

## Streszczenie

**Wprowadzenie:** Ponad 80% światowej energii pochodzi z paliw kopalnych. Węgiel jest jednym z głównych źródeł energii pozyskiwanej z paliw kopalnych, podczas gdy spalanie węgla jest kluczowym sposobem konwersji tej energii. Niestety, proces ten znacząco wpływa na środowisko naturalne, klimat i ludzkie zdrowie. W rezultacie, konkretne kroki są podejmowane w celu promowania i rozwijania skutecznych technologii, które zmniejszą negatywny wpływ na naszą planetę. Węgiel, pomimo jego malejącego zużycia w wielu krajach, nadal będzie kluczowym źródłem energii przez wiele nadchodzących lat. Na skutek tego rozwijane są non-stop technologie oparte na węglu z minimalnym wpływem na środowisko. Zgazowanie strumieniowe jest jedną z obiecujących technologii opartych na węglu z wysoką sprawnością i małą szkodliwością dla środowiska. Głównym produktem zgazowania jest gaz syntezowy, który może zostać wykorzystany w wielu gałęziach przemysłu, jak i w produkcji energii elektrycznej (np. w silnikach wewnętrznego spalania, ogniwach paliwowych, turbinach gazowych). Gaz syntezowy może być także zamieniony w produkty mające zastosowanie w innych dziedzinach (etanol, diesel). Jednakże, proces zgazowania nie jest dokładnie poznany na poziomie fundamentalnym i wiele modeli opisujących ten proces nie dają wysoce dokładnych wyników. Zgazowanie strumieniowe różni się od konwencjonalnego spalania pyłowego i wiele kwestii nie zostało gruntownie zbadanych.

**Cele:** Przegląd literaturowy pozwoli na gruntowne poznanie stosowanych modeli procesów odgazowania, fazy gazowej oraz konwersji koksu, będących głównymi pod-procesami zgazowania. Głównym celem pracy jest opracowanie i zastosowanie procedur optymalizacyjnych powszechnie stosowanych modeli w celu poprawy skuteczności/dokładności symulacji numerycznych wykorzystujących komputerową mechanikę płynów (CFD) całego procesu zgazowania.

**Metodologia badań:** Przegląd literaturowy pozwolił zebrać najważniejsze informacje dotyczące stosowanych modeli, ich założeń i uproszczeń oraz parametrów kinetycznych.

W przypadku odgazowania, główny nacisk został położony na dwa modele globalne (model jednokrokový oraz model dwóch konkurujących reakcji). Na podstawie przeglądu literaturowego stwierdzono, że większość badań zawierała parametry kinetyczne wzięte z dostępnej literatury, nieoptymalizowane dla konkretnego badanego przypadku. Biorąc pod uwagę fakt, że parametry te są ściśle powiązane z paliwem, parametrami pracy reaktora, nieskalibrowane wartości mogą znacząco wpłynąć na wyniki symulacji. W związku z tym, postanowiłem skupić się na tym aspekcie rozpatrując różne metody optymalizacji, które w efekcie pozwolą otrzymać unikatowe, skalibrowane parametry kinetyczne pasujące tylko do warunków pracy konkretnego reaktora.

Badania nad fazą gazową poświęcone były mechanizmom reakcji oraz wpływowi interakcji kinetyka-turbulencja na proces zgazowania. Na podstawie przeglądu literaturowego stwierdziłem, że znaczna część publikacji wykorzystywała modele i mechanizmy w fazie gazowej identyczne jak w przypadku spalania pyłowego. Jednakże, biorąc pod uwagę

parametry pracy, warunki, procesy te znacznie się różnią. Ponadto, nie znaleziono literatury, w której analizowano by wpływ poszczególnych mechanizmów i modeli fazy gazowej na cały proces zgazowania. Na tej podstawie, jednym z głównym celów pracy były badania w tym zakresie.

W przypadku reakcji powierzchniowych, skupiono się tutaj, podobnie jak w przypadku odgazowania, na procedurze optymalizacji pozwalającej wyznaczyć unikatowe parametry kinetyczne modelu globalnego (kinetyczno-dyfuzyjnego) bazując na zaawansowanym modelu „carbon burnout kinetics” (CBK) [1–4]. Zoptymalizowane parametry kinetyczne stricte odpowiadają rozpatrywanym warunkom pracy.

