

Jerzy Tomczek  
Instytut Energetyki Gazowej

## KOMPOZYCJA STANU RÓWNOWAGI PRODUKTÓW SPALENIA METANU Z WYDZIELENIEM STAŁYCH CZĄSTEK WĘGLA

**Streszczenie.** W pracy wyznaczono temperaturę i skład gazowych produktów oraz koncentrację cząstek węgla po spalaniu metanu z niedomiarem tlenu. Przyjęto, że produkty spalania znajdują się w stanie równowagi, spalanie zaś jest adiabatyczne. Dla rozwiązania równań stałych równowagi i bilansu substancji zastosowano metodę iteracji. Obliczenia numeryczne przeprowadzono dla temperatur powietrza spalania w zakresie 1000-1600°K.

### 1. Wstęp

Metan jest głównym składnikiem gazu ziemnego. Ze względu na bardzo szybko rosnące zastosowanie gazu ziemnego, proces spalania metanu stał się ostatnio przedmiotem wielu badań. Przemysłowe procesy technologiczne bardzo często wymagają płomieni o dużej emisyjności. Świecenie płomienia uzależnione jest głównie od koncentracji stałych cząstek węgla. Niekorzystną cechą metanu jest fakt, że spalany w normalnych warunkach nie wytwarza płomienia o dużej emisyjności. Dodatek pewnej ilości oleju zwiększa emisyjność jednak znaczna różnica w cenie paliw olejowych i gazu ziemnego doprowadziła do poszukiwań innych sposobów wytwarzania cząstek węgla w płomieniu metanu [1,4,7,8]. Najczęściej spotykanym sposobem jest dwustopniowe spalanie. W pierwszym stopniu metan jest spalany z ilością powietrza mniejszą od stechiometrycznej, pozostałe zaś powietrze doprowadzane jest do drugiego stopnia. Stosunek powietrza do metanu w pierwszym stopniu powinien być dostatecznie duży celem otrzymania wystarczająco wysokiej temperatury niezbędnej do wytwarzania dużej koncentracji cząstek węgla.

W praktyce przemysłowej bardzo często można spotkać procesy, w których wysoka temperatura spalin wykorzystywana jest do podgrzania powietrza spalania. Temperatury podgrzania powietrza do około 1500°K, jak to ma miejsce w piecu martenowskim, stwarzają dodatkowe korzystne warunki dla wytrącenia cząstek węgla. W takim przypadku stosunek ilości powietrza do metanu w pierwszym stopniu spalania może być znacznie mniejszy niż w przypadku, gdy temperatura powietrza spalania jest równa 300°K.

Przedmiotem niniejszej pracy jest wyznaczenie koncentracji cząstek węgla w spalinach bardzo bogatych  $\lambda \ll 1$  mieszanin metan - powietrze przy założeniu, że proces jest adiabatyczny zaś produkty spalania osiągnęły stan równowagi.

## Oznaczenia:

$H_{pn}$  - ciepło tworzenia w temperaturze  $T_H$ ,

$K_p$  - stała równowagi,

$n_C, n_H, n_N, n_O$  - ilość moli węgla, wodoru, azotu, tlenu  
na jeden mol metanu substratów,

$n_g$  - ilość moli fazy gazowej na jeden mol metanu substratów,

$CO, CO_2, N_2, H_2, CH_4, H_2O$  - udziały w fazie gazowej,

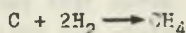
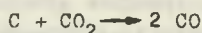
$T$  - temperatura

$\lambda$  - stosunek ilości powietrza do stechiometrycznej ilości, górne indeksy 1) oznaczają odpowiednio substraty i produkty

2. Skład produktów spalania metanu w stanie równowagi

Produkty spalania bardzo bogatych mieszanin metanu i powietrza osiągną temperaturę rzędu 900°K przy temperaturach powietrza spalania około 1000°K. W tym zakresie temperatur ciśnienie cząstkowe gazowego węgla jest bardzo niskie tak, że można je pominąć. Węgiel zatem nie związany chemicznie traktowany będzie jako znajdujący się tylko w fazie stałej. Również ciśnienie cząstkowe tlenu jest bardzo niskie (ok.  $10^{-10}$  bar) w tym obszarze temperatur, a zatem obecność gazowego tlenu zostanie pominięta.

