

Е. А. ШАПАТИНА, В. В. КАЛЮЖНЫЙ
и член-корреспондент АН СССР З. Ф. ЧУХАНОВ

СКОРОСТЬ ПРОЦЕССА ВЫДЕЛЕНИЯ ЛЕТУЧИХ ВЕЩЕСТВ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ ОРГАНИЧЕСКОЙ МАССЫ ТОПЛИВА

Практически почти все методы топливоиспользования в той или иной степени связаны с процессами прогрева топливной массы и термическим разложением ее органической части. Бертинирование, полукоксование, среднетемпературная переработка и коксование твердых топлив целиком определяются протеканием этих процессов. Скорость термического разложения органической массы топлива изучена весьма слабо. Работа З. Ф. Чуханова ⁽¹⁾, посвященная этому вопросу, не дала абсолютных количественных данных по скорости процесса.

В этой работе был теоретически проанализирован вопрос о возможности разделения (во времени и пространстве) процессов прогрева и физико-химического разложения топлива и доказана теоретическая возможность и техническая целесообразность этого разделения. Разделение процессов прогрева и разложения позволяет совершенно по-новому организовать процесс полукоксования твердых топлив. В работах В. М. Третьякова ⁽²⁾ и О. А. Цухановой ⁽³⁾ были получены результаты, качественно подтверждающие выводы экспериментальных и теоретических исследований З. Ф. Чуханова.

Для практического осуществления „двухступенчатого высокоскоростного“ метода полукоксования, базирующегося на разделении процессов прогрева частиц и разложения топливной массы, необходимо количественное исследование скорости процессов прогрева и термического разложения.

Данная работа была посвящена исследованию скорости второго процесса, с развитием которого связано выделение летучих веществ из твердого топлива.

Опыты по изучению скорости выделения летучих веществ проводились следующим образом. Навеска в 1 г угольной пыли размером 147—225 μ или 150—200 μ сбрасывалась в электропечь, через которую пропусклся слабый ток азота. Во время падения угольные частицы нагревались примерно за 0,5 сек. до достижения реакционной температуры и попадали в маленькую воронку из латунной фольги, в которой и выдерживались заданное время реагирования; температура угля при этом контролировалась термопарой. После этого воронка быстро опрокидывалась и уголь падал в „водяной душ“, в результате чего реагирование угля полностью прекращалось.

Количество летучих, выделившихся за данное время при данной температуре нагрева, определялось по разности в содержании летучих в исходном и „замороженном“ топливе. В наиболее кратковременных опытах уголь не попадал в воронку, а примерно через 0,7—0,8 сек.

с момента сброса навески в печь попадал непосредственно в водяной душ, где и „замораживался“.

Для этих кратковременных опытов проводились специальные контрольные опыты, в которых при этих же условиях определялась температура угля в воронке. Изучалась скорость выделения летучих из черемховского угля и двух различных проб подмосковных углей.

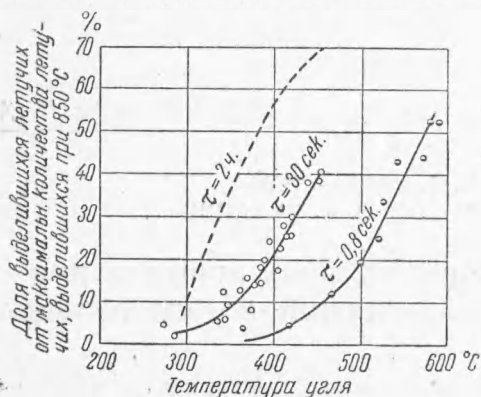


Рис. 1. Черемховский уголь

($\tau = 2$ часа) соответствует предельному количеству летучих, выделяющихся при данной температуре из черемховского угля.

На рис. 2 представлены экспериментальные данные по исследованию скорости выделения летучих из подмосковного угля, резко отличающегося по содержанию кислорода от черемховского угля. Здесь приведены результаты по одной пробе подмосковного угля. Результаты по второй пробе, так же как и по различным фракциям частиц угля, мало отличаются от представленных на рис. 2.

Характерной особенностью подмосковного угля является резкое отличие скорости выделения летучих в первые доли секунды от скорости в последующие моменты времени. Указанная особенность наглядно иллюстрируется** на рис. 3, где показано выделение летучих из черемховского и подмосковного углей во времени.

Есть основания полагать, что кислородсодержащие соединения угля слабо связаны с его органической массой и при нагреве легко отрываются в виде H_2O , CO_2 и частично CO . Скорость этого „высокоскоростного бертинирования“ очень велика и, как показали наши опыты, в десятки и даже сотни раз

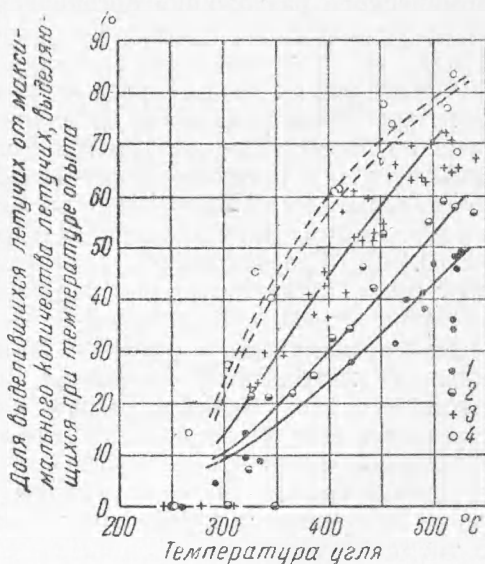


Рис. 2. Подмосковный уголь. Сплошные кривые — по ур-нию (5), пунктирные — эмпирические. Время прогрева и выдержки при постоянной температуре: 1 — 0,8 сек., 2 — 6 сек., 3 — 30 сек., 4 — 300 сек.

