



Волков Э.П., Герасимов Г.Я.

**МОДЕЛИРОВАНИЕ  
ЭНЕРГОТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ  
ПРОЦЕССОВ**

Москва  
2021

УДК 536.7; 662.7; 66-6  
ББК 24.53  
В67

Волков Э.П., Герасимов Г.Я. **Моделирование энерготехнологических процес-  
сов.** – М., РАН, 2021. – 226 с., 98 илл.

# СОДЕРЖАНИЕ

|  |     |
|--|-----|
| <b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....  | 5   |
| <b>ПРЕДИСЛОВИЕ</b> .....   | 7   |
| <b>Глава I. ЭНЕРГОТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ УСТАНОВКИ</b> .....                            | 9   |
| 1.1. Классификация энерготехнологических установок .....                         | 9   |
| 1.2. Парогазовые установки с внутрицикловой газификацией угля .....              | 11  |
| 1.3. Установки с пиролизом низкосортных твердых топлив .....                     | 14  |
| 1.4. Концепция экологически чистой угольной ТЭС .....                            | 18  |
| 1.5. Концепция IGCC .....  | 20  |
| 1.6. Подземная газификация твердого топлива .....                                | 21  |
| <b>Глава II. СТРУКТУРА ОРГАНИЧЕСКОЙ МАССЫ ТОПЛИВА И ЕЕ ТЕРМОДЕСТРУКЦИЯ</b> ..... | 30  |
| 2.1. Стадии метаморфизма угля .....  | 31  |
| 2.2. Классификация типов керогена .....  | 36  |
| 2.3. Строение органической массы угля .....                                      | 42  |
| 2.4. Структурные модели керогена сланцев .....                                   | 47  |
| 2.5. Разрушение макромолекулы угля при нагреве .....                             | 54  |
| 2.6. Термическое разложение керогена сланцев .....                               | 57  |
| 2.7. Вторичные химические реакции .....  | 60  |
| 2.8. Разложение сланцевого масла .....   | 65  |
| 2.9. Газификация твердого топлива .....  | 68  |
| <b>Глава III. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПОДХОД К МОДЕЛИРОВАНИЮ</b> .....                 | 80  |
| 3.1. Уравнения химической термодинамики .....                                    | 80  |
| 3.2. Программный комплекс «ТЕТРАН» .....   | 84  |
| 3.3. Термодинамический анализ системы топливо-окислитель .....                   | 86  |
| 3.4. Термодинамический расчет основных узлов установки УТТ .....                 | 93  |
| <b>Глава IV. КИНЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА</b> .....                              | 103 |
| 4.1. Простейшие кинетические модели пиролиза .....                               | 104 |
| 4.2. Модель функциональных групп .....   | 110 |
| 4.3. Диффузионно-кинетическая модель .....                                       | 124 |
| 4.4. Газификация коксового остатка .....   | 132 |
| 4.5. Пиролиз крупных угольных частиц .....                                       | 137 |
| 4.6. Модель газификации углеродной частицы .....                                 | 143 |

|  |     |
|--|-----|
| <b>Глава V. ГИДРОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ СРЕДЫ</b> .....                   | 159 |
| 5.1. Движущийся слой .....   | 160 |
| 5.2. Кипящий слой .....  | 167 |
| 5.3. Спутный поток .....   | 182 |
| 5.4. Турбулентный газодисперсный поток .....                           | 188 |
| <b>Глава VI. МОДЕЛЬ РЕАКТОРА-ПИРОЛИЗЕРА<br/>БАРАБАННОГО ТИПА</b> ..... | 208 |
| 6.1. Движение сыпучего материала в реакторе .....                      | 209 |
| 6.2. Теплообмен между частицами топлива и теплоносителя .....          | 211 |
| 6.3. Термическое разложение керогена и выход сланцевого масла .....    | 213 |
| 6.4. Результаты численного моделирования .....                         | 217 |

## ВВЕДЕНИЕ

Использование твердого топлива в мировом энергетическом балансе требует разработки различных методов его применения, основной целью которых является минимизация воздействия на окружающую среду при одновременном увеличении эффективности его использования. Важное место среди таких подходов занимает энерготехнологическая переработка твердого топлива, которая позволяет использовать для работы на твердом топливе современные высокоэкономичные энергетические установки, разработанные для экологически чистых топлив (ГТУ и ПГУ).

