

Henryk KARCZ, Wiesław JODKOWSKI  
Instytut Techniki Ciepłej i Mechaniki Płynów, Politechnika Wrocławska

## REGRES KINETYCZNO-DYFUZYJNEJ TEORII W SPALANIU PYŁU WĘGLOWEGO

**Streszczenie.** Określenie na drodze analitycznej masowej szybkości spalania ziaren węglowych ( $K_S^G$ ) możliwe jest tylko wtedy, gdy dokona się szeregu założeń upraszczających. W pracy przedstawiono wyniki badań nad masową szybkością spalania uzyskane z charakterystycznych czasów spalania i wymiarów geometrycznych ziarna. Stwierdzono, że przebieg funkcji  $K_S^G = f(T)$  w wysokich temperaturach spalania znacznie odbiega od założeń kinetyczno-dyfuzyjnej teorii spalania ziaren węglowych.

## REGRESS OF THE KINETIC-DIFFUSIVE THEORY OF COAL PARTICLE COMBUSTION

**Summary.** It is possible to determine the mass velocity of coal grain combustion ( $K_S^G$ ) in an analytic way only when a series of reducing assumptions are made. The paper presents the results of the examinations of the mass combustion velocity obtained from the characteristic combustion times and geometric dimensions of grains. It was found out that the course of the function  $K_S^G = f(T)$  in high combustion temperatures differs considerably from the assumptions of the kinetic-diffusive theory of coal grain combustion.

## REGREß DER KINETISCH-DIFFUSEN VERBRENNUNGSTHEORIE DERKOHLEKÖRNER

**Zusammenfassung.** Die analitische Bestimmung der Massengeschwindigkeit der Verbrennung von Kohlenkörnchen ( $K_S^G$ ) ist nur bei der Annahme einer Reihe von Vereinfachungen möglich. In dem Beitrag wurden die anhand der charakteristischen Verbrennungszeiten und geometrischen Kornausmassen bestimmten Untersuchungsergebnisse der Massengeschwindigkeit von Verbrennung dargestellt. Es wurde festgestellt, dass der Verlauf der

Funktion  $K_S^C = f(T)$  in hohen Verbrennungstemperaturen in erheblichem Masse von den Voraussetzungen der kinetisch-diffusen Verbrennungstheorie der Kohlenkörner abweicht.

## 1. WSTĘP

Prace badawcze z dziedziny spalania paliw stałych, wykonane w czasie ostatnich kilkudziesięciu lat, miały na celu analityczne opisanie procesu spalania pojedynczych ziaren węgla, a także spalania dużego zbiorowiska ziaren w płomieniu pyłowym.

Przeprowadzono wielką ilość eksperymentów. Uzyskane wyniki nie dały jednak możliwości stworzenia uogólnień w postaci jednolitego i ważnego w szerokim zakresie przypadków spalania, zapisu matematycznego, a otrzymane dane nie mogłyby być ekstrapolowane dla dowolnego węgla spalanego w dowolnych warunkach. Analizując ten stan rzeczy, należy stwierdzić, że główną przyczyną tkwi przede wszystkim w samej materii, jaką tworzy substancja węglowa. Węgiel jest bowiem skałą osadową składającą się zasadniczo z dwóch rodzajów materiałów: z organicznej substancji węglowej oraz z nieorganicznych materiałów krystalicznych. Część nieorganiczna w ograniczony sposób wpływa na proces spalania części węglowej, a w przypadku spalania pojedynczych ziaren wpływ ten jest praktycznie pomijalny.

Tworzącą substancję organiczną macerały – witryt, egzynit, inertynit – różnią się między sobą pochodzeniem, składem chemicznym i własnościami fizycznymi. Są one mieszaniną makromolekuł zbudowanych z molekuł składowych nie mających jednak charakteru monomerycznych jednostek. Przypisanie takiej mieszaninie jakiejś jednolitej struktury jest dużym uproszczeniem o trudnej do określenia wiarygodności. Wiele własności fizycznych i chemicznych zmienia się wraz ze stopniem uwęglenia, budową petrograficzną i działaniem energii cieplnej. Zmiany te nie zawsze mają jednoznaczny, regularny charakter. Jest to przyczyną różnych własności kinetycznych i ma wpływ na intensywność zapłonu, spalania części lotnych oraz pozostałości koksowej. Fakt ten pozwala na postawienie tezy, że dalszy istotny postęp w technologii spalania pyłu węglowego jest możliwy jedynie na drodze ścisłego powiązania kinetyki spalania z budową strukturalną i przemianami, jakie występują w substancji organicznej węgla w czasie jego termicznej destrukcji.