**Główne wyniki:** Odgazowanie – Zoptymalizowane parametry kinetyczne zależą od parametrów pracy (szybkość nagrzewania) oraz własności paliwa (analiza techniczna i analiza elementarna). Otrzymane zależności zostały otrzymane dzięki zaawansowanym modelom sieciowym, które jako wartość zadaną wymagają podania szybkości nagrzewu, oraz informacji z analizy technicznej i elementarnej. Bezpośrednie wykorzystanie zaawansowanych modeli sieciowych w ramach symulacji CFD mogłoby wpłynąć na czas symulacji znacznie zwiększając nakłady obliczeniowe. W związku z tym, wykorzystanie takiej procedury optymalizacyjnej pozwoli zwiększyć dokładność symulacji nie zwiększając przy tym nakładów obliczeniowych. Ponadto, wykorzystanie metod eksperymentalnych może być dużym wyzwaniem, zwłaszcza w przypadku reaktorów na dużą skalę. Przegląd literaturowy wykazał, że stosowano już procedury optymalizacyjne parametrów kinetycznych modeli odgazowania. Jednakże, dotyczyły one jedynie średniej szybkości nagrzewu. Jednym z elementów nowości jest analiza chwilowej szybkości nagrzewu jako parametru wejściowego. Ta rozszerzona analiza została przeprowadzona dla zgazowania strumieniowego węgla oraz dla odgazowania węgla w atmosferze inertej (pirolizie). Ponadto, badania skupiły się także na dwóch zaawansowanych modelach sieciowych (CPD [5–7], FG-DVC [8]) w odniesieniu do ilości przewidywanych gazów pirolitycznych wyraźnie wykazując niedoskonałości modelu FG-DVC. Procedura optymalizacyjna ma charakter iteracyjny i jej zastosowanie pozwoliło zwiększyć dokładność obliczeń i dla zgazowania i dla pirolizy, wnioskuje na podstawie wyników eksperymentalnych.

Faza gazowa – badania dotyczyły dwóch reaktorów idealnych (reaktor typu plug-flow oraz reaktor idealnego wymieszania) oraz trzech reaktorów rzeczywistych w ramach analizy CFD. Główny nacisk położyłem na analizę rozkładu temperatury oraz skład gazu syntezowego w każdym reaktorze. Danymi referencyjnymi były wyniki eksperymentalne oraz dwa zaawansowane modele GRI-Mech [9] i CRECK [10]. Modele te, bazujące na reakcjach rodnikowych, pozwoliły otrzymać dokładne wyniki dla szerokiego zakresu warunków pracy. Dwa z trzech badanych reaktorów wykorzystywały ciśnienia wyższe niż te zwalidowane dla mechanizmu GRI-Mech. W tym celu przeprowadzone zostały dodatkowe badania dla mechanizmu GRI-Mech poza zakresem optymalizacyjnym w celu oceny dokładności wyników tego mechanizmu. Badania te pozwoliły ustalić zasadność stosowania GRI-Mecha dla wyższych ciśnień. Analiza reaktorów idealnych plug-flow i idealnego wymieszania pozwoliła wyznaczyć mechanizm globalny dający najbardziej zbliżone wyniki do mechanizmów zaawansowanych GRI-Mech oraz CRECK w warunkach zgazowania. Pokazany został także istotny wpływ interakcji kinetyka-turbulencja na skład gazu. Dodatkową uwagę

poświęcono reakcji konwersji CO z H<sub>2</sub>O, która okazała się być kluczową reakcją w fazie gazowej.

Konwersja koksu – zoptymalizowane parametry kinetyczne do modelu kinetyczno-dyfuzyjnego są otrzymane na podstawie zaawansowanego modelu „carbon burnout kinetics” (CBK) dla oksydacji (CBK/E) [11] i zgazowania (CBK/G) [12], który określa szybkość reakcji powierzchniowych oksydacji i zgazowania, uwzględniając takie aspekty jak ewolucja wewnętrznej powierzchni w węglu, dyfuzja w porach, termiczne wyżarzanie, inhibicja przez popiół. Na skutek zastosowanej procedury, skalibrowane parametry kinetyczne zastosowane w modelu globalnym dokładnie oddają przebieg szybkości reakcji modelu zaawansowanego. Analiza CFD została przeprowadzona w celu oszacowania, czy optymalizacja parametrów kinetycznych zwiększa dokładność obliczeń w odniesieniu do wyników eksperymentalnych. Badania pokazały, że zastosowanie procedury pozwoliło uzyskać dokładniejsze wyniki składu gazu oraz stopnia konwersji koksu. Ponadto pokazano, że zastosowane parametry kinetyczne miały znaczący wpływ na formowanie się gazu w obszarze zarówno zgazowania jak i płomienia. Porównując wpływ każdego z badanych w tej rozprawie doktorskiej podprocesów zgazowania ustaliłem, że faza konwersji koksu i towarzyszące jej reakcje powierzchniowe wywierają największy wpływ na proces zgazowania. Niemniej jednak każdy z podprocesów jest istotny, jeśli zależy nam na rzetelnych i wiarygodnych symulacjach strumieniowego zgazowania węgla.