Под энерготехнологической переработкой твердого топлива понимается его химическая и термохимическая обработка с целью получения высококачественных топлив: твердого, жидкого и газообразного. Методы такой переработки классифицируются по характеру среды, в которой топливо подвергается деструкции (разложению): нейтральная или восстановительная среда (пиролиз топлива), окислительная среда (газификация топлива) и среда водорода (гидрогенизация). По тепловым условиям, при которых протекает процесс деструкции, его можно классифицировать как низкотемпературный процесс (температуры до 400 °С), среднетемпературный процесс (400–700 °С) и высокотемпературный процесс (900 °С и выше).

К энерготехнологическим установкам относятся комплексы взаимосвязанных энергетических и технологических аппаратов, состоящие из энергоблока, блока термической переработки топлива, а также устройств разделения и очистки получаемых продуктов термической переработки. В таких установках наряду с чисто энергетическими процессами (полное сжигание топлива и преобразование тепла в работу) осуществляются также технологические процессы (пиролиз и газификация топлива). В качестве сырья для энерготехнологической переработки наиболее целесообразны твердые топлива с большим выходом летучих (бурые угли и сланцы).

Термическая переработка твердого топлива в технологических аппаратах (пиролизерах и газификаторах) представляет собой совокупность сложных физико-химических процессов. Наиболее действенным подходом к решению проблем, возникающих при исследовании этих процессов, является разработка прямых методов их численного моделирования. Практика показывает, что в тех случаях, когда используются хорошо апробированные математические модели и вычислительные алгоритмы, дополнительная информация, получаемая с помощью численного моделирования, не уступает по надежности экспериментальным данным и превосходит последние по своей исчерпывающей наглядности и полноте.

В книге изложены современные методы математического моделирования высокотемпературного преобразования твердого топлива в энерготехнологических установках, основанные на термодинамическом, кинетическом и гидродинамическом подходах к описанию исследуемых процессов. Проана-

лизированы достоинства и недостатки этих подходов, приведены примеры их применения. Большое внимание уделено построению кинетической модели процесса применительно к пиролизу и газификации угольных и сланцевых частиц. Рассмотрены основные гидродинамические модели среды, используемые при моделировании реальных установок (фиксированный слой, кипящий слой, спутный поток, турбулентное течение химически реагирующей газодисперсной смеси). Приведены результаты экспериментальных и теоретических исследований по пиролизу низкокалорийных твердых топлив на установках с твердым теплоносителем (УТТ), проведенных сотрудниками ЭНИНа им. Г. М. Кржижановского, которые легли в основу математической модели реактора-пиролизера барабанного типа.

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Человечество уже давно научилось использовать твердое топливо для получения тепла и электроэнергии. Эффективность процессов преобразования энергии при разных способах использования твердого топлива различна. Это могут быть как процессы горения топлива, так и его изменения химическим путем с помощью растворителей или водорода, а также процессы его термического разложения с присутствием кислорода или воздуха (газификация) или без доступа кислорода (процессы пиролиза). В последнем случае возможно, кроме получения электроэнергии, производить альтернативную искусственную нефть (сланцевое или угольное масло) и высококалорийный газ.

Проблемы использования альтернативных источников для получения искусственной нефти, способных восполнить истощающиеся запасы натуральной, давно уже занимают умы ученых и специалистов. В последние годы, благодаря развитию инновационных технологий по высокоскоростному бурению вертикальных и горизонтальных скважин и использованию технологии гидроразрыва, удалось задействовать глубоко расположенные низкоконцентрированные запасы сланцевого газа и сланцевой нефти для их вовлечения в промышленное использование. Еще более крупные запасы нефтяного сырья сосредоточены в керогене сланца, потенциальные ресурсы которого позволяют производить общее количество альтернативной нефти (сланцевого масла) на порядок больше, чем потенциальные запасы обычной нефти. Технология получения сланцевого масла общеизвестна и базируется на различных методах нагрева дробленого сланца с помощью внешнего источника тепла без доступа кислорода (процесс пиролиза). В зависимости от типа теплоносителя (газовый или твердый) возможно осуществить процесс пиролиза сланца различного фракционного состава с различной термодинамической и экономической эффективностью преобразования твердого керогена в жидкие и газообразные продукты.