W szeregu prac [1 – 9] wykazano, że początkowa wykładnicza zależność szybkości reagowania w miarę wzrostu temperatury staje się bardziej złożona i w obszarze temperatur 1600 – 2100 K (w zależności od rodzaju węgla i odmiany petrograficznej) całkowicie się od niej odchyła. W obszarze tych temperatur szybkość spalania osiąga maksimum, minimum i następnie w miarę dalszego wzrostu temperatury spalania – rośnie. Mechanizm tego zjawiska, jak dotychczas, nie został dostatecznie wyjaśniony. W wielu pracach

wręcz jest pomijany, szczególnie wtedy gdy prace badawcze oparte są na tzw. „próbie średniej” węgla danego typu.

Występowanie anomalii w szybkości utleniania wyjaśniane jest często [7] na podstawie hipotezy Letorta, która zakłada, że powierzchnia reakcji pokryta jest przez mniej lub bardziej aktywne atomy i że ilościowy ich stosunek ulega zmianie ze zmianą temperatury.

Zdaniem autorów [9] badania procesu spalania ziaren węglowych powinny koncentrować się na poznaniu własności reakcyjnych substancji węglowej w poszczególnych fazach procesu. Zmiany te nie są jeszcze dokładnie rozpoznane, charakterystyczne parametry ziaren i substancji węglowej w sposób bardzo upraszczający przyjmowane są jako stałe charakterystyczne dla stanu wyjściowego. Uproszczeniem szczególnie często stosowanym jest przyjmowanie, że charakterystyczny zewnętrzny wymiar ziarna jest malejącą monotoniczną funkcją czasu. Podobnie zakłada się, że gęstość substancji węglowej, wskutek reakcji wewnątrz por, stopniowo maleje.

Są to założenia o istotnych konsekwencjach, jeśli weźmie się pod uwagę, że szybkość procesu spalania ( $K_S^C$ ) jest właśnie funkcją średnicy ziarna i jego gęstości:

$$K_S^C = - \left( \gamma \frac{dr}{dt} + \frac{r}{3} \frac{d\gamma}{dt} \right) \quad (1)$$

gdzie:

- $\gamma$  – gęstość ziarna,
- $r$  – promień ziarna,
- $\tau$  – czas.

Mimo niewątpliwej ważności problemu, zmianie rozmiarów ziarna podczas spalania poświęcono dotychczas bardzo niewiele uwagi [9 – 10], a informacji o zmianie gęstości praktycznie brak. Wartość średnicy ziarna związana jest ze zjawiskiem dylatacji, jakiemu substancja węglowa podlega w czasie zapłonu i spalania. Wzrost objętości ziaren jest związany z procesem szybkiego lub nawet wybuchowego wydzielania się pęcherzyków gazu i przejścia przez plastyczną lub „spulchnioną” substancję węglową. O ile jednak koks węgla przechodzących przez stan plastyczny jest zwarty i ma charakter „pianki”, to koks pozostałych węgla ma dużą ilość szczelin i pęknięć i posiada budowę luźno ułożonych warstewek.

Ogólnie, gęstość substancji węglowej uzależniona jest od jej tekstury. W poszczególnych fazach procesu spalania jest bliżej nieokreślona i ulega ciągłym zmianom.

Przyjęcie hipotezy, że zmiana gęstości ziarna w wysokich temperaturach procesu – powyżej 1600 K – jest wynikiem dyfuzji atomów C z wnętrza substancji węglowej, jest w pełni realna, tym bardziej że substancja węglowa

posiada wiele defektów sieci krystalicznej i że w tym zakresie temperatur spalania należy wykluczyć wewnętrzne reagowanie w porach.