Przyjęte zostanie, że gazowe produkty zawierają sześć składników:  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $H_2$ ,  $H_2O$ ,  $CH_4$  oraz  $N_2$ . Trzy niezależne reakcje określają wzajemne zależności pomiędzy nimi



Zgodnie z powyższym schematem azot w produktach spalania znajduje się w ilości równej tej w substratach.

Poszukiwanie składu spalin jest znacznie utrudnione przez obecność w nich stałych cząstek węgla. Celem wyznaczenia składu w stanie równowagi mogą być stosowane dwie zasadnicze metody:

- a) minimalizacja energii swobodnej,
- b) proces iteracji.

Obszerny przegląd tych dwóch dróg postępowania opracowany został przez Zegerena i Storeya [10]. Metoda minimalizacji jest bardzo ogólna i może być stosowana do jakiegokolwiek przypadku, lecz główną jej wadą jest długi czas obliczeń. Co więcej, szybkość zbieżności tej metody uzależniona jest od uprzedniego szacunkowego określenia składu produktów.

Proces iteracji jest na ogół szybkozbieżny. Z drugiej strony jednak rozwiązania opracowane są dla pewnego określonego schematu reakcji i dodanie jakiegokolwiek nowego składnika zmusza do zmiany programu. Można oczywiście uniknąć tej niedogodności organizując bardzo obszerny program, który obejmuje najczęściej występujące w praktyce przypadki.

Dla rozwiązania problemu postawionego w niniejszej pracy wykorzystana zostanie metoda iteracji. Kompozycja w stanie równowagi opisana jest równaniami:

$$K_{p1} = \frac{CO_2 H_2}{H_2O CO}, K_{p2} = \frac{CO^2}{CO_2}, K_{p3} = \frac{CH_4}{H_2^2} \quad (1)$$

stałych równowagi,

$$CO_2 + CO + CH_4 + \frac{n''_C}{n''_g} = \frac{\dot{n}_C}{n''_g}$$

$$2H_2 + 4CH_4 + 2H_2O = \frac{\dot{n}_H}{n''_g} \quad (2)$$

$$2CO_2 + CO + H_2O = \frac{n''_O}{n''_g}$$

$$2N_2 = \frac{\dot{n}_N}{n''_g}$$

bilansu pierwiastków oraz warunkiem, że suma ciśnień cząstkowych gazowych produktów spalania jest równa ciśnieniu w komorze spalania przyjętemu jako 1

$$CO_2 + CO + CH_4 + H_2O + H_2 + N_2 = p = 1 \quad (3)$$

Korzystając z zależności (1) można równania (2) bilansu ilości substancji sprowadzić do dwóch następujących równań:

$$C^2 + C \left[ \frac{1}{4 K_{p3}} - 2\alpha + 4 \frac{CO^2}{K_{p2}} + 3CO - \delta + \frac{\beta}{2} \right] + \frac{1}{4} (2\alpha -$$

$$- 4 \frac{CO^2}{K_{p2}} - 2CO + \delta - \frac{\beta}{2} ) - \frac{1}{4 K_{p3}} (\alpha - \frac{CO^2}{K_{p2}} - CO) = 0$$

$$CO \left( \alpha - C - CO - \frac{CO^2}{K_{p2}} \right) / K_{p3}^{1/2} - K_{p1} K_{p2} (\delta - CO - 2 \frac{CO^2}{K_{p2}}) = 0, \quad (4)$$



gdzie

$$\alpha = \frac{n_C}{n_g^0}, \beta = \frac{n_H}{n_g^0}, \gamma = \frac{n_O}{n_g^0}, \sigma = \frac{n_N}{n_g^0}, C = \frac{n^0 C}{n_g^0} \quad (5)$$

Równania (4) rozwiązane zostaną metodą iteracji. Dogodnie jest przyjmować wartość CO jako wielkość wyjściową dla iteracji. Udział tlenu węgla zgodnie z poczynionymi założeniami należy poszukiwać w zakresie 0 - 1. Wielkość  $\delta$  podobnie jak i pozostałe  $\alpha, \beta$  oraz  $\sigma$  uzyskuje się poprzez przyjęcie ilości  $n_g^0$  gazowych produktów spalania. Wielkość tę można przyjąć w zasadzie dowolnie, ale pewne logiczne postępowanie może znacznie skrócić czas obliczeń. Jeżeli skład substratów jest taki, że trudno na jego podstawie oszacować  $n_g^0$ , wówczas można przyjąć, że jest ono równe ilości powietrza doprowadzonego. Pierwsze z równań (4) umożliwia następnie wyznaczenie koncentracji C cząstek węgla. Oczywiście jest, że przyjęta wartość CO oraz obliczona wartość C nie spełniają drugiego równania (4). Proces powyższy należy zatem powtórzyć dla kolejnych wartości CO aż do spełnienia drugiego równania (4). Wymagana liczba iteracji uzależniona jest przy tym od trafności pierwszego kroku.

