Доклады Академии наук СССР
1955. Том 101, № 1

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. П. КАШУРИЧЕВ и член-корреспондент АН СССР З. Ф. ЧУХАНОВ

ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ НАГРЕВАНИЯ ТОПЛИВНЫХ ЧАСТИЦ НА ПРОЦЕСС ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ИХ

Процесс термического разложения твердых топлив имеет большое практическое значение. Так называемая простейшая энерготехнологическая схема использования твердых топлив ([1], [2]) по существу целиком базируется на термической переработке топлива перед его сжиганием. Важнейшими задачами при изучении процесса термического разложения топлива являются изучение механизма этого сложного процесса и разработка методов управления как выходами, так и качеством получаемых продуктов. Советскими учеными ([3–5]) проведена большая работа по исследованию процесса термического разложения и установлено, что интенсивность нагревания топливных частиц оказывает значительное качественное влияние на этот процесс.

В данной работе мы кратко рассмотрим влияние скорости нагревания топливных частиц на протекание процесса термического разложения твердого топлива.

Процесс термического разложения топлива всегда включает два неразрывно связанных процесса, различных по своей природе. Только до практически заметного начала физико-химического и химического разложения и изменения топлива ему предшествует чисто физический прогрев топливной массы за счет постороннего источника тепла.

Рассмотрим на упрощенном примере взаимосвязь явлений прогрева и «разложения» органической части топлива. Распределение температуры по сферической топливной частице и интенсивность ее нагрева, как известно, могут быть определены из дифференциального уравнения:

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial \tau} = a\left(\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial \vartheta}{\partial r}\right), \qquad (1)$$

где ϑ — температурный напор, r — радиус, a — температуропроводность частицы, τ — время. При соответствующих начальных и краевых условиях решение уравнения (1) относительно Q/Q_a — доли тепла*, полученного частицей к моменту τ, может быть записано в виде

$$\frac{Q}{Q_a} = \psi(\mathrm{Fo}\cdot\mathrm{Bi});\ \mathrm{Fo} = \frac{\tau\lambda_T}{c_T\gamma_T R^2};\ \mathrm{Bi} = \frac{\alpha R}{\lambda_T}; \qquad (2)$$

где λ_T — теплопроводность, c_T — теплоемкость, γ_T — вес 1 м³ в кг, R — радиус частицы; α — коэффициент теплоотдачи от газа к поверхности частицы.

Продолжительность нагревания частицы до заданного Q/Q_a определится из выражения:

$$\tau_{Q/Q_a} \approx \mathrm{FoBi}c_T\gamma_T\frac{R}{\alpha} \approx Ac_T\gamma_T\frac{R}{\alpha}. \qquad (3)$$

* От максимального количества тепла Q_a при полном нагреве частицы.

Для решения уравнения (3) значение A может быть найдено из графика рис. 1. Анализ решения уравнения (1) показывает, что с увеличением значения $N = 1/\mathrm{Bi} = \lambda/\alpha R$ величина A стремится к предельному значению

$$A_{\text{пр}} \approx -0{,}768 \lg (1 - Q/Q_a). \qquad (4)$$

Уравнение (4) отвечает условиям «высокоскоростного прогрева» топливной частицы ([5]), при котором практически отсутствует градиент температуры по частице, т. е. частица прогревается равномерно.

Из рис. 1 следует, что уже при $N \geqslant 5$ интенсивность нагревания практически не зависит от N, а следовательно, не зависит от теплопроводности частицы. При $N < 5$ частица прогревается неравномерно, и чем меньше N, тем больше разность температур у поверхности частицы и в центре ее. Нетрудно показать из уравнения (1), что интенсифицировать в значительной степени равномерный прогрев частиц топлива до заданной температуры можно только путем применения мелких частиц топлива.