Hipoteza o dyfuzji atomów C opiera się na założeniu, że dyfuzja atomów w ciele stałym przebiega z energią  $E_a$  (dyfuzji) i podlega wykładniczej zależności temperaturowej. Z hipotezy tej wynika, że jeżeli dyfundujący atom dojdzie do powierzchni reagującej i nie zetknie się z cząstką tlenu, to może zająć swobodną walentność w aktywnej sieci krystalicznej. Zmniejsza się w ten sposób ilość aktywnych centrów na powierzchni i prowadzi do spadku szybkości spalania. W wysokich zaś temperaturach, gdy ilość dyfundujących atomów z wnętrza ziarna jest większa od ilości niezbędnej do rekombinacji z aktywnymi atomami, na powierzchni reakcyjnej pojawiają się swobodne atomy, co prowadzi do wzrostu szybkości spalania. Część dyfundujących atomów C, szczególnie w wysokich temperaturach, powyżej 2000 K może uciec z powierzchni ziarna i reagować z tlenem podczas homogenicznej reakcji w przestrzeni wokół ziarna. Reakcja przebiega wówczas z bardzo wysoką szybkością.

Biorąc pod uwagę powyższe rozważania, można stwierdzić, że w obszarze temperatur powyżej 1600 K całkowita szybkość spalania składa się z szybkości powierzchniowej ( $K_S^S$ ) i szybkości objętościowej ( $K_S^V$ ):

$$K_S^C = K_S^S + K_S^V \quad (2)$$

W czasie stosunek tych szybkości ulega zmianie i w znacznym stopniu zależy od rodzaju substancji węglowej i od temperatury procesu.

W pracy przedstawione zostały wyniki badań nad masową szybkością spalania ziaren węglowych, uzyskane z pomiarów charakterystycznych czasów spalania [1, 2, 10] i wymiarów geometrycznych ziarna [11 – 12]. Masową szybkość spalania przedstawiono w zależności od temperatury ośrodka gazowego i rzeczywistej temperatury reagującej powierzchni karbonizatu [13].

## 2. METODYKA EKSPERYMENTU

Badania przeprowadzono dla 13 typowych węgeli wzbogaconych i ich podstawowych odmian petrograficznych oraz na 32 próbach węgla niewzbogaconych począwszy od młodych węgeli brunatnych ( $C^{daf} = 58\%$ ), a skończywszy na antracytach ( $C^{daf} = 98\%$ ), pochodzących z kopalni polskich, niemieckich, jugosłowiańskich, rumuńskich i egipskich.

Spalane były ziarna o średnicach w przedziale  $40 \div 1500 \mu\text{m}$ . Średnicę zastępczą ziarna określano mierząc mikroskopowo trzy wymiary geometryczne oraz przyjmując współczynnik kształtu ziarna w zależności od typu węgla.

Spalanie ziaren węglowych odbywało się w cylindrycznym piecu metodą „igły kwarcowej”. Rejestracja procesu z możliwością wyznaczenia charaktery-

stycznych czasów spalania i wymiarów geometrycznych spalającego się ziarna odbyła się na taśmie filmowej [14].

Pomiaru temperatury spalania dokonano metodą pirometryczną [13].

Badania struktury wewnętrznej pozostałości koksowej dokonano metodą przerywania procesu spalania za pomocą zamrażania palącego się ziarna w ciekłym azocie. Moment przerywania spalania ziarna wybierano na podstawie określonego statystycznie całkowitego czasu spalania ziaren pozostałości koksowej danego rozmiaru.

Badania struktury wewnętrznej ziaren karbonizatu przeprowadzono na spreparowanych zgładach w świetle odbitym zwykłym i spolaryzowanym. Dla każdej badanej próby karbonizatu wykonano zdjęcia mikroskopowe.

Proces spalania wybranych ziaren węgla wzbogaconych prawie wszystkich prób sfilmowano i proces spalania zarejestrowany został na barwnej taśmie filmowej.

### 3. MASOWA SZYBKOŚĆ SPALANIA POZOSTAŁOŚCI KOKSOWEJ

Masowa szybkość spalania ziaren pozostałości koksowej określona została z zależności:

