k_w F_{\text{H}_2\text{O}} - 0,5[\text{O}_2]^{0,5}[\text{H}_2]F_{\text{O}_2} - [\text{O}_2]^{0,5}F_{\text{H}_2})/(0,25[\text{O}_2]^{-0,5}[\text{H}_2] + [\text{O}_2]^{0,5} + k_w),$$

где  $f_x, y_x$  — массовая и мольная доли компонента  $x$  в газовой фазе;  $k_0$  — константа равновесия для диссоциации кислорода;  $k_d$  — температурная зависимость для расхода кислорода;  $k_w$  — константа равновесия окисления  $\text{H}_2$  в  $\text{H}_2\text{O}$ ;  $p$  — давление;  $T$  — температура;  $k_i$  — константы скоростей;  $F_{\text{H}_2}, F_{\text{H}_2\text{O}}, F_{\text{O}_2}$  — правые части дифференциальных уравнений для  $\text{H}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{O}_2$ ;  $W^8$  — дополнительные источники скорости для  $\text{H}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{O}_2$ .

Значения констант скоростей реакций можно найти в [8, 9].

**Численное моделирование.** Для численного решения дифференциальных уравнений (1), (5) использовались конечно-разностные методы [10]. При этом консервативные разностные схемы построены на основе интегроинтерполяционного метода. Получены устойчивые неявные конечно-разностные схемы, так как конвективный член аппроксимировался по принципу ориентированного уголка [10].

Для выбора численного метода решения системы обыкновенных дифференциальных уравнений (12) проведен анализ кинетической части модели. С помощью метода Данилевского и обобщенного метода Ньютона найдены собственные числа матрицы Якоби [11]. Установлено, что система дифференциальных уравнений (12) является жесткой на рассматриваемом временном промежутке [1, 2] и коэффициент жесткости изменяется в пределах от 1 до 100. Также выявлена зависимость жесткости задачи от изменения концентрации кислорода в газовом потоке и от его температуры. Увеличение концентрации кислорода приводит к уменьшению жесткости системы, и, напротив, увеличение температуры газа приводит к повышению жесткости системы. Рассматриваемая система была решена несколькими методами (неявными методами прямоугольников и трапеций), при этом начальное приближение рассчитывалось методом Эйлера [11]. Результаты, полученные при использовании этих методов, подтверждают сходимость вычислительного процесса.

На основе предложенного алгоритма создан комплекс программ численного моделирования процессов термохимической переработки углей, включающий компьютерную обработку результатов вычислительного эксперимента (вывод графического материала на экран и печать).

Вычислительный эксперимент проводился при изменении температуры газового потока, концентрации кислорода в газовом потоке и доли частиц топлива различного радиуса в загрузочной фракции.

Обнаружена существенная зависимость исследуемых процессов от температуры газового потока. Увеличение температуры парогазового потока на 100 К (от 1500 К) приводит к увеличению концентрации угарного газа и углекислого газа на 7% и к уменьшению

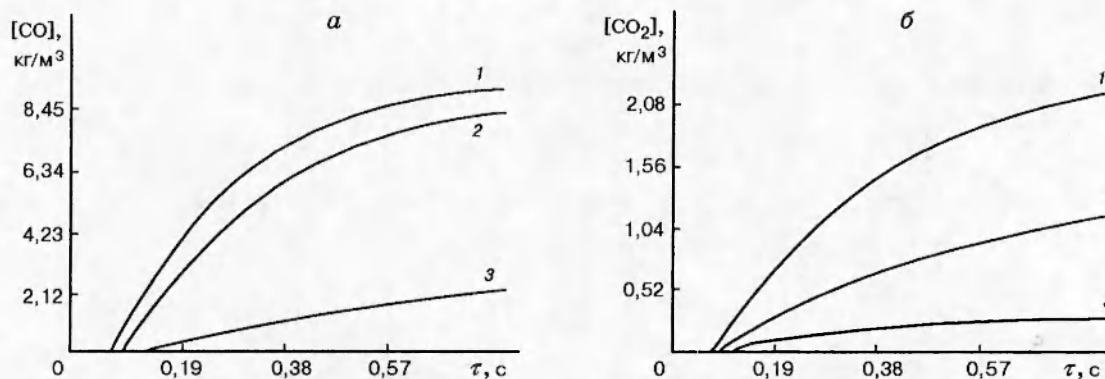


Рис. 1. Динамика образования CO (а) и CO<sub>2</sub> (б) при  $T^g = 1600$  (1), 1500 (2), 1300 К (3);  $[O_2] = 20\%$

концентрации цианистого водорода на 5%, аммиака — на 19%, оксида азота — на 10% (рис. 1).

Конвективный механизм входа летучих веществ в факельных режимах горения определяет эффективность и динамику процесса выгорания угольных частиц. Именно в режиме пиролиза образуется до 90% соединений азота, серы и углерода.

Данные численных экспериментов дают возможность определить моменты перехода от режима выхода летучих к стадии горения углеродного коксового остатка для каждой конкретной фракции. При этом можно отметить, что для крупных частиц угольной пыли ( $R_n > 160$  мкм) переход органической массы в газообразные продукты горения осуществляется в основном газификацией углеродного остатка компонентами летучих веществ.