* Включая время прогрева $\sim 0,5$ сек.

** На оси ординат рис. 1 и 3 отложена доля выделившихся летучих от количества летучих, выделяющихся при 850° , определяемых стандартным методом.

превышает скорость основного процесса термического разложения угля, протекающего с выделением ценных продуктов. Это наглядно видно на рис. 2, где, например, при 500° за 0,8 сек. выделяются 40% всех летучих, которые могут выделиться при данной температуре.

Наряду с высокоскоростным бертинированием протекает более медленный процесс полукоксования с выделением смол, газообразных углеводородов и частично CO , H_2 и CO_2 .

Скорость этого процесса можно записать следующим уравнением:

$$-\frac{dx}{d\tau} = f(x) = kx \quad (1)$$

$$\text{при } \tau = 0 \quad x = x_0, \quad (2)$$

где x_0 — исходное количество фактически реагирующей по данной реакции массы; k — константа скорости* разложения.

Так как

$$k = k_0 \cdot e^{-q/RT}, \quad (3)$$

где q — энергия активации*, а T — температура (в $^\circ\text{K}$) разложения, то, интегрируя (1) с учетом (2), получаем:

$$x = x_0 \cdot \exp(-\tau k_0 e^{-q/RT}). \quad (4)$$

Из анализа экспериментальных данных по подмосковному углю может быть получено следующее расчетное уравнение для степени разложения топлива,

подставляя в $\xi = \frac{x_0 - x}{x_0} = 1 - x/x_0$ значение x/x_0 из уравнения (4):

$$\xi = 1 - \exp\left[-\tau k_0 \cdot \exp\left(-\frac{5300}{RT}\right)\right]. \quad (5)$$

Сплошные кривые, соответствующие определенному значению τ , нанесены на рис. 2 по уравнению (5). Как видно из рис. 2, расчетные кривые, несмотря на некоторый вполне понятный разброс экспериментальных то-

чек, удовлетворительно описывают экспериментальные данные.

Процесс, описываемый уравнением (5), называемый нами основным процессом полукоксования — термического разложения, заканчивается практически в течение 3—4 мин.

* При наличии группы реакций k и q являются осредненными для этих реакций „константой“ и энергией активации.

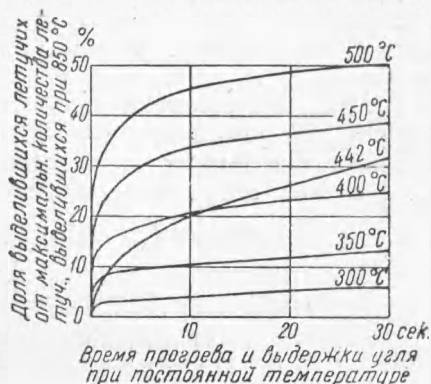


Рис. 3. 1—5 — подмосковный уголь, 6 — черемховский уголь

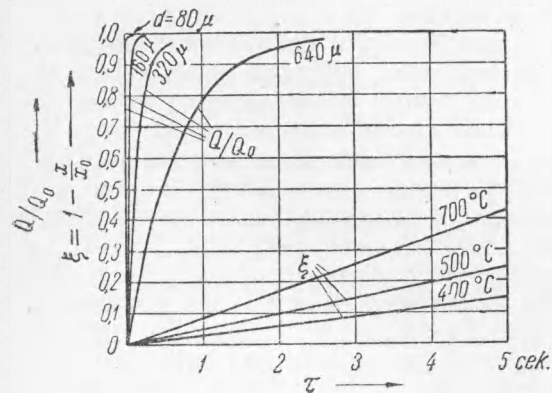


Рис. 4. Кривые прогрева топливных частиц ($Q/Q_a = f(\tau)$) и выделения ценных продуктов полукоксования ($\xi = f_1(\tau)$)

После этого протекает * весьма медленный процесс „довыгазовывания“; этот процесс для подмосковного угля связан с выделением примерно 15—20% летучих веществ, выделяющихся при данной температуре.

Для высокоскоростного полукоксования, протекающего с разделением процессов прогрева и выделения ценной части летучих, важно знать ξ , чтобы иметь минимум потерь ценных летучих при прогреве угля.

На рис. 4 приведено изменение ξ во времени для разных температур ** (по уравнению (5)) и показан прогрев частиц угля. Рис. 4 наглядно показывает осуществимость разделения процессов прогрева и выделения летучих веществ.

Поступило
23 III 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ З. Ф. Чуханов, ДАН, 72, № 4 (1950). ² В. М. Третьяков, Изв. ВТИ, № 6 (1948). ³ О. А. Чуханова и Н. С. Мирингоф, Изв. АН СССР, ОТН, № 8 (1949).

* Конечно, и наряду с высокоскоростным бертинированием и основным процессом термического разложения.

** Кривая для 700° опытами не проверена.