

К ВОПРОСУ О ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ПРЕДСТАВЛЕНИЯХ ПРОЦЕССОВ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ УГЛЕЙ

В роботі наведено підхід до розгляду фізичних процесів термічної деструкції вугілля, що направлені на переробку вугілля в рідке та газоподібне паливо.

TO A QUESTION ON TEORETICAL REPRESENTATIONS OF PROCESSES OF TERMODESTRUCTION COAL

Submit for consideration approach to analysis of physical processes of termodestruction coal for use in processing coal to liquid and gaseous fuel.

Основным химическим процессом переработки высокомолекулярных соединений, к которым относится в числе многих уголь, в другие продукты, является термическая деструкция.

Термическая деструкция углей – это процесс (реакция) разрушения первоначальной структуры макромолекул веществ углей с разрывом химических связей под влиянием нагревания с образованием новых продуктов, отличающихся от исходных по химическому строению, атомному составу и свойствам [1].

К термической деструкции относятся различные процессы переработки, и в частности: 1) коксование и полукоксование, протекающие при нагревании без доступа воздуха при температурах свыше 450-1000 °С, известные еще с 18-го века; 2) газификация угля, происходящая в реакторах особого типа при температурах 750-2000 °С и давлениях от 0,1 до 10 МПа в зависимости от технологических особенностей процесса, осуществляемая для производства синтетического газа; 3) гидрогенизация, необходимая для получения различных по составу углеводородов при температурах 380-450°С и давлении водорода 8-70 МПа, подаваемого в объем реактора. Газификация и гидрогенизация, несмотря на почти вековую историю, находятся на новом витке развития, т. к. запасы нефти в основных добывающих странах будут исчерпаны в нынешнем веке, в связи с чем перед наукой вновь стоит проблема переработки углей в синтетическое жидкое и газообразное топливо.

Из области химии высокомолекулярных соединений известно, что термодеструкция может сопровождаться разрывом главной цепи макромолекулы, или же отщеплением различных боковых заместителей.

Уголь обладает неоднородностью физико-химического состава, точная химическая формула его нам неизвестна, поэтому можно судить лишь о принципиальном механизме его термохимических превращений. Наиболее изучены законы химической кинетики, а по ним выведены основные химические формулы процессов термодеструкции [2-7].

Поскольку при деструкции углей одновременно протекает множество различных физических процессов, сопровождающихся химическими реакциями, представление их ввиду неоднозначности исходной формулы угля не всегда

возможно с высокой достоверностью. Законы химической кинетики изучают по динамике образования продуктов реакции различного химического состава, находящихся в разных агрегатных состояниях, что рассматривается на уровне брутто-реакций [2].

В работе [3] был применен подход к описанию химическими формулами ведения синтеза жидких топлив из угля. При этом автором органический синтез, применяемый в деструктивной гидрогенизации, был отнесен к практически необратимым (односторонним) и сложным реакциям 1-го порядка, каталитическим, сложным многофазным превращениям, изотермическим, политропическим, непрерывно действующим с прямотоком реагентов, многоступенчатым перемешиванием, ступенчатым теплообменом при гомогенных теплоагентах смешения. Это связано с тем, что гидрогенизация угольной пасты – многофазный процесс, протекающий при одновременном существовании нескольких фаз и всех агрегатных состояний вещества. Реакционные устройства моторных горючих приближаются к прямоточным, в которых все реагенты смешиваются перед поступлением в реакционную систему. Глубина переработки угля в жидкие продукты осуществляется при температуре 400-490 °С и давлении 8–70 МПа (в зависимости от типа угля) и дополнительной подаче водорода (8–10 % в расчете на массу угля) в присутствии катализатора.

Так как все синтезы жидких топлив имеют значительные величины тепловых эффектов, температурные режимы в них в большинстве случаев неравномерны, поэтому описания физики процесса из-за сложности связаны с основной задачей управления процессом – тепловом регулировании. Если химические реакции рассмотрены различными исследователями достаточно подробно, то физическая модель к настоящему времени отсутствует.