Jakkolwiek to postępowanie zapewnia spełnienie równości (4) nie jest ono rozwiązaniem zagadnienia. Dodatkowy warunek narzucony jest przez całkowite ciśnienie spalin (3). Proces iteracji należy więc powtórzyć dla różnych wartości  $n_g^0$ . Całkowita ilość iteracji uzależniona jest od temperatury, w której wyznaczony jest skład oraz od wymaganej dokładności. Przy założeniu dokładności 0,1%, przeciętny czas obliczeń jednego składu równowagi wynosi około 1s na maszynie KDF9.

### 3. Temperatura stanu równowagi

W poprzednim paragrafie zostało przyjęte, że temperatura stanu równowagi jest znana. W procesach spalania jednak, na ogół, wielkość ta nie jest znana. Dla jej wyznaczenia należy wykorzystać dodatkowe równanie bilansu energii. Zgodnie z założeniem, że proces jest adiabatyczny równanie bilansu energii ma postać:

$$\sum_{i=1}^7 n_i^0 \left[ H_{pn} + \Delta H_p \left( \frac{T^0}{T_n} \right) \right] = \sum_{i=1}^7 n_i^0 \left[ H_{pn} + \Delta H_p \left( \frac{T^0}{T_n} \right) \right] \quad (6)$$

Równanie (6) rozwiązane zostanie metodą iteracji. Procedurę opisaną w paragrafie 1 należy powtórzyć dla różnych temperatur aż do spełnienia równania (6). Staranny wybór temperatury pierwszego kroku oraz przedziałów temperatury, w których rozwiązanie jest szukane znacznie skraca czas obliczeń. Przeciętnie należy oczekiwać około 10 iteracji dla uzyskania dokładności 1°K.

Wartości entalpii oraz stałych równowagi przyjęto na podstawie JANAF tablic [11]. Tablice te podają informacje w przedziałach 100°K. Interpolację liniową zastosowano celem wyznaczenia entalpii dla temperatur znajdujących się wewnątrz tych obszarów. Stałe równowagi aproksymowano zależnością  $\log K_p = a + \frac{b}{T}$ , przy czym współczynniki a i b opracowano na podstawie metody najmniejszych kwadratów w przedziale temperatur 700°K-1100°K. Wartość tych współczynników podaje poniższe zestawienie

|                 | a       | b x 10 <sup>-3</sup> |
|-----------------|---------|----------------------|
| K <sub>p1</sub> | - 1.663 | 1.835                |
| K <sub>p2</sub> | 9.069   | -8.863               |
| K <sub>p3</sub> | - 5.526 | 4.532                |