$$K_{SK}^C = \frac{d_0 d_K^{daf}}{6k_\varphi \varphi_d^2 \tau_K} \quad (3)$$

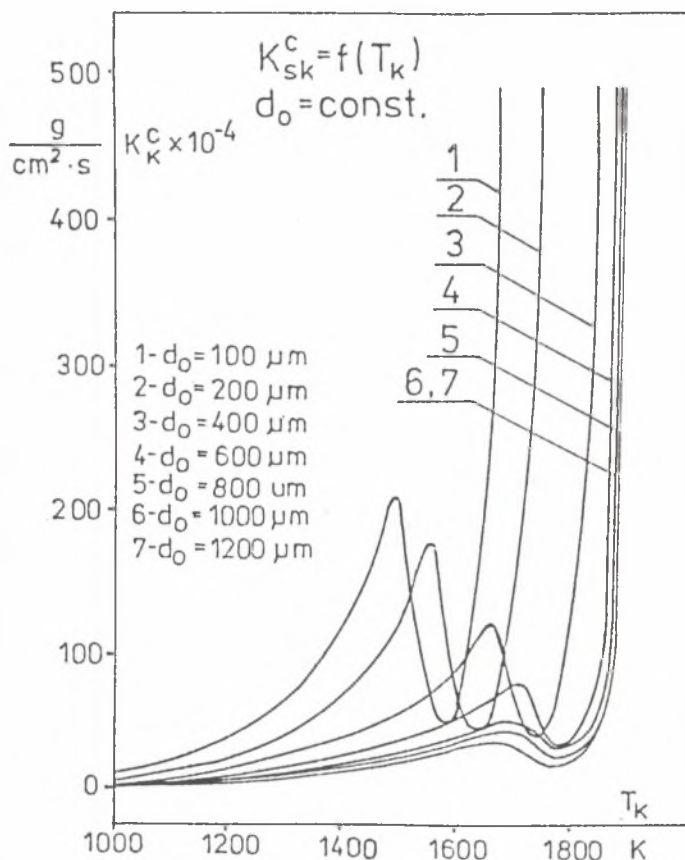
gdzie:

- $d_0$  – średnica ziarna wyjściowego,
- $d_K^{daf}$  – gęstość pozorna organicznej substancji koksu,
- $k_\varphi$  – współczynnik kształtu ziarna,
- $\varphi_d$  – współczynnik dylatacji,
- $\tau_K$  – czas spalania koksu.

Przebieg masowej szybkości spalania pozostałości koksowej ziaren ksylicytu węgla brunatnego ( $C^{daf} = 67,5\%$ ) i wityrtu węgla kamiennego ( $C^{daf} = 88,6\%$ ) w zależności od średnicy ziarna i temperatury spalania pokazują wykresy na rys. 1 i 2. Widać z nich, że masowa szybkość spalania rośnie ze zmniejszaniem się rozmiarów ziarna, zależy od rodzaju węgla i charakteryzuje się obniżeniem wartości w obszarze temperatur 1700 – 1900 K.

### 4. ZMIANY STRUKTURALNE ZIARNA W CZASIE SPALANIA

Najwięcej informacji o zmianach w strukturze substancji węglowej podczas procesu spalania dostarczają badania mikroskopowe wypreparowanych zgła-



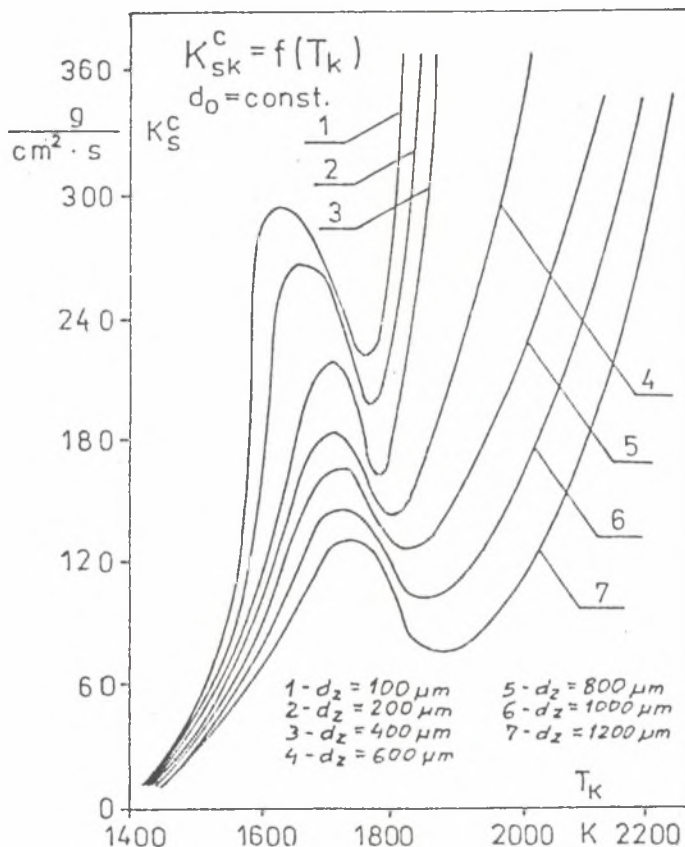
Rys. 1. Zależność masowej szybkości spalania ziaren pozostałości koksowej ksylitu od temperatury spalania