При рассмотрении простых газовых реакций гидрогенизации в вышеперечисленных условиях с катализатором допускаем, что температура во всех точках реакционной зоны постоянна, концентрации реагирующих веществ по поперечному сечению аппарата во всех сечениях одинаковы, а перемешивание продуктов вдоль потока отсутствует. Первым шагом в направлении создания физической теории деструкции могут стать предлагаемые авторами элементы теоретической модели переработки угля при изменении термодинамических параметров внутри реактора, вмещающего перерабатываемый уголь.

Пусть в реакторе с оболочкой определенной толщины содержится порошок угольного материала. Частицы угля непосредственно соприкасаются со стенками реактора. Средний размер частиц угля $r_y = 0,2$ мм, давление водорода составляет 100 кг/см^2 .

В результате нагрева извне стенок реактора происходит разогрев водорода и угольного порошка. За счет фильтрации водорода в угольный материал, температуры и давления осуществляется структурная перестройка угля, которая и определяет динамику процесса его глубокой переработки.

Задача сводится к следующему:

- необходимо рассчитать параметры печи, при которых обеспечивается нагрев водорода в реакторе до температуры $T_c \approx 500$ °С при давлении водорода $P_c \approx 100$ кг/см²;

- необходимо определить температурные режимы нагрева угольных частиц, которые учитывают процессы тепло-массообмена в реакторе и фазовые переходы в угольном материале.

Точный математический расчет данной задачи практически не может быть реализован, в связи со сложной конструкцией печи, реактора и неполными знаниями теплофизических характеристик материалов, используемых в экспериментальной установке, сложной кинетикой химических процессов в угле при его нагреве и оводороживании.

Поэтому, наиболее целесообразно использовать экспериментально-теоретический подход с использованием результатов экспериментальных исследований.

Исходя из вышеизложенного, произведены следующие упрощения:

- частицы угольного порошка будем считать сферическими;

- учитывая малую площадь контактов между частицами друг с другом и частиц со стенками реактора, а также большие конвективные потоки водорода внутри реактора, в первом приближении будем учитывать только теплообменные процессы между частичками угля и газом (водородом);

- считаем, что порошок угля, находящийся при нормальной температуре T_n , впрыскивается в реактор с температурой газа T_c .

Переходя к построению необходимой матмодели, имеем сферическое тело (шар) радиусом R и начальным распределением температуры $T(r, 0) = T_n = \text{const}$, которое в начальный момент времени помещается в газовую среду с постоянной температурой $T_c > T_n$. В результате конвективного теплообмена происходит нагрев шара, а значит и угольной частицы до температуры T_c , а в результате фильтрации водорода, давление которого равно P_c , и нагрева угольной частицы происходят физико-химические превращения, ответственные за процесс деструкции угля. При этом учитываются потери тепла с поверхности шара за счет радиационных эффектов.

Чтобы найти распределение температуры внутри шара и выход жидкой фазы в любой момент времени при условии равномерного его нагрева по поверхности, требуется решение системы дифференциальных уравнений.

Уравнение распространения тепла в шаре [8]

$$c\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \lambda(T) \frac{\partial T}{\partial r} \right) + Q(T, P), \quad 0 \leq r \leq R, \quad (1)$$

где c – теплоемкость угольной частицы; ρ - плотность; λ - коэффициент теплопроводности, который в общем случае является функцией температуры $T(r)$; $Q(T, P)$ – тепловой источник, обусловленный протеканием процесса деструкции угля.

Уравнение фильтрации водорода в угольную частицу:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho(P) \cdot m(P)) = \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \cdot \rho(P) R(P) \frac{\partial P}{\partial r} \right), \quad 0 \leq r \leq R, \quad (2)$$

где $\rho(P)$ - плотность флюида (водорода) как функция давления; $m(P)$ - пористость угольной частицы как функция давления; $R(P)$ - коэффициент фильтрации, который часто представляют в виде линейной функции давления: $R(P) = R_0 + R_1 P$ (R_0, R_1 - постоянные величины).

