



УДК 662.61.747:66.096.5

**В. П. Пацков**, канд. техн. наук, **А. В. Крицкий**  
Ин-т угольных энерготехнологий НАН Украины  
(Украина, 04070, Киев, ул. Андреевская, 19,  
тел.: (10 38044) 4252069, 4527121,  
e-mail: vadim\_patskov@ukr.net, vadimpatskov1@rambler.ru)

### **Сопоставительный анализ моделей фазовых превращений и теплообмена продуктов пиролиза угля при повышенных давлениях**

*(Статью представил д-р техн. наук В.Г. Тоценко)*

Проведен сопоставительный анализ равновесной и неравновесной моделей расчета скоростей фазовых переходов (испарения — конденсации) продуктов пиролиза. Исследовано влияние конвективного теплообмена с инертными частицами золы и газовым потоком при пиролизе одиночных частиц высокозольных углей под давлением.

Проведено порівняльний аналіз рівноважної та нерівноважної моделей обчислення швидкостей фазових переходів (випаровування — конденсації) продуктів піролізу. Досліджено вплив конвективного теплообміну з інертними частинками золи та газовим потоком при піролізі окремих частинок високозольного вугілля під тиском.

*К л ю ч е в ы е с л о в а: модель, фазовые переходы, пиролиз, теплообмен, анализ.*

Предварительная термическая подготовка топлива в выносных аппаратах — пиролизерах — при повышенных давлениях и высокоскоростном нагреве является важным этапом процесса термохимической переработки (пиролиза, сжигания и газификации) высокозольных энергетических углей в технологических установках с различными модификациями кипящего слоя [1, 2].

Процесс термического разложения углей при нагревании в инертной, окислительной или газификационной среде — сложный комплекс необратимых физико-химических превращений, в результате которых из исходного твердого топлива образуются твердые, жидкие и газообразные продукты [3]. Их выход и состав определяются особенностями молекулярной структуры и условиями нагревания. Наиболее полно изучен процесс разложения углей при атмосферном давлении, медленном нагреве и с принудительной эвакуацией газообразных продуктов инертным газом-носителем, являющийся основой технологии коксования или полукоксования [4, 5].

Экспериментальные данные по динамике и макрокинетике скоростного пиролиза высокозольных энергетических углей крайне ограничены [3, 6], как и корректные математические модели данных процессов [7—13]. Такая же ситуация наблюдается и относительно данных экспериментов под давлением либо при ограниченной скорости эвакуации продуктов [3, 14—16]. Это связано с весьма сложными и многостадийными химическими превращениями при пиролизе твердых топлив [4, 5, 17], с разнообразным и практически неизвестным составом смол, выделяющихся в данном случае [17], с существенным влиянием на протекание процесса физических стадий (эффективная диффузия, теплопроводность, конвективно-фильтрационный перенос и фазовые переходы) [5, 7—13, 18, 19] и вторичных гетерогенных реакций взаимодействия продуктов пиролиза с коксозольным остатком топлива [13, 18, 19], с наличием внутри пор трех взаимодействующих фаз: органо-минерального скелета (коксозольный остаток топлива, влага, летучие, зола), газообразной (продукты пиролиза и химических превращений) и промежуточной конденсированной фаз (смолы и углеводороды, растворенные и сконденсированные газы).

Особой проблемой является расчет скоростей фазовых переходов (испарения — конденсации) смол и углеводородов, выделения сконденсированных и растворенных газов из жидкой в газовую фазу внутри пор [18, 19].

Сложная задача — анализ процессов термоконтантного пиролиза высокозольных углей при повышенных давлениях, когда их прогрев осуществляется за счет конвективного и радиационного теплообмена от инертных зольных частиц, добавляемых в слой топлива для стабилизации температурного режима [20]. Имеющаяся в литературе информация в основном посвящена либо изучению внешнего тепломассообмена в слое (поверхность — слой) [21], либо внутреннего (частица — газ) в условиях, когда все частицы активны [7—13, 18, 19]. Переходные системы между этими двумя крайними случаями, к числу которых относятся и рассматриваемые процессы пиролиза, пока исследованы лишь фрагментарно [21, 22].

**Физическая постановка задачи.** Рассмотрим численное моделирование процесса термоконтантного пиролиза одиночной частицы высокозольного каменного угля в условиях, когда термодинамическое равновесие между концентрациями компонентов в конденсированной и газовой фазах в порах нарушено (процесс фазовых переходов является неравновесным). Частица находится в кипящем слое, окружена газовой оболочкой и инертными зольными частицами.

Анализ осуществляется на основании ранее предложенной равновесной математической модели [11 — 13, 18, 19]. Модель предполагает наличие внутри пористой структуры сферической частицы угля трех взаи-

модействующих фаз: органо-минерального скелета (коксозольный остаток топлива, влага, летучие вещества и зола), газообразной (пары смол и углеводородов, CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> и N<sub>2</sub>) и промежуточной конденсированной (жидкие смолы, сконденсированные и растворенные газы). Состав смолы описывается семью ключевыми компонентами, отражающими основные структуры, входящие в молекулы угля [17]: бензолом C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, толуолом C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>, фенолом C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH, диметилнафталином C<sub>11</sub>H<sub>24</sub>, ундеканом C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>, метилэтилтетралином C<sub>13</sub>H<sub>18</sub> и фенантреном C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>. Учитываются эффективная диффузия, теплопроводность, конвективно-фильтрационный перенос по закону Дарси в газовой и конденсированной фазах, конвективный перенос в конденсированной фазе за счет капиллярной диффузии, различной вязкости компонентов смолы и степени смачиваемости пор топлива [23—25], вторичные гетерогенные реакции газификации коксозольного остатка топлива, фазовые переходы компонентов промежуточной конденсированной фазы. Температуры фаз внутри пор принимаются равными, стадии первичного выхода влаги и летучих — быстрыми [6, 11—13]. Кроме того, учитываются общепринятые положения многофазной гидродинамики [24]: сферическая форма частиц, гомогенность каждой фазы, возможность усреднения параметров по элементарным объемам.

**Математическая постановка задачи.** В соответствии с принятыми выше допущениями математическая модель процесса термоконтантного пиролиза одиночной частицы высокозольного угля имеет следующий вид [18, 19]:

*Газовая фаза. Перенос массы и неразрывность потоков:*

$$\frac{\partial}{\partial t} [\alpha_r \rho_r C_{rj}] = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[ D_{rj}^{\text{эф}} \alpha_r \rho_r r^2 \frac{\partial C_{rj}}{\partial r} \right] - \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} [u_r \alpha_r \rho_r C_{rj} r^2] +$$

$$+ W_{\text{ф.п}} C_{rj}^p + q_{\text{л.в}j} + q_{\text{в}} \pm \sum_{s=1}^{N_s} v_{sj} W_s \alpha_r F_v^c; \quad j = \overline{1, m_r}; \quad (1)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} [\alpha_r \rho_r] = - \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} [u_r \alpha_r \rho_r r^2] + W_{\text{ф.п}} \sum_{j=1}^{m_r} C_{rj}^p + q_{\text{в}} + \sum_{j=1}^{m_{\text{л.в}}} q_{\text{л.в}j} + \sum_{s=1}^{N_s} v_{sc} W_s \alpha_r F_v^c, \quad (2)$$

где  $t$  — время;  $\alpha_r, \rho_r$  — объемная доля и плотность газа;  $C_{rj}$  — массовая доля  $j$ -го газового компонента;  $r$  — координата радиуса частицы;  $D_{rj}^{\text{эф}}$  — эффективный коэффициент диффузии в газовой фазе;  $u_r$  — скорость конвективно-фильтрационного переноса в газовой фазе;  $W_{\text{ф.п}}$  — полная скорость фазового перехода;  $C_{rj}^p$  — равновесные концентрации на границе

раздела газ — конденсированная фаза;  $q_{л.вj}$  — скорость первичного выделения  $j$ -го компонента летучих;  $q_в$  — скорость выделения влаги;  $s, N_s$  — номер и общее количество гетерогенных реакций;  $v_{sj}$  — стехиометрический коэффициент  $s$ -й реакции по  $j$ -му компоненту;  $W_s$  — скорости гетерогенных внутрипористых реакций;  $\alpha_т$  — объемная доля твердой фазы;  $F_v^c$  — полная удельная поверхность частицы;  $v_{sc}$  — стехиометрический коэффициент  $s$ -й реакции по углероду;  $m_т, m_к, m_{л.в}$  — общее число газовых, конденсированных и летучих компонентов.