Для расчета процессов преобразования и затем расчета необходимого оборудования нужно знать и уметь определять различные свойства и параметры исходных и получаемых веществ с учетом закономерностей проходящих процессов. Такие знания составляют основу для расчетов практических величин, используемых при проектировании и изготовлении реального оборудования и энерготехнологических установок.

При исследовании физико-химических процессов в рабочих средах в различных технических устройствах широко используются методы их математического моделирования.

Анализ различных работ по моделированию процессов горения и пиролиза твердого топлива показывает, что эти работы можно разделить на три группы. К первой группе относятся работы, основанные на использовании законов термодинамики. Данный подход позволяет оценить принципиаль-

ную схему организации процесса, но не может учесть и отразить многие конструктивные и режимные параметры реальных установок.

Вторая группа работ основана на широко развитых кинетических моделях, замкнутых одномерными гидродинамическими уравнениями движения среды. Основным преимуществом данного подхода является использование простых численных схем и большого числа элементарных химических реакций. Однако привлечение этих моделей для расчета энерготехнологических установок затруднено невозможностью учета турбулентного характера течения и его пространственной структуры в реакторе-пиролизере энерготехнологической установки.

К третьей группе работ относятся работы, посвященные анализу турбулентных газодисперсных течений в двух-трехмерной постановке с использованием упрощенных кинетических схем, моделирующих химические реакции в системе. Данный подход позволяет получить пространственное распределение основных характеристик течения в реакторе (поля концентраций основных компонентов, скоростные и температурные профили и т.д.) и проследить поведение дисперсной фазы.

Нами использованы все три подхода к моделированию высокотемпературного преобразования твердого топлива в энерготехнологических установках и приведены основные модели химических реакторов, используемые при построении гидродинамической модели среды.

Надеемся, что разработанные нами математические модели, методы их использования и результаты помогут специалистам, занимающимся исследованиями и расчетами энерготехнологических установок, составить более полную картину работ в этой важной и актуальной в настоящее время области науки, а также ознакомиться с новыми инструментами научных исследований.

Предложения и замечания по изложенному материалу, которые авторы воспримут с благодарностью, следует направлять по адресу: г. Москва, Издательский дом «НАУКА».

Авторы

# Глава I

## ЭНЕРГОТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ УСТАНОВКИ

### 1.1. Классификация энерготехнологических установок

В основе энерготехнологического преобразования твердого топлива лежит его использование в качестве источника получения тепловой и электрической энергии, а также сырья для химической промышленности при одновременном предотвращении загрязнения окружающей среды вредными выбросами. В энерготехнологических установках после предварительной термохимической переработки топлива производится очистка газообразных продуктов переработки от соединений серы до их попадания в топку парогенератора, что предотвращает их выброс в атмосферу. Использование режимов проведения процесса с недостатком окислителя приводит к резкому снижению образования оксидов азота.

В [1] предложена следующая классификация энерготехнологических установок (ЭТУ):

- по составу основного оборудования – паротурбинные ЭТУ, создаваемые на базе паротурбинных энергоблоков; парогазовые ЭТУ с комбинированным использованием паровых и газовых турбин; газотурбинные ЭТУ, использующие только газовые турбины;

- по назначению – конденсационные ЭТУ, в которых конечными видами продукции являются электроэнергия и заданные химические продукты; теплофикационные ЭТУ, отдающие соответствующим потребителям электрическую и тепловую энергию на базе комбинированной выработки, а также химические продукты;

- по характеристике основного процесса термической подготовки топлива – ЭТУ с предварительной газификацией топлива, в которых при частичном сжигании органическая часть топлива практически полностью превращается в газ с незначительным содержанием углеводородов; ЭТУ с предварительным пиролизом топлива, в которых при отсутствии кислорода за счет нагрева от различных теплоносителей происходит разложение органической массы топлива с образованием газообразных и жидких продуктов, содержащих значительное количество углеводородов, в том числе и ароматических;

- по виду теплоносителя – ЭТУ с внешним обогревом топлива (через разделительную стенку); ЭТУ с газовым теплоносителем, греющим агентом в которых являются дымовые газы, вырабатываемые в специальной технологической топке; ЭТУ с твердым теплоносителем, в которых нагрев топлива осуществляется путем его смешения с горячим коксом, получен-

ным в процессе термического разложения топлива, или с золой топлива; ЭТУ с комбинированным теплоносителем, в которых применяется ступенчатый нагрев газовым и твердым теплоносителем.