**Układ pracy:** Rozprawa doktorska składa się z 7 rozdziałów. Rozdział 1 - wprowadzenie dotyczy uzasadnienia naukowego problemu, który postanowiłem zgłębić. Rozdział 2 dotyczy przeglądu literaturowego w kontekście modelowania procesów odgazowania, fazy gazowej oraz reakcji powierzchniowych będących kluczowymi pod-procesami w całym zgazowaniu. W podrozdziale 2.1 przedstawiony jest także cel i zakres rozprawy doktorskiej. Rozdział 3 przedstawia dokładny opis zastosowanego modelu CFD, który pozwolił zasymulować proces zgazowania strumieniowego węgla. Rozdział 4 przedstawia procedurę optymalizacyjną odgazowania, zastosowaną w celu poprawy dokładności symulacji CFD. Rozdział 5 dotyczy badań nad fazą gazową gdzie analizowane były modele, które najdokładniej odwzorowują proces zgazowania. Rozdział 6 opisuje procedurę optymalizacyjną konwersji koksu, zastosowaną również w celu poprawy dokładności symulacji. Rozdział 7 przedstawia wnioski.

- [1] R. Hurt, J.-K. Sun, M. Lunden, A Kinetic Model of Carbon Burnout in Pulverized Coal Combustion, *Combust. Flame*. 113 (1998) 181–197. doi:10.1016/S0010-2180(97)00240-X.
- [2] H. Hurt R, M. Lunden M, G. Brehob E, J. Maloney D, Statistical kinetics for pulverized coal combustion, *Symp. Combust.* 26 (1996) 3169–3177.
- [3] R.H. Hurt, J.M. Calo, Semi-global intrinsic kinetics for char combustion modeling††Entry 2 has also been referred to as “Langmuir kinetics.” The present paper adopts common chemical engineering usage, in which the designation “Langmuir” is applied to the equilibrium adsorption, *Combust. Flame*. 125 (2001) 1138–1149. doi:10.1016/S0010-2180(01)00234-6.
- [4] T. Lang, R.H. Hurt, Char Combustion Reactivities for a Suite of Diverse Solid Fuels and Char-Forming Organic Model Compounds, *Proc. Combust. Inst.* 29 (2002) 423–431. doi:10.1016/S1540-7489(02)80056-6.
- [5] D.M. Grant, R.J. Pugmire, T.H. Fletcher, A.R. Kerstein, Chemical Model of Coal Devolatilization Using Percolation Lattice Statistics, *Energy and Fuels*. 3 (1989) 175–186. doi:10.1021/ef00014a011.

- [6] T.H. Fletcher, A.R. Kerstein, R.J. Pugmire, M.S. Solum, D.M. Grant, Chemical Percolation Model for Devolatilization. 3. Direct Use of <sup>13</sup>C NMR Data To Predict Effects of Coal Type, Energy and Fuels. 6 (1992) 414–431. doi:10.1021/ef00034a011.
- [7] T.H. Fletcher, A.R. Kerstein, R.J. Pugmire, D.M. Grant, Chemical percolation model for devolatilization. 2. Temperature and heating rate effects on product yields, Energy & Fuels. 4 (1990) 54–60. doi:10.1021/ef00019a010.
- [8] P.R. Solomon, D.G. Hamblen, R.M. Carangelo, M.A. Serio, G. V. Deshpande, General Model of Coal Devolatilization., ACS Div. Fuel Chem. Prepr. 32 (1987) 83–98. doi:10.1021/ef00010a006.
- [9] G. Smith, D. Golden, M. Frenklach, N. Moriarty, B. Eiteneer, M. Goldenberg, C. Bowman, R. Hanson, S. Song, W. Gardiner, V. Lissianski, Z. Qin, GRI-Mech 3.0, (2000). <http://combustion.berkeley.edu/gri-mech/version30/text30.html> (accessed October 14, 2018).
- [10] E. Ranzi, C. Cavallotti, A. Cuoci, A. Frassoldati, M. Pelucchi, T. Faravelli, New reaction classes in the kinetic modeling of low temperature oxidation of n-alkanes, Combust. Flame. 162 (2015) 1679–1691. doi:10.1016/j.combustflame.2014.11.030.
- [11] S. Niksa, G.S. Liu, R.H. Hurt, Coal conversion submodels for design applications at elevated pressures. Part I. Devolatilization and char oxidation, Prog. Energy Combust. Sci. 29 (2003) 425–477. doi:10.1016/S0360-1285(03)00033-9.
- [12] S. Niksa, G.S. Liu, Coal conversion submodels for design applications at elevated pressures. Part II. Char gasification, Prog. Energy Combust. Sci. 30 (2004) 679–717. doi:10.1016/j.pecs.2004.08.001.

22.04.2021 ..... Kularkh Prab

Data i podpis