Для задач фильтрации газа в первом приближении можно использовать изотермическое уравнение состояния $\frac{P}{\rho} = \text{const}$. Подставив это выражение в уравнение (2), и, считая, что пористость является постоянной величиной, получаем уравнение фильтрации в виде:

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \frac{1}{m_0} \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 R(P) \cdot P \frac{\partial P}{\partial r} \right), \quad 0 \leq r \leq R. \quad (3)$$

Таким образом, задача сводится к решению уравнений (1), (3) при таких краевых условиях:

$T(r, 0) = T_n$ - начальное распределение температуры в шаре;

$$\frac{dT}{dr}(0, t) = 0, \quad T(0, t) \neq \infty \quad - \quad (4)$$

условия симметрии распределения температуры и ее ограниченность в центре шара;

$$\lambda \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_R = -\alpha(T(R) - T_c) - \varepsilon_y \sigma T^4(R) + \varepsilon_z \sigma T_c^4 \quad - \quad (5)$$

закон сохранения плотности теплового потока на поверхности частицы, обусловленный конвективным и радиационным теплообменом; $\varepsilon_y, \varepsilon_z$ - степень черноты угольной частицы и газа соответственно; σ - постоянная Стефана-Больцмана;

$$P(r, 0) = 0, \quad 0 \leq r < R \quad - \quad (6)$$

начальное распределение давления водорода в угольной частице;

$$P(R, t) = P_c \quad - \quad (7)$$

давление водорода на поверхности частицы.

Системы уравнений (1)-(7) достаточны для решения поставленной задачи в наиболее общем виде. К сожалению, система уравнений является нелинейной, поэтому может быть решена только численными методами. Другая проблема, на наш взгляд более трудная, связана с отсутствием сведений о кинетике протекания химических реакций в объеме угольной частицы при фильтрации водорода. Причем нет ни теоретических, ни экспериментальных подходов для определения функции $Q(T, P)$. Известно только то, что тепловой источник $Q(T, P)$ по мощности намного меньше теплоприхода за счет теплообмена частицы с газовой средой. Поэтому в первом приближении можно положить $Q(T, P) = 0$. Кроме этого воспользуемся методом теплового баланса, проинтегрировав уравнение (1) по координате от 0 до R :

$$c\rho \frac{\partial}{\partial t} \int_0^R r^2 T(r) dr = R^2 \lambda(T(R)) \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=R} . \quad (8)$$

Воспользовавшись граничным условием (5), получаем

$$c\rho \frac{\partial}{\partial t} \int_0^R r^2 T(r) dr = R^2 \left[\alpha(T_c - T(R)) - \varepsilon_y \sigma T^4(R) + \varepsilon_z \sigma T_c^4 \right] . \quad (9)$$

С целью дальнейшего упрощения задачи сделаем оценку характерного времени прогрева частицы t_n . Для этого примем, что теплоемкость и теплопроводность угля соответственно равны

$$c_p = 1,18 \frac{\text{Дж}}{\text{г} \cdot \text{К}}, \quad \lambda = 0,29 \frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot \text{К}},$$

а плотность $\rho = 1,3 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$ [9].

Используя эти данные, получаем следующее значение коэффициента температуропроводности

$$\chi = \frac{\lambda}{\rho c} = 1,89 \cdot 10^{-3} \frac{\text{см}^2}{\text{с}}.$$

Принимая радиус частицы равным 0,02 см, получаем оценку времени ее прогрева

$$t_n \approx \frac{(0,02 \text{ см})^2}{1,89 \cdot 10^{-3} \frac{\text{см}^2}{\text{с}}} = 0,21 \text{ с}.$$

Учитывая, что время нахождения частиц угля в реакторе в процессе деструкции значительно больше t_n , можно приближенно считать, что распределение температуры по радиусу частицы имеет «П»-образную форму, то есть температура частицы в любой момент времени практически не зависит от координаты r . другими словами $T(r, t) \approx T(t)$.

В этом случае уравнение (3) значительно упрощается:

$$c\rho \frac{R^3}{3} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = R^2 \left[\alpha(T_c - T) - \varepsilon_y \sigma T^4 + \varepsilon_c \sigma T_c^4 \right], \quad (10)$$

где T – средняя температура частицы.

Решение (10) будем искать для следующих крайних условий:

- а) $\sigma(\varepsilon_c T_c^4 - \varepsilon_y T^4) \gg \alpha(T_c - T)$
- б) $\alpha(T_c - T) \gg \sigma(\varepsilon_c T_c^4 - \varepsilon_y T^4)$.