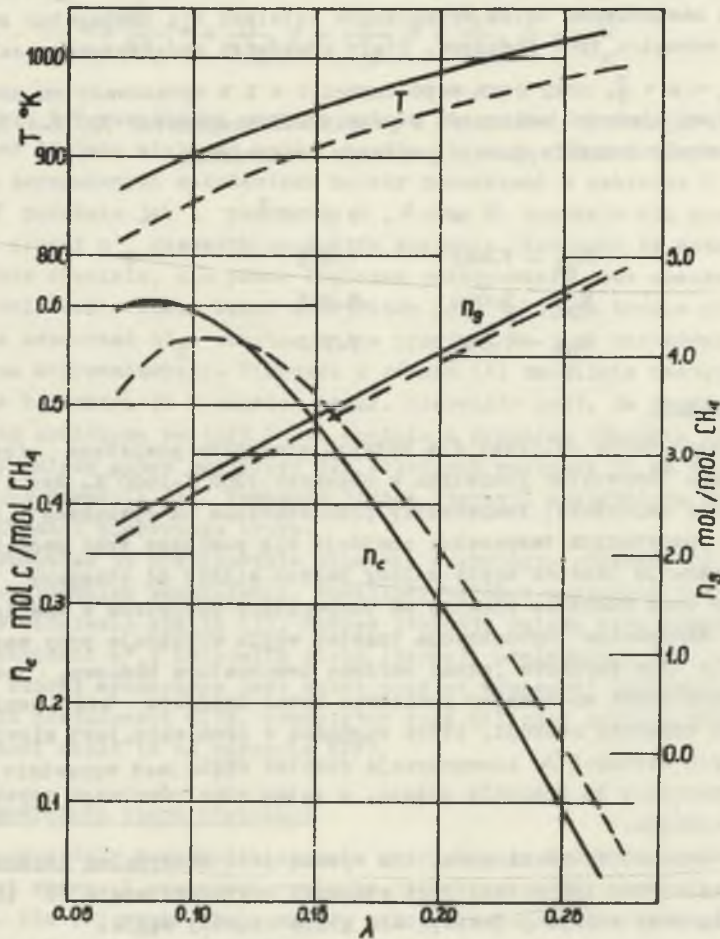
#### 4. Wyniki obliczeń

Przeprowadzono serię obliczeń dla różnych stosunków powietrze /metan oraz dla różnych temperatur powietrza w obszarze 1000°K-1600°K. Rezultaty dla najniższej i najwyższej temperatury przedstawiono na rysunkach 1, 2, i 3. Krzywe dla pozostałych temperatur znajdują się pomiędzy tymi dwoma krańcowymi. Koncentracja cząstek węgla zależy bardzo silnie od stosunku powietrze /metan oraz znacznie słabiej od temperatury powietrza w analizowanym obszarze. Maksymalna koncentracja cząstek węgla występuje przy wartości  $\lambda \approx 0,1$ . Dla tych warunków jednak zarówno temperatura końcowa, jak i początkowa temperatura mieszaniny powietrze-metan znajdują się poniżej 900°K, a zatem szybkość reakcji, które zachodzą w płomieniu, jest niewielka. Dla wyższych wartości  $\lambda$  koncentracja cząstek węgla jest wprawdzie niższa, lecz temperatury są znacznie wyższe, a zatem stan równowagi uzyskuje się w krótszym czasie.

Im wyższa temperatura początkowa, tym wyższa jest maksymalna koncentracja cząstek węgla oraz tym wyższy jest stosunek krytyczny węgla do tlenu (stosunek C/O), przy którym pojawiają się stałe cząstki węgla.

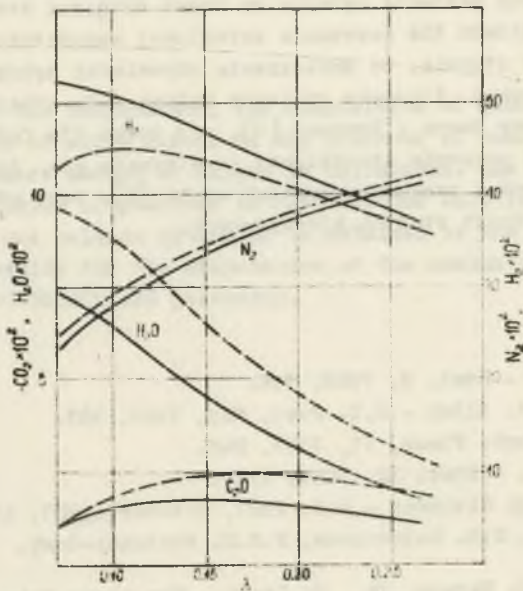
#### 5. Wnioski

Analizowany przypadek różni się, że względu na wysoką temperaturę powietrza, od spalania metanu w powietrzu o temperaturze 300°K. W tym ostatnim przypadku dla  $\lambda \approx 0,25$  proces utleniania byłby bardzo wolny. Stałe cząstki węgla wytwarzane są również w płomieniach, w których początkowy stosunek węgla do tlenu jest znacznie mniejszy od 1. Koncentracja tych cząstek uzależniona jest od wzajemnej dyfuzji tlenu i paliwa oraz od aerodynamicznej charakterystyki płomienia. Ilość stałego węgla narasta początkowo wzdłuż płomienia i po osiągnięciu maksimum maleje [8]. Dla idealnego dyfuzyjnego płomienia jednak skład będzie zbliżony do składu równowagi, wynikającego z bilansu substancji w poszczególnych punktach płomienia.