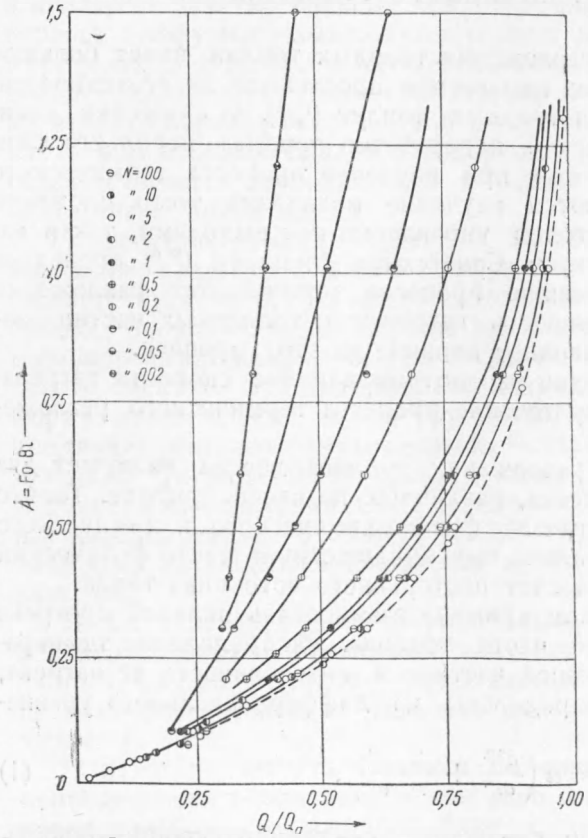


Рис. 1. Зависимость значения $A \approx \mathrm{Fo} \cdot \mathrm{Bi}$ от степени прогрева Q/Q_a частицы при различных $N = 1/\mathrm{Bi} = \lambda/\alpha R$. Пунктир — предельная кривая по уравнению $A_{\text{пр}} = -0{,}768 \lg (1 - Q/Q_a)$

Для анализа взаимосвязи нагревания и разложения топлива представим кинетическое уравнение химической реакции термического разложения его в следующем упрощенном виде:

$$-\frac{dx}{d\tau} = k_0 e^{-q/RT} x, \qquad (5)$$

где x — наличное количество разлагающегося вещества; q — энергия активации реакции разложения; T — температура процесса разложения в °К; R — газовая постоянная; k_0 — предэкспоненциальный множитель. Предположим, что имеет место «высокоскоростное» нагревание топлива. Проводим нагревание топлива с постоянной скоростью a по уравнению

$$T = T_0 + a\tau; \qquad (6)$$

тогда

$$-\frac{dx}{d\tau} = k_0 e^{-q/R\,(T_0 + a\tau)} x. \qquad (7)$$

Результаты решения уравнения (7) методом конечных разностей представлены на рис. 2. Кривые на рис. 2 наглядно показывают

влияние скорости нагревания a и величины энергии активации q (температурного коэффициента) на степень разложения топлива за период нагревания его до заданной температуры. При малых скоростях нагревания уже при низких температурах полностью завершается процесс разложения по данной реакции, в то время как при высоких скоростях даже при нагреве до 500° С по этой реакции успевает разложиться только небольшая доля органической части топлива (см. сплошные линии).

Таким образом, из рис. 2 следует, что при наличии одной химической реакции снижение скорости нагревания сдвигает завершение (до заданной

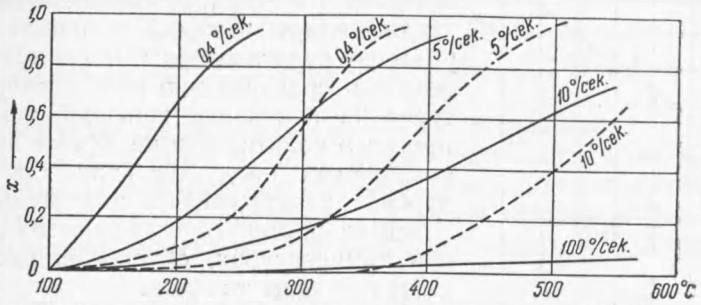


Рис. 2. Зависимость степени разложения x топливной массы от температуры при различных скоростях нагревания и значениях энергии активации $x_0 = 1{,}0$. Сплошные кривые: $dx/d\tau = 2{,}0\, e^{-5300/RT}x$; пунктирные кривые: $dx/d\tau = 64 = e^{-10600/RT}x$

степени) процесса разложения в сторону меньших температур. При разложении топлива по двум параллельным реакциям, имеющим различную энергию активации, как качественная (по составу получаемых продуктов), так и количественная (по абсолютной степени разложения) картина процесса значительно усложняется. При одной и той же скорости нагревания соотношение между выходами продуктов той и другой реакции будет изменяться при переходе от одной температуры процесса к другой. Изменение скорости нагревания будет приводить к значительным изменениям соотношения выходов продуктов разложения обеих реакций.

Процесс термического разложения топлива является весьма сложным и, несомненно, включает ряд первичных и вторичных, параллельных и последовательных реакций, имеющих различные энергии активации и значения предэкспоненциальных множителей. При разложении топлива выход продуктов разложения в процессе нагревания будет иметь более сложный характер, чем показано на рис. 2. Наличие реакций с различными энергиями активации и значениями k_0 приводит к тому, что даже при относительно малых скоростях нагревания выделение продуктов разложения не заканчивается за время нагрева до сравнительно низких температур (~350—400 °С), как это имеет место при одной реакции.