Fig. 1. Dependence of mass velocity of grain combustion of xyloid carbon residue on combustion temperature

dów ziaren karbonizatów otrzymanych przy różnych stopniach wypalenia ziaren. Otrzymane zdjęcia mikroskopowe pozwalają śledzić zmiany w kształcie, wymiarach i morfologii węgla w trakcie wypalenia ziarna.

Analizie mikroskopowej poddane zostały próby ziaren wyjściowych o początkowej średnicy  $d = 500 \mu\text{m}$  spalanych w temperaturze 1223 K i 1423 K. Badano ziarna wyjściowe zaraz po zapłonie i wypalone w 30, 50 i 80%.

Wyniki badań w postaci zdjęć mikroskopowych charakterystycznych obszarów obserwacji przedstawiono na rys. 3 ÷ 7.

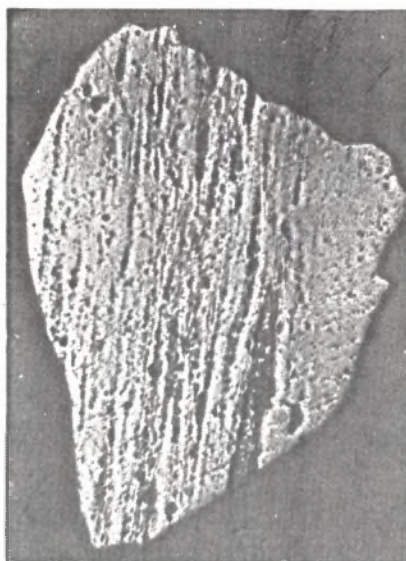


Rys. 2. Zależność masowej szybkości spalania ziaren pozostałości koksowej wityritu od temperatury spalania

Fig. 2. Dependence of mass velocity of grain combustion of vitrain carbon residue on combustion temperature

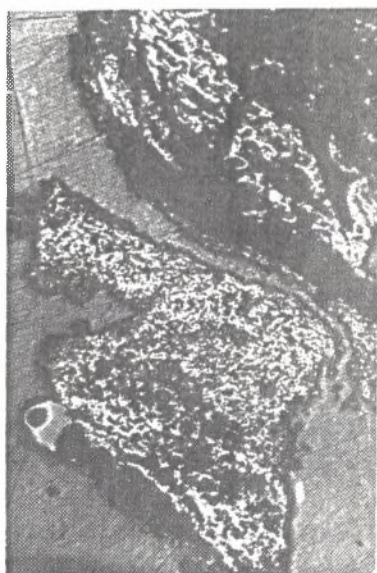
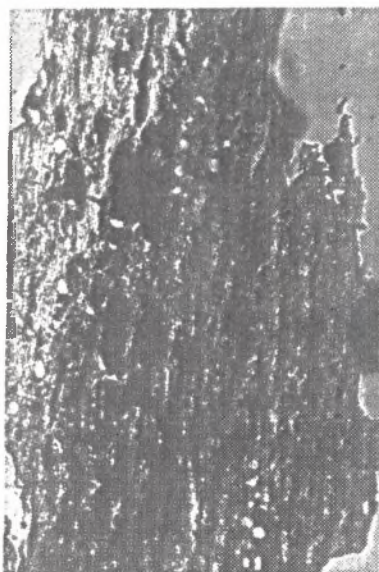
Na rys. 3 pokazane są zdjęcia mikroskopowe ziaren wyjściowych ksylitu i wityritu. Białe obszary oznaczają substancję węglową, czarne obszary oznaczają przestrzeń por. Na rys. 4 + 7 przedstawiono kolejno próbki otrzymane zaraz po zapłonie oraz wypalone w 30, 50 i 80% w temperaturze 1423 K. Znaczny rozwój porowatości obserwuje się już bezpośrednio po zapłonie (zdjęcie na rys. 4). W próbce wypalanej w 30% (rys. 5) pory koncentrują się raczej w części środkowej ziarna i powiększają się w miarę stopnia wypalenia (rys. 6).