Справедливость выполнения условия а) или б) проверяется в каждом конкретном случае.

В случае а) уравнение (10) имеет вид:

$$c\rho \frac{R}{3} \cdot \frac{\partial T}{dt} = \sigma(\varepsilon_c T_c^4 - \varepsilon_y T^4). \quad (11)$$

Введем следующие обозначения:

$$a = c\rho \frac{R}{3\sigma}, \quad b = \varepsilon_c^{1/4} T_c, \quad x = \varepsilon_y^{1/4} T.$$

В этом случае уравнение (11) сводится к такому виду:

$$\frac{a}{\varepsilon_y^{1/4}} \cdot \frac{dx}{b^4 - x^4} = dr, \quad (12)$$

$$\tau = \frac{c\rho R}{12\sigma \varepsilon_y^{1/4} \varepsilon_c^{3/4} T_c^3} \left[\ln \frac{(\varepsilon_c^{1/4} T_c + \varepsilon_y^{1/4} T) \cdot (\varepsilon_c^{1/4} T_c - \varepsilon_y^{1/4} T_n)}{(\varepsilon_c^{1/4} T_c - \varepsilon_y^{1/4} T) \cdot (\varepsilon_c^{1/4} T_c + \varepsilon_y^{1/4} T_n)} + \operatorname{arctg} \frac{\varepsilon_y^{1/4} T}{\varepsilon_c^{1/4} T_c} - \operatorname{arctg} \frac{\varepsilon_y^{1/4} T_n}{\varepsilon_c^{1/4} T_c} \right]. \quad (12)$$

Из (12) следует, что $\tau = 0$ при $T = T_n$. Это следует из начальных условий и является подтверждением правильности полученного решения.

В случае б) уравнение (10) приобретает вид

$$\frac{c\rho R}{3\alpha} \cdot \frac{dT}{T_c - T} = d\tau. \quad (13)$$

Решение (13)

$$t = \frac{c\rho R}{3\alpha} \cdot \ln \frac{T_c - T_n}{T_c - T}. \quad (14)$$

Из решений (12) и (13) видно, что при $T \rightarrow T_c$ время разогрева частички стремится к бесконечности. Это означает, что за счет конвективного и радиационного теплообмена нельзя разогреть частичку до температуры среды, так как плотности потоков энергии на поверхности стремятся к нулю. Поэтому на практике решается задача нагрева угольного материала до температуры, которая отличается от T_c на заданную величину (в процентном отношении).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глущенко И.М. Теоретические основы технологии твердых горючих ископаемых: Учебн. пособие для вузов. – К.: Вища школа, 1980. – 256 с.
2. Розенталь Д.А. Теоретические основы получения искусственного жидкого топлива – Л.: ЛТИ, конспект лекций, 1982. – 50 с.
3. Орочко Д.И. Теоретические основы ведения синтезов жидких топлив. – М. –Л.: ГНТИ нефтяной и газотопливной литературы, 1951. – 459 с.
4. Гагарин С.Г., Юлин М.К., Сливинская И.И., Яшина Т.Н. Математическое моделирование кинетики гидрогенизационного ожижения бурых углей в изотермических условиях / Теория и технология получения жидких газообразных и твердых синтетических топлив и сырьевая база для их производства // Тр. ИГИ. – М.: ИОТТ, 1981. – С. 13-17.
5. Гюльмалиев А.М., Абакумова Л.Г., Гладун Т.Г., Головин Г.С. Кинетические модели процессов термической и гидрогенизационной переработки угля // ХТТ. – 1996. - № 2. – С. 73-79.
6. Малолетнев А.С., Кричко А.А., Гаркуша А.А. Получение синтетического жидкого топлива гидрогенизацией углей. – М.: Недра, 1992. – 129 с.
7. Химические вещества из угля. Пер. с нем. / Под ред. И.В. Калечица. – М.: Химия, 1980. – 616 с.
8. Лыков А.В. Теплообмен. Справочник. – М.: Энергия, 1972. – 500 с.
9. Справочник горного инженера / Под общ. ред. В.К. Бучнева. – М.: Гос. научн.-техн. изд-во лит-ры по горному делу, 1960. – 790 с.