Первый член в правой части уравнения (1) отображает расход массы  $j$ -го компонента в результате эффективной диффузии, второй — конвективно-фильтрационного переноса, третий — фазовых переходов из промежуточной конденсированной фазы, четвертый и пятый — первичного выделения летучих веществ и влаги, шестой — внутрипористых гетерогенных реакций газификации коксозольного остатка.

Уравнение (2) описывает изменение общей массы газовой фазы в результате фазовых переходов, первичного выделения влаги и летучих, внутрипористого гетерогенного реагирования.

*Твердая фаза. Перенос массы и неразрывность потоков:*

$$\frac{\partial}{\partial t} [\alpha_т \rho_т C_{тj}] = -\Phi_{sj}, \quad j = \overline{1, m_т}; \quad (3)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} [\alpha_т \rho_т] = -\sum_{s=1}^{N_s} v_{sc} W_s \alpha_т F_v^c - \sum_{j=1}^{m_{л.в}} q_{л.вj} - q_в, \quad (4)$$

где  $\rho_т$  — объемная доля твердой фазы;  $\Phi_{sj}$  — источник изменения концентрации в твердой фазе:  $\Phi_c = \sum_{s=1}^{N_s} v_{sc} W_s \alpha_т F_v^c$  — для кокса;  $\Phi_з = 0$  — для золы;  $\Phi_{л.вj} = q_{л.вj}$  — для летучих;  $\Phi_в = q_в$  — для влаги;  $m_т$  — общее число компонентов в твердой фазе.

Уравнения (3) и (4) описывают изменения расхода массы  $j$ -го компонента и общей массы твердой фазы в результате внутрипористых гетерогенных химических реакций, первичного выделения летучих и влаги.

*Конденсированная фаза. Перенос массы и неразрывность потоков:*

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} [\alpha_к \rho_к C_{kj}] = & \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[ D_{kj}^{эф} \alpha_к \rho_к r^2 \frac{\partial C_{kj}}{\partial r} \right] - \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} [u_к \alpha_к \rho_к r^2 C_{kj}] - \\ & - W_{ф.п} C_{ij}^p, \quad j = \overline{1, m_к}; \end{aligned} \quad (5)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} [\alpha_к \rho_к] = -\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} [u_к \alpha_к \rho_к r^2] - W_{ф.п}, \quad (6)$$

где  $\alpha_k, \rho_k$  — объемная доля и плотность конденсированной фазы;  $C_{kj}$  — массовая доля  $j$ -го конденсированного компонента;  $D_{kj}^{\text{эф}}$  — эффективный коэффициент диффузии в конденсированной фазе;  $u_k$  — скорость конвективно-фильтрационного переноса в конденсированной фазе.

Первый член в правой части уравнения (5) отображает изменение массового расхода  $j$ -го компонента промежуточной конденсированной фазы в результате эффективной диффузии, второй — конвективно-фильтрационного переноса, третий — фазовых переходов (испарения — конденсации) компонентов смолы. Уравнение (6) описывает изменение расхода общей массы промежуточной конденсированной фазы за счет фазовых переходов.

*Перенос энергии:*

$$\frac{\partial}{\partial t}[c_{\text{ч}}^{\text{эф}}T_{\text{ч}}] = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r}[\lambda_{\text{ч}}^{\text{эф}}r^2T_{\text{ч}}] - \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r}[T_{\text{ч}}r^2(u_{\text{г}}\alpha_{\text{г}}\rho_{\text{г}}c_{\text{п.г}} + u_{\text{к}}\alpha_{\text{к}}\rho_{\text{к}}c_{\text{п.к}})] +$$

$$+ W_{\text{ф.п}}\Delta H_{\text{ф.п}} - q_{\text{в}}\Delta H_{\text{в}} + \sum_{s=1}^{N_s} W_s Q_s \alpha_{\text{т}} F_{\text{в}}^c, \quad (7)$$

где  $c_{\text{ч}}^{\text{эф}}, T_{\text{ч}}$  — эффективная теплоемкость и теплопроводность частицы;  $\lambda_{\text{ч}}^{\text{эф}}$  — коэффициент эффективной теплопроводности частицы;  $\Delta H_{\text{ф.п}}, \Delta H_{\text{в}}$  — теплоты фазовых переходов промежуточной конденсированной фазы и влаги;  $Q_s$  — тепловой эффект  $s$ -й гетерогенной реакции;  $c_{\text{п.г}}, c_{\text{п.к}}$  — теплоемкости газовой и конденсированной фаз при постоянном давлении.

В уравнении переноса энергии (7) первый член в правой части отражает расход энергии в результате эффективной теплопроводности, второй — в результате конвективно-фильтрационного переноса в газовой и промежуточной конденсированной фазах, третий, четвертый и пятый — расход энергии в результате испарения (конденсации) компонентов смолы, выделения влаги и внутривещного реагирования.

*Условия нормирования и уравнение состояния фаз:*

$$\sum_{j=1}^{m_{\text{г}}} C_{\text{г}j} = \sum_{j=1}^{m_{\text{г}}} C_{\text{т}j} = \sum_{j=1}^{m_{\text{к}}} C_{\text{к}j} = \sum_{i=1}^3 \alpha_i = 1; \quad (8)$$

$$P_{\text{г}} = RT_{\text{ч}}\rho_{\text{г}} \sum_{j=1}^{m_{\text{г}}} \frac{C_{\text{г}j}}{M_j}; \quad \rho_{\text{т}} = f(C_{\text{т}j}); \quad \rho_{\text{к}} = f(C_{\text{к}j}), \quad (9)$$

где  $P_{\text{г}}$  — давление в газовой фазе внутри пор;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $M_j$  — молекулярная масса  $j$ -го газообразного компонента.