Przy 80% wypalenia (rys. 7) ziarna w dużej mierze są puste w środku lub zawierają części mineralne z niewielkimi skupiskami węgla pierwiastkowego.



Rys. 3. Zdjęcia mikroskopowe ksylitu (a) i wityru (b) – próba wyjściowa

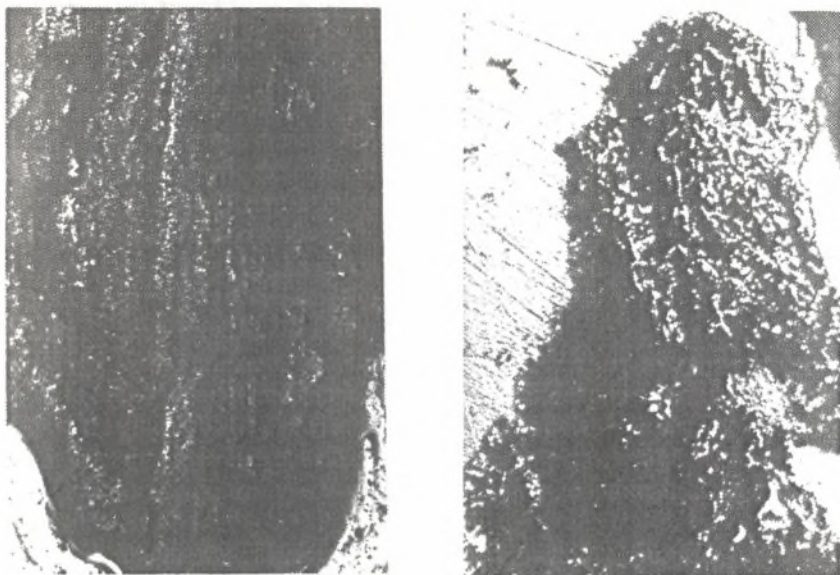
Fig. 3. Microscopic pictures of xyloid (a) and vitrain (b) – initial test



Rys. 4. Struktura ziaren bezpośrednio po zapłonie: a – ksylit, b – wityr

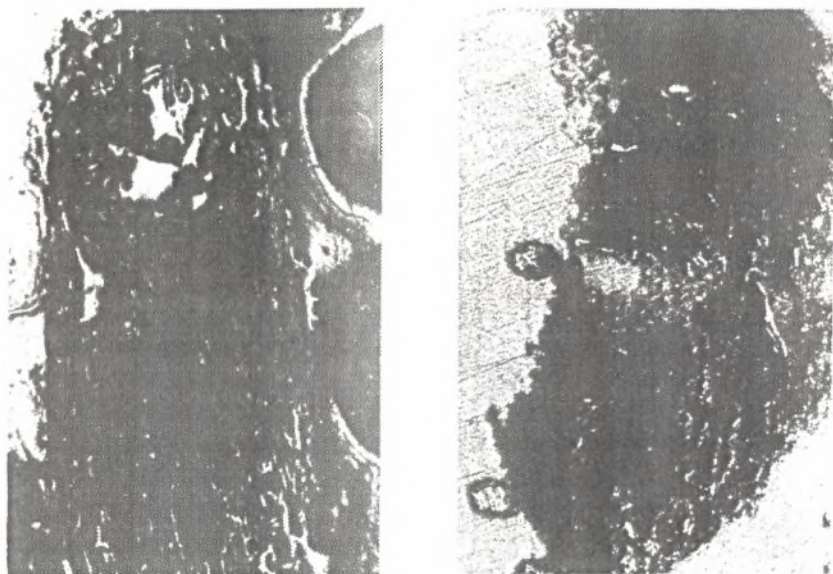
Fig. 4. Structure of grains immediately after firing: a – xyloid, b – vitrain