Классификация ЭТУ может проводиться также по способу проведения процесса в технологическом аппарате установки [2]:

- установки с движущимся (фиксированным) слоем, в которых поток газа фильтруется через плотный слой топлива (технологии BGL, BHEL, Lurgi и другие);
- установки с кипящим слоем, в которых частицы топлива взвешены в восходящем газовом потоке (технологии BHEL, HTW, IDGCC, KRW, Mitsui Babcock ABGC и другие);
- установки со спутным потоком (технологии BBP, Hitachi, MHI, PRENFLO, SCGP, Shell, E-gas и Texaco);
- установки с вращающимся барабанным реактором (технологии Galoter, TOSCO и Tasiuk).

Типичные рабочие параметры ЭТУ с газификацией твердого топлива для технологий Shell, Texaco, British Gas Lurgi (BGL) и Kellogg-Rust-Westinghouse (KRW), наиболее широко используемых в мировой практике, приведены в табл. 1.1 [3]. Около 20% действующих установок предназначены для производства электроэнергии. На остальных одновременно с выработкой электроэнергии синтезируются различные химические вещества (аммиак, метанол, окси-соединения и синтез-газ). Разрабатываемые в последнее время технологии газификации твердого топлива направлены в основном на интегрированное производство электроэнергии и водорода [4, 5].

Для энерготехнологической переработки наиболее целесообразны твердые топлива с большим выходом летучих веществ. В России к таким топливам, прежде всего, относятся бурые угли Канско-Ачинского бассейна с их огромными запасами и возможностью открытой разработки и сланцы. Прямое сжигание Канско-Ачинских бурых углей в мощных энергоблоках сопряжено с большими трудностями, связанными с необходимостью создания соответствующей конструкции парогенератора и обеспечения его надежной работы. Зола Канско-Ачинских углей, имея высокую температуру плавления, при неблагоприятных температурных условиях откладывается на поверхностях нагрева, нарушая тем самым нормальную работу парогенератора. Высокая влажность и атмосферная нестойкость углей Канско-Ачинского бассейна делают их практически нетранспортабельным топливом, хотя стоимость его добычи очень небольшая. Поэтому одним из основных направлений использования таких топлив является их комплексная энерготехнологическая переработка на месте добычи с получением горючего газа и полукокса, пригодных для сжигания в энергетических установках и широкого использования в химической и металлургической промышленности [1].

Большие проблемы возникают и при прямом сжигании сланцев. Содержание золы в горючих сланцах достигает 60% и более. Поэтому энер-

гетическое оборудование для их прямого сжигания оказывается весьма громоздким, а природоохранные мероприятия сталкиваются с большими трудностями. Энерготехнологическая переработка сланцев, особенно по схеме пиролиза с твердым теплоносителем в реакторе-пиролизере барабанного типа (технология Galoter [6]), позволяет радикально решить эти проблемы с большим экономическим эффектом.

Сланцы в отличие от углей характеризуются высоким отношением Н/С, что позволяет получать при их термической переработке смеси жидких углеводородов топливного назначения. При этом не требуется введения в их состав значительных количеств водорода. Кроме того, в продуктах термолитиза содержатся кислородсодержащие соединения, которые могут повышать антидетонационные свойства топлив [7]. Дизельная фракция сланцевой смолы пригодна для использования в качестве газотурбинного топлива, а остальная часть – в качестве котельного топлива. Неконденсирующийся полукоксовый газ имеет теплоту сгорания от 25 до 48 МДж/нм<sup>3</sup> (определяется качеством сланца) и пригоден в качестве газотурбинного либо котельного топлива.

В процессах термической переработки твердого топлива для его нагрева наиболее целесообразным считается применение твердого теплоносителя, в качестве которого используется кокс или зола топлива. Применение газового теплоносителя оказывается менее эффективным из-за больших затрат на улавливание и очистку газообразных продуктов переработки. В ряде случаев предварительный подогрев топлива (до температур порядка 250–300 °С) проводится за счет газового теплоносителя, а для дальнейшего повышения температуры используется твердый теплоноситель.