Вследствие наличия многих реакций в процессе термического разложения топлива по мере повышения температуры его все новые и новые, главным образом, вторичные последовательные реакции будут протекать с практически заметной скоростью и с образованием новых газообразных и частично парообразных продуктов за счет разложения твердых и «высококипящих» жидких продуктов первичного разложения.

Как показывают экспериментальные исследования термического разложения углей при скорости нагревания их 2,0—2,5°/мин (см. рис. 3), за период нагревания топлива (нестационарный период) успевает выделиться основная масса газа, при этом доля газа, выделяющегося в нестационарный период, тем больше, чем выше конечная температура процесса разложения. При равномерном прогреве топлива, увеличивая скорость

нагревания его, можно заставить большую часть топлива разлагаться в условиях повышенной температуры и этим самым изменять и интенсивность процесса и качество получаемых продуктов.

Как ясно из теоретического анализа и как подтверждает опыт, изменение скорости нагревания топлива в пределах относительно малых ее значений (ниже 30—60°/мин) практически слабо сказывается на изменении качества и количества образующихся при разложении топлива продуктов. Это положение объясняется тем, что при указанных скоростях нагревания основная масса органической части топлива разлагается в нестационарный период процесса.

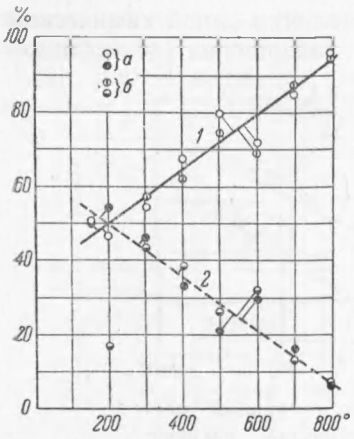


Рис. 3. Доля газа, выделившегося за нестационарный (*1*) и стационарный (*2*) периоды процесса, в процентах от полного количества газа в зависимости от температуры процесса термического разложения углей при скорости нагревания их 2,0—2,5°/мин. *а* — подмосковный уголь, *б* — богословский уголь

Благодаря этому в условиях быстрого удаления парогазообразных продуктов разложения и сравнительно низких скоростей нагревания изменение конечной температуры процесса практически не влияет на качество получаемых продуктов, так как основной процесс разложения в значительной мере успевает протекать в период нагревания и при температурах, обусловленных химическим составом топлива.

В случае длительного пребывания продуктов реакция в зоне высоких температур и особенно при прохождении их через зону с более высокой температурой, чем та, при которой они были получены, картина резко меняется. Последнее всегда имеет место при применении крупнокускового топлива или при внешнем обогреве его в сравнительно толстом слое. В этом случае паро-газообразные продукты основного процесса термического разложения могут претерпевать (за исключением так называемого «высокоскоростного» пиролиза З. Ф. Чуханова) почти не регулируемое весьма сильное изменение. Таким образом, при относительно малых скоростях нагревания процесс не поддается сколько-нибудь заметному управлению и регулированию.

Положение резко изменяется при применении высоких скоростей нагревания, исчисляемых тысячами и десятками тысяч градусов в минуту. В этом случае за нестационарный период процесса выделяется лишь незначительная доля ценных летучих веществ ([6]), а основная масса их выделяется в изотермических условиях при конечной заданной температуре.

Изменение температуры и времени разложения в изотермических условиях позволяет регулировать ход реакций разложения и полимеризации, имеющих различные скорости и энергии активации.

Изучение химического строения и структуры различных твердых топлив, а также исследование кинетики и физико-химического механизма различных групп реакций термического разложения топлива позволят управлять процессом в желаемом направлении и получать ценные газо- и парообразные продукты, необходимые для народного хозяйства.

Поступило
9 VII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] З. Ф. Чуханов, Изв. АН СССР, ОТН, № 8 (1954). [2] З. Ф. Чуханов, За экономию топлива, 4, № 4 (1950). [3] З. Ф. Чуханов, ДАН, 72, № 4 (1950). [4] З. Ф. Чуханов, А. М. Николаев, ДАН, 78, № 2 (1951). [5] З. Ф. Чуханов, Вестн. АН СССР, № 9 (1949). [6] Е. А. Шапатина, В. В. Калюжный, З. Ф. Чуханов, ДАН, 72, № 5 (1950).