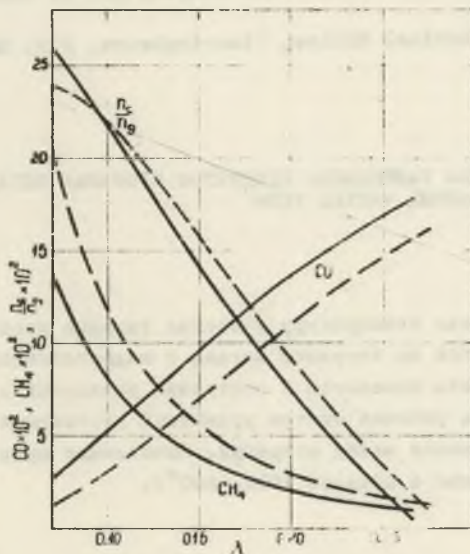


Rys. 1. Temperatura  $T$  produktów spalania, ilość  $n_c$  stałych cząstek węgla oraz ilość  $n_g$  gazowych produktów w stanie równowagi dla temperatury powietrza spalania:  $1000^{\circ}\text{K}$  (-----),  $1600^{\circ}\text{K}$  (——)





Rys. 2. Udziały  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2O$  oraz  $CO_2$  w gazowych produktach spalania dla temperatur powietrza spalania:  $1000^\circ K$  (-----),  $1600^\circ K$  (——)



Rys. 3. Udziały  $CO$ ,  $CH_4$  oraz koncentracja  $n_c/n_g$  stałych cząstek węgla dla temperatur powietrza spalania:  $1000^\circ K$  (-----),  $1600^\circ K$  (——)

Kinetyczna analiza spalania metanu przy obecności stałych cząstek jest bardzo trudna. Gdyby postawić pytanie na temat długości drogi pierwszego stopnia spalania metanu dla uzyskania określonej koncentracji sadzy na dopływie do drugiego stopnia, to znalezienie odpowiedzi byłoby niemożliwe na drodze analitycznej. Kinetyka spalania metanu była ostatnio analizowana numerycznie przez Seera i Bowmena [9], ale tylko dla faz gazowych. Włączenie fazy stałej znacznie utrudniłoby rozwiązanie nie tylko ze względu na skomplikowany model tworzenia cząstek węgla [3], lecz również ze względu na brak odpowiednich stałych kinetycznych.

#### LITERATURA

1. N.G. Gabrilenko - Stal, 8, 1968, 748.
2. J.H. Harker, D.A. Allen - J.I. Fuel, May, 1969, 183.
3. K.H. Homann - Comb. Flame, 11, 1967, 265.
4. I.I. Kadieza in. - Stal, 12, 1965, 1139.
5. G.A. Karim, Singh Ritinder - J.I. Fuel, October, 1967, 447
6. J.J. Macfarlane, F.H. Holderness, F.S.E. Whitcher-Comb. Flame, 8, 1964, 215.
7. T. Monaghan, C.D. Watson, IA. Mc Grath - Gas warms International, Band 17, 1968, 461.
8. A.J. Newall - PhD Thesis, Univ. Leeds, October 1970.
9. D.J. Seery, C.T. Bowman - Comb. Flame, 14, 1970, 37.
10. F. Van Zeggeren, S.H. Storey - The computation of Chemical Equilibria, Cambridge, 1970.
11. JANAF - Thermochemical Tables, Clearinghouse, U.S. Dept. Comm., Second Ed. 1967.

#### КОМПОЗИЦИЯ СОСТОЯНИИ РАВНОВЕСИИ ПРОДУКТОВ СГОРЕНИЯ МЕТАНА С ВЫДЕЛЕНИЕМ ПОСТОЯННЫХ ЧАСТИЦ УГЛЯ

#### Резюме

В работе вычислено температуру и состав газовых продуктов а также концентрацию частиц угля по сгоранию метана с недостаточностью кислорода. Принято, что продукты находятся в состоянии равновесия, горение же есть адиабатическое. Для решения систем уравнений постоянных равновесий и баланса вещества применён метод итерации. Вычисление произведено для температур воздуха горения в пределе 1000-1600°K.



THE EQUILIBRIUM COMPOSITION OF THE COMBUSTION PRODUCTS  
OF METHANE WITH SOLID CARBON FORMATION

## S u m m a r y

In this paper the temperature, the composition of gaseous products and the concentration of solid carbon in the products of combustion of methane with insufficient amount of oxygen is calculated. The adiabatic combustion and equilibrium of products is assumed. The solution of the equilibrium constants and balance equations is obtained by the iterative method. Numerical results for the temperature of the combustion air within the range of 1000-1600°K are presented.