Граничные условия:

$$r=0: \frac{\partial C_{\Gamma j}}{\partial r} = \frac{\partial C_{\kappa j}}{\partial r} = \frac{\partial \alpha_{\kappa}}{\partial r} = \frac{\partial P_{\Gamma}}{\partial r} = \frac{\partial T_{\Gamma}}{\partial r} = 0; \quad (10)$$

$$r=r_{\Gamma}: D_{\Gamma j}^{\text{эф}} \alpha_{\Gamma} \rho_{\Gamma} \frac{\partial C_{\Gamma j}}{\partial r} - u_{\Gamma} \alpha_{\Gamma} \rho_{\Gamma} C_{\Gamma j} + \\ + (W_{\text{ф.п}} C_{\Gamma j}^{\text{п}} + q_{\text{л.в}j} + q_{\text{в}} + \sum_{s=1}^{N_s} v_{sj} W_s) / F_v^c = \beta_j (\rho_{\Gamma}^0 - \rho_{\Gamma j}), j = \overline{1, m_{\Gamma}}; \quad (11)$$

$$\lambda_{\Gamma}^{\text{эф}} \frac{\partial T_{\Gamma}}{\partial r} - u_{\Gamma} \alpha_{\Gamma} \rho_{\Gamma} c_{p\Gamma} T_{\Gamma} - u_{\kappa} \alpha_{\kappa} \rho_{\kappa} c_{p\kappa} T_{\kappa} + c_{p\Gamma} T_{\Gamma} \sum_{j=1}^{m_{\Gamma}} D_{\Gamma j}^{\text{эф}} \alpha_{\Gamma} \rho_{\Gamma} \frac{\partial C_{\Gamma j}}{\partial r} + \\ + c_{p\kappa} T_{\kappa} \sum_{j=1}^{m_{\kappa}} D_{\kappa j}^{\text{эф}} \alpha_{\kappa} \rho_{\kappa} \frac{\partial C_{\kappa j}}{\partial r} + \left( \sum_{s=1}^{N_s} W_s Q_s - W_{\text{ф.п}} \Delta H_{\text{ф.п}} - q_{\text{в}} \Delta H_{\text{в}} \right) / F_v^c =$$

$$= H_{\text{conv}}^* \{ T_{\text{in}}^* - T_{\Gamma} \} + \varepsilon_c^* \sigma_0 \left[ \left( \frac{T_{\text{in}}^*}{100} \right)^4 - \left( \frac{T_{\Gamma}}{100} \right)^4 \right]; \quad (12)$$

$$C_{\kappa j} = 0 (j = \overline{1, m_{\kappa}}); \alpha_{\kappa} = 0; \rho_{\kappa} = \rho_{\kappa}^0, \quad (13)$$

где  $\beta_j$  — коэффициент конвективного массообмена между окружающей средой и поверхностью частицы;  $\rho_{\Gamma}^0, \rho_{\Gamma j}$  — объемные концентрации  $j$ -го газообразного компонента в окружающей среде и на поверхности частицы;  $\rho_{\kappa}^0$  — начальная плотность конденсированной фазы;  $H_{\text{conv}}^*$  — коэффициент конвективного массообмена между окружающей средой и поверхностью частицы;  $T_{\text{in}}^* = T_{\Gamma}^0 \varepsilon_{mf} + T_3^0 (1 - \varepsilon_{mf})$  — эффективная температура окружающей среды;  $T_{\Gamma}^0, T_3^0$  — температуры газа и инертных золowych частиц в окружающей среде;  $\varepsilon_{mf}$  — порозность слоя, соответствующая условиям начала псевдоожижения [21, 22];  $\varepsilon_c^* = 1/\varepsilon_c + 1/\varepsilon_3$  — эффективная степень черноты окружающей среды;  $\varepsilon_c$  и  $\varepsilon_3$  — степени черноты угля и золы [21];  $\sigma_0$  — постоянная Стефана—Больцмана.

Начальные условия:

$$t=0: C_{\Gamma j} = C_{\Gamma j}^0 (j = \overline{1, m_{\Gamma}}); C_{\Gamma j} = C_{\Gamma j}^0 (j = \overline{1, m_{\Gamma}}); \rho_i = \rho_i^0 (i = \Gamma, \text{т}, \kappa); \\ P_{\Gamma} = P_{\Gamma}^0; T_{\Gamma} = T_{\Gamma}^0; \alpha_{\kappa} = \alpha_{\kappa}^0; \alpha_{\Gamma} = \varepsilon_0, \quad (14)$$

где  $C_{\Gamma j}^0$  и  $C_{\Gamma j}^0$  — концентрации компонентов газовой и твердой фазы в окружающей среде;  $\rho_i^0$  — плотности фаз в окружающей среде;  $P_{\Gamma}^0$  —

давление в окружающей среде;  $T_{\text{ч}}^0$  — начальная температура частицы;  $\alpha_{\text{к}}^0$  — начальная доля конденсированной фазы;  $\varepsilon_0$  — исходная пористость частицы.

**Определение основных параметров модели.** Плотность промежуточной конденсированной фазы и коэффициенты эффективной диффузии в ней определяем на основании рекомендаций, приведенных в [28].

Скорость конвективно-фильтрационного переноса в данной фазе рассчитываем по следующим уравнениям [23—25]:

$$u_{\text{к}} = -\gamma_{\text{к}} \frac{\partial P_{\Gamma}}{\partial r} \pm B \frac{\alpha_{\text{к}}}{\partial r}. \quad (15)$$

Здесь  $\gamma_{\text{к}} = \frac{\alpha_{\text{к}}}{8\tau\mu_{\text{к}}}(r_l)^2$  — коэффициент проницаемости в конденсированной фазе, где  $\tau$  — коэффициент извилистости пор [25];  $\mu_{\text{к}}$  — динамическая вязкость конденсированной фазы [28];  $r_l$  — радиус затопленных пор [29],

$$r_l = \frac{\int_{r_{\text{кр}}}^{r_{\text{кр}}} r f(r) dr}{\int_{r_{\text{мин}}}^{r_{\text{кр}}} f(r) dr}. \quad (16)$$

Минимальный радиус пор  $r_{\text{мин}}$  определяется в соответствии с функцией распределения пор по размерам [29]:

$$f(r) = \frac{r \exp\left(-\frac{r}{\bar{r}}\right)}{(\bar{r})^2}, \quad (17)$$

где  $\bar{r}$  — среднестатистический радиус пор.

Критический размер пор  $r_{\text{кр}}$  определяем согласно закону Дарси для конденсированной фазы (15) из уравнения для оценки капиллярного давления [29]:

$$\frac{dr_{\text{кр}}}{dr} = \frac{\left(u_{\text{к}} + \gamma_{\text{к}} \frac{\partial P_{\Gamma}}{\partial r}\right)}{\left(\frac{2\gamma_{\text{к}}\sigma \cos\varphi}{[r_{\text{кр}}]^2}\right)}.$$

Параметр  $B$  в (15) имеет более сложный характер и представляет собой зависимость капиллярного впитывания от структуры пор [23 — 25]:

$$B = \frac{2\sigma \cos\varphi}{b_0\mu_k} \frac{\sum_{l=1}^L r_l^2 \frac{dr_l}{d\alpha_k}}{\sum_{l=1}^L r_l^3} = \frac{1}{b_0\mu_k} \frac{\sum_{l=1}^L r_l^4 \frac{dP_{\text{кап}}}{d\alpha_k}}{\sum_{l=1}^L r_l^2}, \quad (18)$$

где  $\sigma$  — коэффициент поверхностного натяжения;  $\varphi$  — краевой угол смачиваемости;  $b_0 \approx \tau$ ,  $k_0 \approx 2,0 \div 3,6$  при эмпирическом коэффициенте  $k_0 \approx 1,67 \div 3,0$  и коэффициенте извилистости  $\tau = 1,2$  [25, 29, 30].

Параметр  $B$ , как и  $\gamma_k$ , определяется максимальным радиусом затопленных пор, а также их распределением по радиусу частицы. Входящая в (18) производная  $dP_{\text{кап}}/d\alpha_k$  зависит от направления движения промежуточной конденсированной фазы, т. е. от того, осуществляется пропитка пор частицы смолой или ее дренаж. При этом может наблюдаться гистерезис в зависимости капиллярного давления от доли промежуточной конденсированной фазы. Следует заметить, что вытеснение жидкости газом происходит лишь тогда, когда давление в нем становится больше пробойного значения  $P_{\text{пр}}$  и достигает некоторого остаточного значения содержания конденсированной фазы  $\alpha_{\text{к.ост}}$ . При этом исчезает связность жидкой фазы. Аналогично осуществляется пропитывание частицы жидкостью до достижения остаточного содержания газа  $\alpha_{\text{г.ост}}$ . Наличие гистерезиса и такой сложной зависимости капиллярного давления от  $\alpha_k$  затрудняет расчет скорости конвективно-фильтрационного переноса в промежуточной конденсированной фазе.