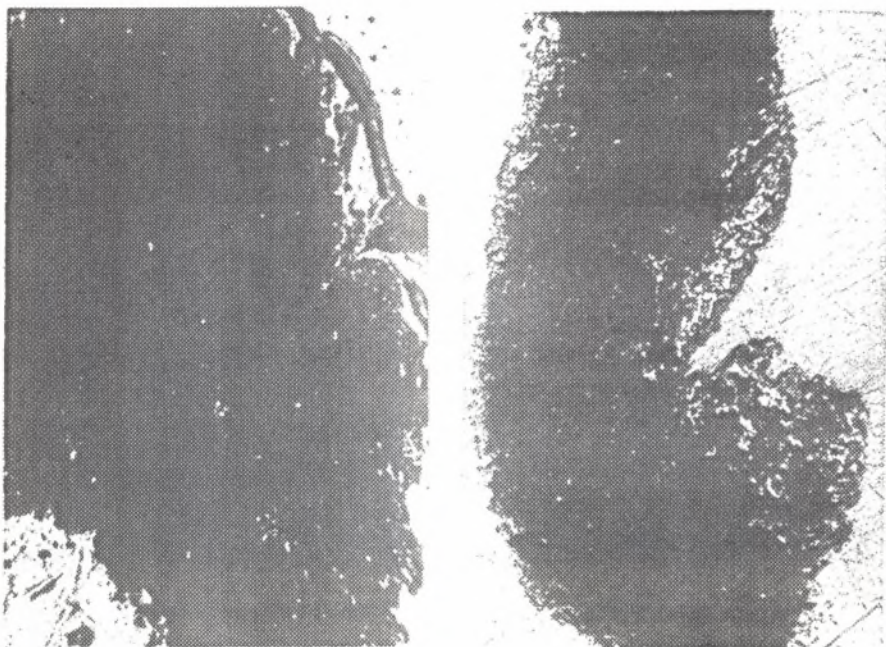
Rys. 5. Struktura ziaren wypalonych w 30%: a – ksylit, b – witryt

Fig. 5. Structure of grains burnt out in 30%: a – xyloid, b – vitrain



Rys. 6. Struktura ziaren wypalonych w 50%: a – ksylit, b – witryt

Fig. 6. Structure of grains burnt out in 50%: a – xyloid, b – vitrain



Rys. 7. Struktura ziaren wypalonych w 80 %: a – ksyloit, b – wityrit

Fig. 7. Structure of grains burnt out in 80%: a – xylloit, b – vitrain

Powierzchnię ziarna tworzy skorupa węglowa o sieci mikroporów bez jednoznacznie wyróżnionego kształtu.

## 5. Dyskusja wyników

Eksperymentalne wyniki badań wykazały anomalną zmianę szybkości spalania ziaren pozostałości koksowej w przedziale temperatur 1600 – 2300 K.

Do momentu obniżenia się szybkości spalania obowiązywać mogą szczególne zasady wynikające z kinetyczno-dyfuzyjnej teorii spalania ziaren węglowych. Sprzeczności z teorią pojawiają się już w tzw. “zewnątrznym obszarze dyfuzyjnym” spalania. Pojawienie się obszaru z obniżającą się szybkością spalania zależy zarówno od temperatury spalania, jak i od gęstości substancji węglowej, co jest już sprzeczne z prawidłowościami wynikającymi z członu dyfuzyjnego ogólnego równania spalania. Ponowny wzrost szybkości spalania nie da się racjonalnie wyjaśnić na podstawie kinetyczno-dyfuzyjnej teorii spalania węgla.

## 6. WNIOSKI

Podsumowując wyniki badań mikroskopowych, można stwierdzić, że zasadnicze zmiany w teksturze ziarna zachodzą już w momencie zapłonu. Pojawia się znaczna ilość makroporów kanałowych biegnących od środka do obrzeża ziarna. Mniejsze pory są zamknięte lub, jak w przypadku węgla brunatnego, tworzą sieć szczelin rzadko przechodzących przez całe ziarno.

Procesowi spalania ziaren węgla brunatnego towarzyszy tworzenie się dużych rys i pęknięć, które mogą prowadzić do rozpadu ziarna.

W miarę postępu spalania w centralnej części ziarna rośnie ilość i rozmiary makroporów, początkowo odizolowanych od siebie lub połączonych porami kanałowymi, stopniowo łączącymi się z sobą w jedną przestrzeń w końcowym okresie wypalania ziarna. Zewnętrzzną część ziarna stanowi skorupa węglowa o zwartej teksturze.