Отмечен ряд закономерностей горения угольных частиц. Например, при одной и той же температуре газового потока (1500 К) увеличение концентрации кислорода с 10 до 20% приводит к увеличению образованию CO, HCN, CO<sub>2</sub> и N<sub>2</sub> на 17, 6, 5,6 и 56% соответственно и к уменьшению образования NH<sub>3</sub> на 8%; увеличение концентрации кислорода с 10 до 30% приводит к увеличению образования угарного газа на 33%, цианистого водорода и углекислого газа — на 11%, оксида азота — на 85% и к уменьшению образования аммиака на 85% (рис. 2).

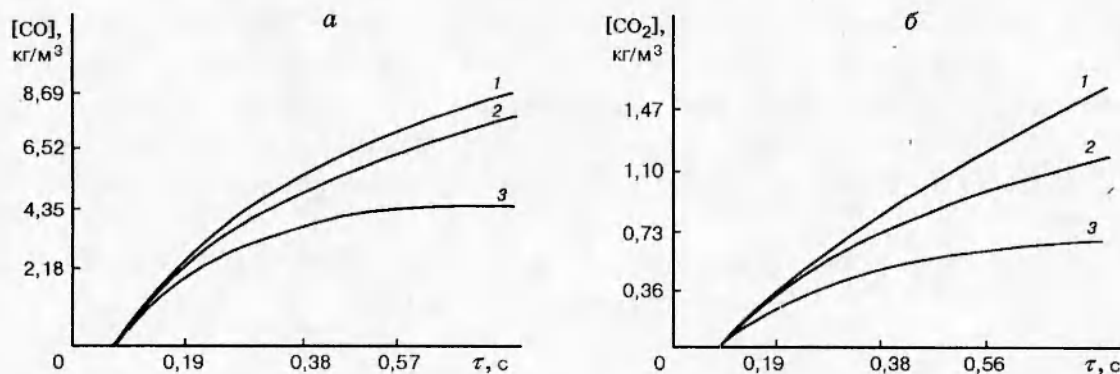


Рис. 2. Динамика образования CO (а) и CO<sub>2</sub> (б) при  $[O_2] = 30$  (1), 20 (2), 10% (3);  $T^g = 1500$  К

Результаты расчетов позволяют сделать вывод, что динамика горения частиц бурого угля определяется в основном конвективным механизмом выхода летучих.

Процессы горения и газификации угля сложны и зависят от большого числа факторов. Поэтому для их исследования необходимо использовать как экспериментальные, так и расчетные методы. Правильное понимание основных физико-химических стадий этих процессов и возможность разработки рациональных схем подготовки и сжигания топлива должны базироваться на современных методах вычислительного эксперимента.

В данной работе приведена достаточно детальная математическая модель, учитывающая тепло- и массоперенос внутри пористых частиц бурого угля различных фракционных составов и сложную кинетику химических превращений в газовой фазе. Вычислительный эксперимент на основе предложенной модели позволяет получить данные о распределении тепловых и концентрационных полей внутри частиц угля разных размеров и динамику изменения температуры и концентраций реагентов в газовом потоке.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Химия горения** / Под ред. У. Гардинера. М.: Мир, 1988.
2. **Агроскин А. А., Глейбман В. Б.** Теплофизика твердого топлива. М.: Недра, 1980.
3. **Бубенчиков А. М., Старченко А. В., Ушаков В. М.** Численное моделирование горения пылеугольного топлива в топках паровых котлов // *Физика горения и взрыва*. 1995. Т. 31. № 2. С. 23-31.
4. **Нигматулин Р. И.** Динамика многофазных сред. М.: Наука, 1987. Ч. 1.
5. **Быков В. И., Вишневская Т. И., Циркульниченко Н. М. и др.** Моделирование динамики газификации частиц твердого топлива // *Хим. пром-сть*. 1995. № 1. С. 58-60.
6. **Арис Р.** Анализ процессов в химических реакторах. Л.: Химия, 1967.
7. **Гремячкин В. М., Щиборин Ф. Б.** О диффузионном и кинетическом режимах горения частиц углерода // *Физика горения и взрыва*. 1991. Т. 27, № 5. С. 67-73.
8. **Хмыров В. И., Кроль В. О., Склямбаева А. К.** Конверсия оксида азота в пламени углеводородных топлив при двухступенчатом сжигании // *Физика горения и взрыва*. 1993. Т. 29, № 4. С. 16-20.
9. **Бабушок В. И., Дакданча А. Н.** Глобальные кинетические параметры для высокотемпературных газовых реакций // Там же. С. 48-52.
10. **Самарский А. А.** Теория разностных схем. М.: Наука, 1983.
11. **Холл Дж., Уайт Дж.** Современные численные методы решения обыкновенных дифференциальных уравнений. М.: Мир, 1979.

*Поступила в редакцию 19/II 1996 г.,  
в окончательном варианте — 28/XI 1996 г.*