Скорость выделения первичной адсорбированной влаги из пор частицы можно определить из следующей зависимости [6]:

$$q_v = k_v^0 \exp \left[ \frac{E_v}{R} \left( \frac{1}{T_{\text{ч}}^0} - \frac{1}{T_{\text{ч}}} \right) \right] \left( 1 - \frac{C_v}{W^p} \right)^{n_v}, \quad (19)$$

где  $k_v^0$ ,  $E_v$ ,  $n_v$  — макрокинетические параметры выделения влаги (опорная константа при начальной температуре частицы  $T_{\text{ч}}^0$ , наблюдаемая энергия активации и порядок);  $T_{\text{ч}}$  — текущая температура частицы;  $W^p$  — влажность топлива в пересчете на рабочую массу.

Скорости первичного выделения летучих веществ определяются по формуле

$$q_{\text{л.в}j} = k_{\text{л.в}j}^0 \exp \left[ \frac{E_{\text{л.в}j}}{R} \left( \frac{1}{T_{\text{ч}}^0} - \frac{1}{T_{\text{ч}}} \right) \right] \left( 1 - \frac{C_{\text{л.в}j}}{V^p} \right)^{n_{\text{л.в}j}}, \quad j = \overline{1, m_{\text{л.в}}}, \quad (20)$$



где  $k_{л.вj}^0$ ,  $E_{л.вj}$ ,  $n_{л.вj}$  — макрокинетические параметры выделения летучих веществ по  $j$ -му компоненту. Скорости гетерогенного взаимодействия коксозольного остатка топлива с продуктами пиролиза  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2$  и скорость газификации кокса с  $\text{CO}_2$  определяем на основании зависимости [31]

$$W_1 = \frac{k_1^0 \exp \left[ \frac{E_1}{R} \left( \frac{1}{T_{\text{ч}}} - \frac{1}{T_{\text{ч}}^0} \right) \right] p_{\text{CO}_2}}{1 + k_2^0 \exp \left[ \frac{E_2}{R} \left( \frac{1}{T_{\text{ч}}} - \frac{1}{T_{\text{ч}}^0} \right) \right] p_{\text{CO}_2} + k_3^0 \exp \left[ \frac{E_3}{R} \left( \frac{1}{T_{\text{ч}}} - \frac{1}{T_{\text{ч}}^0} \right) \right] p_{\text{CO}}}$$

Аналогично рассчитываем [32] скорость реакции паровой газификации коксозольного остатка:

$$W_2 = \frac{k_4^0 \exp \left[ E_4^* \left( \frac{1}{T_{\text{ч}}} - \frac{1}{T_{\text{ч}}^0} \right) \right] p_{\text{H}_2\text{O}}}{1 + k_5^0 \exp \left[ E_5^* \left( \frac{1}{T_{\text{ч}}} - \frac{1}{T_{\text{ч}}^0} \right) \right] p_{\text{H}_2\text{O}} + k_6^0 \exp \left[ E_6^* \left( \frac{1}{T_{\text{ч}}} - \frac{1}{T_{\text{ч}}^0} \right) \right] p_{\text{H}_2}}$$

где  $E_i^* = E_i / R$ , ( $i = 4, 7$ );  $k_i^0$  — опорные константы при начальной температуре частицы  $T_{\text{ч}}^0$ ;  $E_i$  — наблюдаемая энергия активации;  $p_{\text{CO}_2}$ ,  $p_{\text{CO}}$ ,  $p_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $p_{\text{H}_2}$  — парциальные давления реагирующих компонентов.

Наконец, скорость реакции гидрогазификации топлива оценивается в соответствии с аррениусовской зависимостью первого порядка [32]:

$$W_3 = k_7^0 \exp \left[ E_7^* \left( \frac{1}{T_{\text{ч}}} - \frac{1}{T_{\text{ч}}^0} \right) \right] p_{\text{H}_2}$$

Равновесные концентрации определяются согласно комбинированному закону Рауля — Дальтона [23 — 29, 33, 34]:

$$Y_{\text{vj}}^{\text{p}} = C_{kj}^* \left( \frac{P_{\text{vj}}^0(T_{\text{ч}})}{P_{\text{r}}} \right) \exp \left[ -\frac{2\sigma V_j^m \cos\varphi}{RT_{\text{ч}} r_{\text{кр}}} \right],$$

где  $P_{\text{vj}}^0$  — парциальное давление  $j$ -го газообразного компонента [33];  $V_j^m$  — молярные удельные объемы компонентов [28, 33];  $Y_{\text{vj}}^{\text{p}}$  — равновесные молярные доли газообразных компонентов на границе раздела фаз конденсированная фаза — газ.

Эффективные теплоемкость и коэффициент теплопроводности частицы вычисляются как аддитивные величины по следующим формулам [23, 25, 29]:

$$c_{\text{ч}}^{\text{эф}} = \sum_{i=1}^3 \alpha_i \rho_i c_{p_i}; \lambda_{\text{ч}}^{\text{эф}} = \sum_{i=1}^3 \alpha_i \lambda_i,$$

где  $\lambda_i$  — коэффициенты теплопроводности фаз. При этом теплоемкости и коэффициенты теплопроводности компонентов и фаз определяются в соответствии с рекомендациями, приведенными в [35, 36].

Скорость конвективно-фильтрационного переноса в газовой фазе находим по закону Дарси [8 — 13, 18, 19, 23 — 25, 29]:

$$u_{\text{г}} = -\gamma_{\text{г}} \frac{\partial P_{\text{г}}}{\partial r}. \quad (21)$$

Здесь  $\gamma_{\text{г}}$  — коэффициент проницаемости в газовой фазе [23, 25, 29];  $\gamma_{\text{г}} = \frac{8r_{\text{г}}^2}{\mu_{\text{г}}\tau}$ ;  $r_{\text{г}}$  — радиус газонаполненных пор,

$$r_{\text{г}} = \frac{\int_{r_{\text{кр}}}^{r_{\text{max}}} r f(r) dr}{\int_{r_{\text{кр}}}^{r_{\text{max}}} f(r) dr}.$$

где  $r_{\text{max}}$  — максимальный радиус пор, определяемый из функции распределения (17).

Рекомендации по определению эффективных коэффициентов диффузии в газовой фазе приведены в [25, 29, 30], теплота испарения компонентов промежуточной фазы и влаги — в [33], тепловые эффекты реакций — в [37], истинная плотность коксозольного остатка — в [38].

Для оценки коэффициентов конвективного массо- и теплообмена между активной поверхностью топливной частицы и окружающим газом применены критериальные зависимости [21, 22], учитывающие наличие в слое инертных зольных частиц. Коэффициенты радиационного теплообмена найдены в соответствии с рекомендациями, приведенными в [21].