## LITERATURA

- [1] Karcz H., Zembrzuski M., Rybak W.: Wpływ budowy strukturalnej węgla na proces spalania ziaren pyłu węglowego. *Energetyka*, 1978, Nr 12, ss. 473 – 475.
- [2] Karcz H., Rybak W.: Metoda wyznaczania masowej szybkości spalania ziaren pyłu węglowego. *Archiwum Termodynamiki i Spalania*. Vol. 10, 1979, Nr 2, ss. 249 – 261.
- [3] Karcz H., Malotka A., Zembrzuski M.: Die Massengeschwindigkeit der Staubverbrennung von Braunkohle aus dem Tagebau „Brieske”. *Energietechnik*, 1985, Nr 9, ss. 333 – 339.
- [4] Karcz H., Malotka A., Zembrzuski M.: Kinetische Konstanten des Verbrennungs Processes von Braunkohlenstaub aus dem Tagebau „Brieske” und aus dem Tagebau „Turow” (VR. Polen). *Energietechnik*, 1986, Nr 11, ss. 420 – 426.
- [5] Karcz H., Malotka A., Zembrzuski M.: Die Verbrennungs – Kinetik von Braunkohlenstaub aus dem Tagebau „Brieske”. *Energietechnik*, 1986, Nr 10, ss. 376 – 382.
- [6] Malanow M. D., Jaworski J. A.: Niekotoryje osobiennosti reagirowanija uglegrafitowych materialow w oblasti tiempieratur 1150 – 2400°C w okislitielnych gazowych sriedach. *Izdatielstwo „Nauka” A. N. SSSR Sibirskoje Otdielenije, Nowosibirsk* 1969, ss. 168 – 208.
- [7] Sergiejew W. M., Bowina T. A.: Reagirowanije grafita s uglekislotoj pri tiempieraturach 1200 – 2400°C. *J.F.Z.*, tom XXIII 1972, Nr 6, ss. 1064 – 1067.
- [8] Malanow M. D., Jaworski J. A.: Niekotoryje osobiennosti reagirowanija uglegrafitowych matierialow w oblasti tiempieratur 1150 – 2400°C

- w okislitielnych gazowych sriedach. Izd-wo „Nauka” A. N. SSSR Sibirskoje Otdielenije, Nowosibirsk 1969, ss. 306 – 348.
- [9] Stańda J., Karcz H.: Neue Aspekte der diffuskinetischen Verbrennungstheorie von festen Brennstoffen im Lichte der Untersuchungen der inneren Struktur von verbrannten Kohlenkornern VDJ – Gesellschaft Energietechnik. Verbrennung und Feuerungen. 16 Deutscher Flammentag, Tagung Claustell., 14 und 15 September 1993, VDJ Verlag, ss. 227 – 242.
- [10] Karcz H., Chzmaljan A.: Kinetika zgorienija ugolnych ziaren sodierzajuszczich letucze wieszczestwa. Archiwum Termodynamiki i Spalania, 1979, Vol. 10, Nr 1, ss. 263 – 269.
- [11] Karcz H., Malotka A., Zembrzuski M.: Die wahrend des Verbrennungsprozessen von Kohlenstaub auf trentenden Dilatationsercheinungen. Energietechnik 1985, 35 Jg, Heft 9, ss. 341 – 347.
- [12] Karcz H., Tracz B.: Własności dylatometryczne pyłu węglowego w warunkach procesu spalania. Gospodarka Paliwami i Energią, 1981, Nr 4, ss. 98 – 103.
- [13] Zembrzuski M., Karcz H.: Fotopirometryczny pomiar temperatury spalania ziaren pyłu węglowego. Archiwum Procesów Spalania, 1970, Nr 3, ss. 84 – 88.
- [14] Karcz H.: Badania nad procesem spalania odmian petrograficznych węgla humusowych. Praca doktorska. Politechnika Wroclawska, Wroclaw 1974.

Recenzent: Dr hab. inż. Ryszard WILK

Wpłynęło do Redakcji 25. 08. 1994 r.

## Abstract

In all mathematical descriptions of the pulverized fuel flame the group of parameters is used, which concerns the ignition and combustion kinetics. This parameters (kinetic contants  $E$ ,  $k_0$ ) can be found only experimentally, by means of mass loss – measurement in the time, by contant reaction temperature.

The paper presents the results of experimental investigations of the combustion velocity for the coal particles. Considerable differencies between actual values of the function  $K_s^c = f(T)$  and values calculated by means of kinetic-diffusive theory of combustion have been shown. The investigation has demonstrated a big influence of the atoms C – migration from the inside to the surface of the coal particle.

Microscopic pictures od coal particles – cross section, which combustion has been interrupted in various moments, confirm obtained investigation results.