**Алгоритм расчета.** Для численного решения системы уравнений (1) — (14) ранее в [11 — 13, 18, 19, 23, 25] был разработан специальный итерационный алгоритм расчета, аналогичный методу Зейделя и состоящий из следующих основных этапов:

- 1) расчет объемной доли конденсированной фазы по уравнению (6);
- 2) определение пористости частицы из условий нормирования (8);
- 3) вычисление давлений в порах на основе уравнений неразрывности (2);
- 4) расчет концентраций газообразных компонентов по уравнениям (1);
- 5) вычисление скоростей выделения влаги (19), летучих (20) и содержания компонентов в твердой фазе по уравнениям (3) и (4);

- б) итерационное уточнение полной скорости фазового перехода  $W_{ф.п}$  путем численного дифференцирования уравнений (5) (для чего к рассматриваемой системе применено дополнительное предположение о термодинамическом равновесии между концентрациями компонентов в газовой и конденсированной фазах);

- 7) автоматический выбор шага по времени с использованием процедуры экстраполяции Ричардсона [26, 27] и контролем максимальных относительных погрешностей вычисления давлений в порах и температур частицы на полном временном шаге и двух полушагах.

Для численного решения уравнения (6) использовано уравнение закона Дарси для конденсированной фазы (15).

Для расчета давления в уравнение (2) подставлено уравнение состояния газовой фазы (9) в соответствии с законом Дарси для газовой фазы (21) и введена дополнительная переменная  $z = P_r^2$ .

Уравнения переноса массы (1) и энергии (7) преобразованы с использованием уравнений неразрывности (1) и (6), а (3) — подстановкой (4).

Для конечно-разностной аппроксимации преобразованных уравнений (1), (2) и (7) применены неявные разностные схемы с переменными коэффициентами [26], а для их решения — метод прогонки [26, 27]. Конечно-разностная аппроксимация уравнений (3) и (4) осуществлялась с помощью явных и полунявных разностных схем, а их решение — релаксационным методом [26].

Однако, как показали расчеты [18, 19], применение при анализе равновесной модели приводит к существенным затратам времени машинного счета в результате наличия дополнительных промежуточных итераций для вычисления полной скорости фазового перехода  $W_{ф.п}$ . Поэтому возникла необходимость усовершенствования и модификации метода [11 — 13, 18, 19, 23, 25]. Это позволяет осуществить принятое при анализе предположение о неравновесном характере процессов фазовых переходов промежуточной конденсированной фазы внутри частицы. Тогда на основании рекомендаций, приведенных в работах [23, 25], анализируя функции источников в уравнениях (2) и (6), можно определить полную скорость фазового перехода, обусловленную растворением в смоле газообразных продуктов и испарением, конденсацией

смола и углеводородов:

$$W_{\text{ф.п}} = - \frac{q_{\text{в}} + \sum_{j=1}^{m_{\text{л.в}}} q_{\text{л.в}j} + \sum_{s=1}^{N_s} v_{\text{сc}} W_s \alpha_{\text{т}} F_v^{\text{с}}}{1 - \sum_{j=1}^{m_{\text{к}}} C_{\text{т}j}^{\text{п}}}. \quad (22)$$

Применение зависимости (22) позволяет исключить из рассмотрения промежуточные итерации для расчета скорости фазового перехода и тем самым сократить время машинного счета. При этом массовые концентрации конденсированных компонентов находят прямым решением уравнений (5) методом прогонки с использованием неявных разностных схем с переменными коэффициентами.

**Программа и результаты расчетов.** Программа расчета процесса термоконтактного пиролиза отдельной частицы высокозольного каменного угля в неравновесных условиях разработана на машинном языке FORTRAN-90 [39]. Исходными данными для расчетов были внешние режимные условия, текущие размеры угольной и инертной зольной частиц, физико-химические и структурные характеристики топлива.

По результатам численного анализа определены профили вычисляемых переменных во всех рассматриваемых фазах по радиусу частицы в различные моменты времени, текущие размеры и степени конверсии частицы, среднеинтегральные выходы  $j$ -го компонента и суммарные выходы продуктов пиролиза, окружные и радиальные термические напряжения, развивающиеся внутри частицы, наблюдаемая скорость реакции, скорости гетерогенных химических и фазовых превращений, первичного выделения летучих и влаги, эффективные коэффициенты диффузии в газовой и промежуточной конденсированной фазах, пористость частицы и объемная доля твердой фазы, кажущиеся и истинные плотности конденсированной и газовой фаз.

Расчеты прекращались после полного выделения летучих из пор, 90%-ного суммарного выхода продуктов пиролиза, 95%-ной степени конверсии топлива.

Численные расчеты проводились для исследования влияния на протекание процесса термоконтактного пиролиза отдельной частицы высокозольного каменного угля марки ГСШ (газопламенный семечковый штыб) [38] текущих размеров угольной и инертной зольной частицы, давлений, начальных температур газа, топлива и золы, коэффициентов теплообмена между активной поверхностью частицы и окружающим газом, пористости частицы, коэффициентов капиллярной пропитки и проницаемости, различных зависимостей для описания первичного выделения ле-

тучих. Параметры модели варьировали в пределах режимных условий функционирования пилотной демонстрационной технологической установки с циркулирующим кипящим слоем ЦКС-1.0 [1—3, 20], разработанной для двухстадийной термохимической переработки (пиролиза, сжигания и газификации) высокозольного энергетического угля при давлениях до 2,5 МПа и высокой степени циркуляции коксозольного остатка топлива. Одним из основных аппаратов данной установки является выносной аппарат — пиролизер с опускаемым плотным зернистым слоем топлива, расположенный на тракте возврата коксозольного остатка топлива после горячего циклона, в котором осуществляется термоконтактный (при нагревании частичками золы) пиролиз подаваемого в установку топлива в условиях высокоскоростного нагрева и повышенных давлений.

Результаты расчетов показали, что, как и в случае равновесной модели [15, 16, 18, 19], неравновесная модель, алгоритм и программа расчета являются достаточно эффективными и устойчивыми, позволяют получать численные результаты, не противоречащие существующим представлениям о физико-химических закономерностях процессов переработки твердых топлив, достигать в ходе анализа эффективных времен и удельных выходов летучих, сопоставимых с наблюдаемыми в опытных и опытно-промышленных установках с ЦКС, содержащих выносные аппараты — пиролизеры. Был проведен сопоставительный анализ результатов расчетов в равновесной и неравновесной постановках.

Влияние внешнего давления  $P_r^0$  на динамику изменения давления в центре частицы угля марки ГСШ в равновесной и неравновесной постановках показано соответственно на рис. 1, а и 1, б, из которых видно, что характер изменения давления в обоих случаях приблизительно совпадает. Наиболее интенсивное изменение давления происходит на начальных стадиях процесса. Причем, как в равновесном (рис. 1, а), так и в неравновесном (рис. 1, б) случаях максимальное значение давления уменьшается и смещается в сторону увеличения времени. Возрастание давления в центре частицы на начальных стадиях связано с интенсивным испарением первичной влаги и накоплением в порах паров  $H_2O$ , вытесняющих остальные компоненты из частицы. Дальнейшее снижение давления в порах при увеличении  $P_r^0$  связано с уменьшением градиентов данной характеристики и соответственно скоростей их конвективно-фильтрационного переноса.

Характер изменения температуры в центре частицы при изменении  $P_r^0$  показан на рис. 1, в и 1, г. В равновесных условиях в определенные моменты времени температура резко возрастает, что связано с интенсивными фазовыми переходами компонентов смолы и началом собственно про-

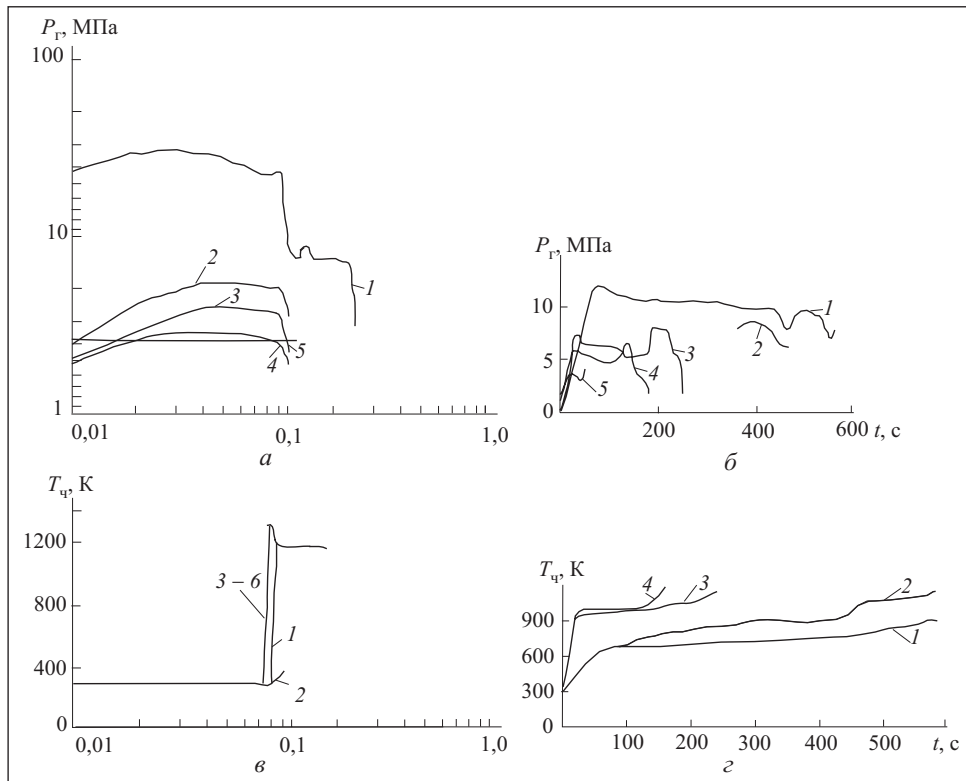


Рис. 1. Динамика изменения давления  $P_r$  ( $a$ ,  $b$ ) и температуры  $T_q$  ( $c$ ,  $d$ ) в центре частицы угля марки ГСШ диаметром  $1,0 \times 10^{-3}$  м в зависимости от времени и внешнего давления при расчетах:  $a$  — по равновесной модели [18, 19]: 1 —  $P_r^0 = 0,1$  МПа; 2 —  $P_r^0 = 0,25$  МПа; 3 —  $P_r^0 = 0,55$  МПа; 4 —  $P_r^0 = 0,868$  МПа; 5 —  $P_r^0 = 1,65$  МПа; 6 —  $P_r^0 = 2,5$  МПа;  $b$  — по неравновесной модели: 1 —  $P_r^0 = 0,25$  МПа; 2 —  $P_r^0 = 0,55$  МПа; 3 —  $P_r^0 = 0,868$  МПа; 4 —  $P_r^0 = 1,65$  МПа; 5 —  $P_r^0 = 2,5$  МПа

цессов пиролиза топлива и вытеснения газообразных продуктов в направлении внешней поверхности (см. рис. 1,  $b$ ). В неравновесных условиях температура частицы изменяется более плавно и увеличивается при возрастании внешнего давления (см. рис. 1,  $d$ ). При этом характерные значения времен пиролиза для неравновесного процесса больше, чем для равновесного.

В результате сопоставительного анализа профилей скоростей фазовых переходов при различных давлениях в равновесных и неравновесных условиях (рис. 2) установлено возрастание полной скорости фазового перехода при повышении давления. Однако в равновесных условиях (рис. 2,  $a$  —  $b$ ) внутри пор возможно наличие зон испарения и конденсации, а в неравновесных (рис. 2,  $c$  —  $d$ ) — только испарения.

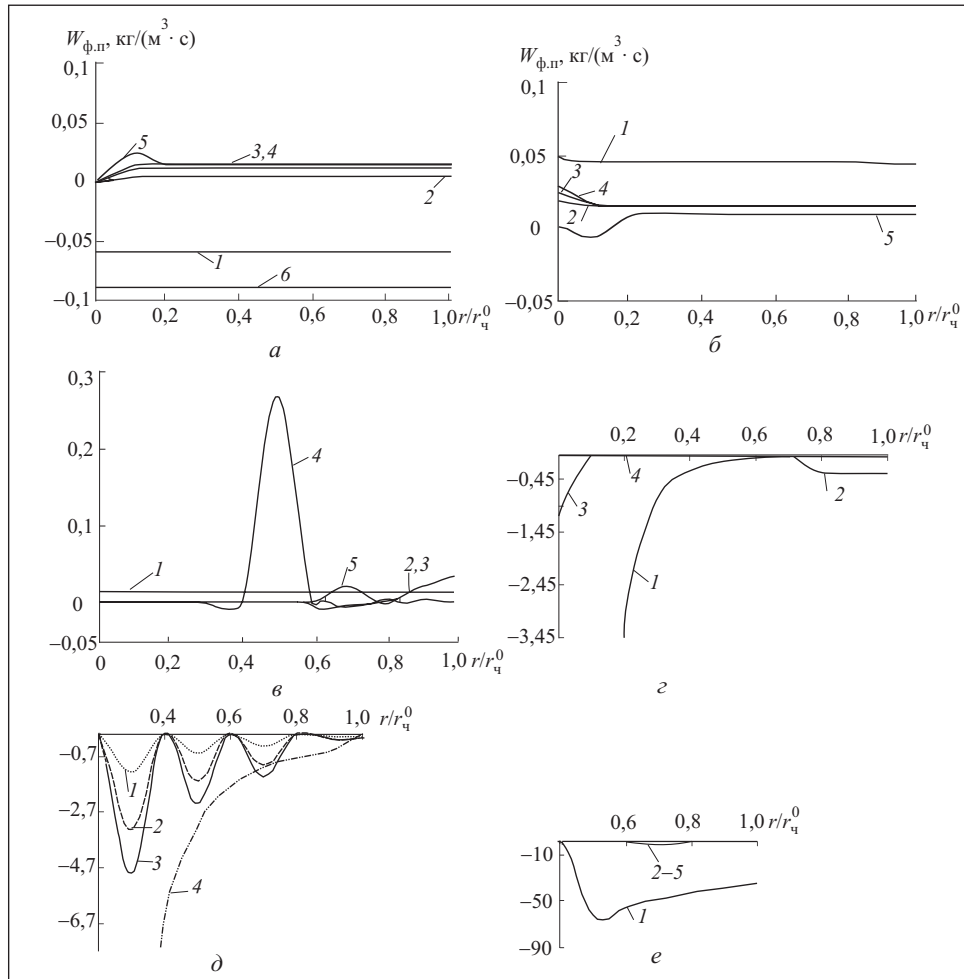


Рис. 2. Профили скоростей фазовых переходов при расчетах по равновесной модели (а — в) [18, 19]: а —  $P_{г}^0 = 0,1$  МПа: 1 —  $t = 0,243$  с; 2 —  $t = 0,124$  с; 3 —  $t = 0,0819$  с; 4 —  $t = 0,0409$  с; 5 —  $t = 0,0205$  с; 6 —  $t = 0,244$  с; б —  $P_{г}^0 = 0,55$  МПа: 1 —  $t = 0,5 \cdot 10^{-5}$  с; 2 —  $t = 0,2 \cdot 10^{-4}$  с; 3 —  $t = 0,16 \cdot 10^{-3}$  с; 4 —  $t = 0,215$  с; 5 —  $t = 0,232$  с; в —  $P_{г}^0 = 0,868$  МПа (значения  $t$  те же, что и на рис. 2, б); по неравновесной модели (г — е) при  $P_{г}^0 = 0,1$  МПа (г),  $P_{г}^0 = 0,55$  МПа (д) и  $P_{г}^0 = 2,5$  МПа (е): г — 1 —  $t = 0,1 \cdot 10^{-4}$  с; 2 —  $t = 0,825 \cdot 10^{-2}$  с; 3 —  $t = 0,0176$  с; 4 —  $t = 0,068$  с; д — 1 —  $t = 0,25 \cdot 10^{-4}$  с; 2 —  $t = 0,159 \cdot 10^{-1}$  с; 3 —  $t = 0,319 \cdot 10^{-1}$  с; 4 —  $t = 0,479 \cdot 10^{-1}$  с; 5 —  $t = 0,639 \cdot 10^{-1}$  с; е — 1 —  $t = 0,225 \cdot 10^{-4}$  с; 2 —  $t = 0,154 \cdot 10^{-1}$  с; 3 —  $t = 0,138$  с; 4 —  $t = 24,0$  с

При расчетах не наблюдалось существенного влияния используемых зависимостей для оценки коэффициентов тепло- и массообмена на протекание процесса. Результаты расчетов влияния критериальных формул [21, 22] на динамику изменения температур центра и поверхности одиночной

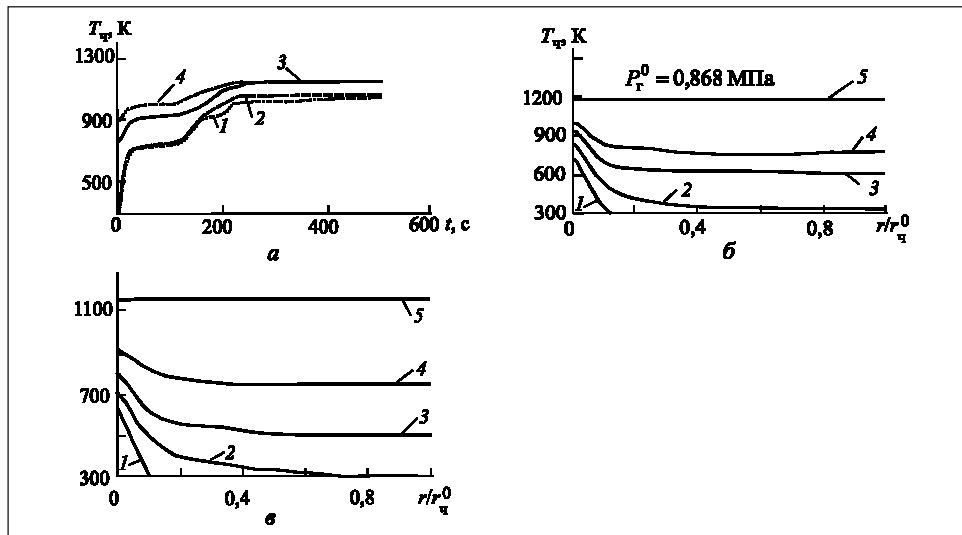


Рис. 3. Влияние принятых критериальных зависимостей для оценки коэффициентов тепло- и массообмена на изменение температур частицы при расчетах по неравновесной модели: а — динамика изменения температур поверхности и центра частицы угля марки ГСШ при  $P_r^0 = 0,868$  МПа: 1 — температура центра; 2 — температура поверхности [22]; 3 — температура центра; 4 — температура поверхности [21]; б — профили температур по радиусу частицы при расчете коэффициентов тепло- и массообмена по корреляциям [21]: 1 —  $t = 0,101$  с; 2 —  $t = 1,74$  с; 3 —  $t = 11,3$  с; 4 —  $t = 101,6$  с; 5 —  $t = 879,9$  с; в — то же при расчете коэффициентов тепло- и массообмена по корреляциям [22]: 1 —  $t = 0,1$  с; 2 —  $t = 1,3$  с; 3 —  $t = 20,0$  с; 4 —  $t = 101,0$  с; 5 —  $t = 561,9$  с

частицы угля марки ГСШ при  $P_r^0 = 0,868$  МПа свидетельствуют о достаточном совпадении соответствующих зависимостей (рис. 3, а) в случае термомоноконттактного пиролиза угольных топлив. Об этом свидетельствуют и кривые температур частицы, приведенные на рис. 3 б, в. Основные градиенты температур во время протекания процесса наблюдаются вблизи внешней поверхности частицы на стадиях первичного выделения влаги и летучих.

**Выводы.** Таким образом, на основе проведенного анализа разработан новый метод оценки скоростей фазовых переходов смол и углеводородов внутри пор высокозольных энергетических углей в условиях функционирования установок с ЦКС под давлением, позволяющий получать более полные численные результаты по сравнению с равновесной моделью, качественно согласующиеся с существующими представлениями о физико-химических закономерностях процессов термохимической переработки твердых топлив.

Для расчетов коэффициентов тепло- и массообмена между окружающей средой и поверхностью частицы в равной степени могут быть использованы критериальные формулы [21, 22], учитывающие влияние инертных частиц золы на протекание процесса.



The compared analysis of equilibrium and no equilibrium models of the phase transition (evaporation and condensation) is fulfilled for the pyrolysis products. An influence of convective heat – and-mass-transfer with inert ash particles and gas flow during pyrolysis single high ash coals are investigated under a pressure.

1. *Вольчин И. А., Корчевой Ю. П., Майстренко А. Ю. и др.* Сжигание твердого топлива в кипящем слое под давлением: Препр. / Научно-технический центр угольных энерготехнологий НАН и Минтопэнерго Украины. — Киев : 1997. — 87 с.
2. *Майстренко А. Ю., Дудник А. Н., Яцкевич С. В.* Технологии сжигания углей для парогазовых установок. — Киев : Общество «Знание» Украины, 1993. — 68 с.
3. *Вольчин И. А., Чернявский Н. В., Тальнова Г. Н. и др.* Получение энергетического и бытового газа путем термоконтактного пиролиза в контуре ЦКС: Препр. / Ин-т проблем энергосбережения НАНУ. — Киев : 1993. — 60 с.
4. *Химическая технология горючих ископаемых /* Под ред. Г. Н. Макарова, Г. Д. Харламповича. — М. : Химия, 1986. — 496 с.
5. *Solomon P. R., Serio M. A., Suiberg P. A.* Coal Pyrolysis: Kinetik rate and Mechanisms // *Progress in Energy and Combustion Science.* — 1992. — Vol. 18, No. 2. — P. 133—220.
6. *Каширский В. Г., Быков В. И., Цырюльниченко Н. М.* Кинетика процесса термического разложения топлива в условиях высокоскоростного нагрева // *Комплексная переработка Канско — Ачинских углей. Вопросы получения синтетических топлив: Сб. научн. тр.* — Красноярск: Изд. — во Кр. ГУ, 1983. С. 32—35.
7. *Adenasya B. A., Phan Hod Hun.* Mathematical modeling of devolatilization of coal particles in a convective environment // *Fuel.* — 1995. — Vol. 14, No. 6. — P. 896—904.
8. *Быков В. И., Вишневецкая Т. И., Цырюльниченко Н. М. и др.* Моделирование динамики газификации частиц твердого топлива // *Химическая промышленность.* — 1995. — № 1. — С. 58—60.
9. *Быков В. И., Вишневецкая Т. И., Цырюльниченко Н. М.* Диффузионно-кинетическая модель горения угольных частиц в газовом потоке // *ФГВ.* — 1997. — 33, № 4. — С. 58 — 60.
10. *Герасимов Г. А.* Моделирование процесса пиролиза угольных частиц // *ИФЖ.* — 1999. — 72, № 2. — С. 253 — 259.
11. *Пацков В. П., Анищенко А. А., Куличенко В. В. и др.* Математическое моделирование и расчет процессов термохимической переработки одиночных угольных частиц при повышенных давлениях // *Химическая промышленность.* — 1995. — № 4. — С. 253 — 259.
12. *Пацков В. П., Куличенко В. В., Пацкова Т. В.* Численное моделирование процессов термохимического превращения одиночных угольных частиц при повышенных давлениях // *Внутрикамерные процессы. Горение и газовая динамика дисперсных систем. Межд. школа — семинар: Сб. материалов* — СПб: БГТУ (ВОЕНМЕХ) им. Д. Ф. Устинова, 1995. — С. 152—154.
13. *Корчевой Ю. П., Майстренко А. Ю., Пацков В. П., Куличенко В. В.* Численное моделирование процессов термохимического превращения одиночных угольных частиц при повышенных давлениях // *ИФЖ.* — 1996. — 69, № 6. — С. 1000 — 1005.
14. *Дулиненко С. Г., Чернявский Н. В., Тальнова Г. Н. и др.* Кинетика и механизм газовой выделения при термоконтактном пиролизе газового угля в кипящем слое под давлением // *Химическая физика процессов горения и взрыва: Симпозиум по горению и взрыву.* — Черногловка: Ин-т структурной макрокинетики РАН, 1996. — Т.1, Ч.1 — С. 22 — 24.
15. *Гапонич Л. С., Гринь И. Г., Тальнова Г. Н. и др.* Динамика газовой выделения донецкого газового угля в реакторе термоконтактного пиролиза газификатора ЦКС // *Химическая промышленность.* — 1995. — № 4. — С. 9—13.
16. *Гапонич Л. С., Тальнова Г. Н., Чернявский Н. В.* Газовыделение при термоконтактном пиролизе в зависимости от давления и среды // *Экотехнологии и ресурсосбережение.* — 1998. — № 2. — С. 13 — 17.

17. Калинин Р. А., Левицкий А. А., Полак Л. С. и др. Расчетно—теоретическое исследование процесса пиролиза и гидропиролиза угля // Кинетика и катализ. — 1985. — 26, Вып 6. — С. 1336—1343.
18. Пацков В. П. Чисельний аналіз процесу термічного розпаду окремих часток високозольного кам'яного вугілля в умовах функціонування установок з циркулюючим киплячим шаром // Доповіді НАНУ. — 2001. — № 4. — С. 100—108.
19. Пацков В. П. Численный анализ процесса термического разложения одиночных частиц высокозольного каменного угля под давлением // Тепломассообмен ММФ-2000. Т. 4. — Тепломассообмен в химически реагирующих системах. — Минск: ГНУ «ИТМО им. А. В. Лыкова» НАНБ, 2000. — С. 57—63.
20. Корчевой Ю. П., Майстренко А. Ю., Топал А. И. Экологически чистые угольные технологии. — Киев: Наук. думка, 2004. — 188 с.
21. Расчеты аппаратов кипящего слоя: справочник / Под ред. И. П. Мухленова, Б. С. Сажина, В. Ф. Фролова. — Л.: Химия, 1986. — 352 с.
22. Пальченко Г. И., Васильев Г. Г., Долидович А. Ф. и др. Коэффициенты тепло- и массоотдачи активной частицы, свободно движущейся в псевдооживленном слое инертного дисперсного материала // Тепломассообмен ММФ — 92. Тепломассообмен в дисперсных системах. Т. 5. — Минск: ИТМО им. А. В. Лыкова АНБ, 1992. — С. 172—175.
23. Пацков В. П. Влияние явлений переноса и фазовых превращений на макрокинетику газожидкостных гетерогенно-каталитических процессов: Дис... канд. техн. наук. — Новосибирск, 1988. — 252 с.
24. Лыков А. В. Тепломассообмен: Справочник. — М.: Энергия, 1978. — 480 с.
25. Кириллов В. А. Реакторы с участием газа, жидкости и твердого катализатора. — Новосибирск: Изд. — во СО РАН, 1997. — 484 с.
26. Методы моделирования каталитических процессов на аналоговых и цифровых вычислительных машинах / Слинько М. Г., Бесков В. С., Скоморохов В. Б. и др.; Отв. ред. А. Ермакова. — Новосибирск: Наука. Сиб. отд., 1972. — 150 с.
27. Марчук Г. И. Методы вычислительной математики. — М.: Наука, 1980. — 536 с.
28. Рид Р., Праусниц Д., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. — Л.: Химия, 1991. — 596 с.
29. Кириллов В. А., Михайлова И. А., Фадеев С. А. Исследование критических явлений при протекании экзотермических реакций на частично смоченном пористом зерне катализатора // ФГВ. — 2002. — 38, № 2. — С. 22—32.
30. Малиновская О. А., Бесков В. С., Слинько М. Г. Моделирование каталитических процессов на пористых зернах. Новосибирск: Наука, Сиб. отд., 1975. — 265 с.
31. Майстренко О. Ю. Основні закономірності горіння та газифікації вугілля в різних модифікаціях киплячого шару: Автореф. дис ... д-ра техн. наук / Ін-т газу НАН України. — Київ, 1999. — 35 с.
32. Pulverised coal combustion and gasification: theory and applications for continuous flows processes / Ed. by L. D. Smoot and D. T. Pratt. — New York and London: Plenum Press, 1978. — 325 p.
33. Никольский Б. П., Григоров В. Н., Позин Б. Е. и др. Справочник инженера-химика. — М.: Химия, 1963. — 593 с.
34. Физическая химия. Теоретическое и практическое руководство: учеб. пособие для вузов / Под ред. акад. Б. П. Никольского. — Л.: Химия, 1987. — 880 с.
35. Павлов К. Ф., Романков П. Г., Носков А. А. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. — М.: Химия, 1981. — 580 с.
36. Бобошин М. В., Кричевцов Е. А., Абзамов В. М. и др. Теплофизические свойства топлив и шихтовых материалов черной металлургии. — М.: Металлургия, 1982. — 582 с.
37. Бесков С. Д. Технохимические расчеты. — М.: Высш. шк., 1966. — 520 с.

38. *Теплотехнический справочник* / Под ред. В. Н. Юренева и Э. П. Лебедева. — М. : Энергия, 1976. — 856 с.
39. *Метклаф М., Рид Дж.* Описание языка программирования Фортран-90. — М. : Мир, 1995. — 304 с.

Поступила 21.07. 06  
после доработки 31.01.07

*ПАЦКОВ Вадим Петрович, канд. техн. наук, ст. науч. сотр. Ин-та угольных энерготехнологий НАН Украины. В 1973 г. окончил Одесский политехнический ин-т (Национальный технический университет). Область научных исследований — математическое моделирование, расчет и оптимизация процессов термохимической переработки угля в различных модификациях кипящего слоя.*

*КРИЦКИЙ Андрей Владимирович, магистр энергетики, инженер 1-й категории Ин-та угольных энерготехнологий НАН Украины. В 2006 г. окончил Национальный технический университет Украины «КПИ». Область научных исследований — математическое моделирование, расчет и оптимизация процессов термохимической переработки угля в различных модификациях кипящего слоя.*