## **1.2. Парогазовые установки с внутрицикловой газификацией угля**

Газификация угля с последующей очисткой полученного газа от вредных примесей до концентраций, имеющих место в природном газе, позволяет использовать для работы на угле современные высокоэкономичные энергетические установки, разработанные для чистых топлив. К таким установкам относятся парогазовые и газотурбинные установки (ПГУ и ГТУ) [8], а также топливные элементы [9]. Включение в тепловую схему ТЭС оборудования для газификации угля существенно усложняет схему и условия эксплуатации станции, превращая ее в химико-энергетическое предприятие [10]. Тем не менее концепция ПГУ с внутрицикловой газификацией угля успешно продемонстрирована в 1984 г. на энергоблоке мощностью 100 МВт электростанции Cool Water (США) и в 1987 г. на энергоблоке мощностью 160 МВт электростанции Plaquemine (США). Мощность современных ПГУ, использующих внутрицикловую газификацию угля, достигает 500 МВт

[11]. С 2005 г. на электростанции Piensa (Испания) работает интегрированный газификационный комплекс на основе технологии Техасо, обеспечивающий топливом энергоблок мощностью порядка 800 МВт и одновременно производящий водород, серу и концентрат металлов [2].

Принципиальная схема парогазовой установки с внутрицикловой газификацией угля изображена на рис. 1.1 [12]. Установка состоит из двух частей: газификационной и энергетической. Газификационная часть включает в себя систему топливоприготовления, систему газификации угля, систему охлаждения генераторного газа и систему очистки. Энергетическая часть состоит из одной или нескольких газовых турбин, котлов-утилизаторов, установленных за каждой газовой турбиной, и одной паровой турбины. Энергетическая часть может эксплуатироваться без газификационной части с использованием в качестве топлива природного газа или жидкого топлива.

Система топливоприготовления перерабатывает уголь до определенной фракции от 50 мм до 90 мкм в зависимости от технологии газификации. Подготовленный уголь поступает в газификатор, куда подаются окислитель (воздух или кислород) и водяной пар. В газификаторе уголь подвергается термической обработке при высокой температуре, обеспечиваемой за счет сжигания части угля. В процессе термической обработки уголь газифицируется – углерод, водород и сера угля, а также водяной пар превращаются в генераторный газ, состоящий в основном из монооксида углерода, водорода, метана и сероводорода. Сырой генераторный газ содержит значительное количество пыли и поэтому непригоден для сжигания в камере сгорания газовой турбины. Этому препятствует также наличие в газе сероводорода. Пыль и сероводород удаляются в системе очистки генераторного газа, причем сероводород может быть переработан в товарную серу или серную кислоту. Конечным продуктом системы очистки генераторного газа является бессеренный горючий газ с содержанием пыли, допускающим его сжигание в камере сгорания газовой турбины.

После газовой турбины продукты сгорания направляются в котел-утилизатор, где охлаждаются, вырабатывая пар для паровой турбины. Для глубокого охлаждения продуктов сгорания в современных бинарных парогазовых установках используются, как правило, два и более паровых контуров различного давления.

Из большого количества способов газификации в настоящее время интенсивно развиваются три: газификация преимущественно кускового угля в плотном слое (горновой способ), газификация мелкодробленого топлива в кипящем слое и газификация угольной пыли в потоке [2]. Процесс газификации в плотном слое происходит при противотоке угля и газов, т.е. физическая теплота генераторного газа частично используется для нагрева слоя угля. Температура газов к выходу из газификатора снижается, так что в генераторном газе остаются неразложившиеся конденсирующиеся углеводороды, смолы и масла. Газификатор горнового типа требует угля опреде-

ленной крупности (5–50 мм), который не должен спекаться, чтобы обеспечить газопроницаемость слоя.

При газификации в кипящем слое в качестве оживающего агента используется окислитель. Процесс осуществляется при температуре ниже точки размягчения золы, т.е. зола из кипящего слоя удаляется в твердом виде. Значительный унос угольной мелочи из кипящего слоя определяет необходимость наличия системы улавливания и возврата уноса в слой. Реакционная способность топлива и спекаемость золы являются принципиальными для газификаторов с кипящим слоем. Они влияют на расход окислителя, преобразование углерода, рециркуляцию уноса и производительность. При умеренной рабочей температуре высокую степень газификации легче всего получить при использовании высокорекреционных углей.

Газификация угольной пыли в спутном потоке окислителя не предъявляет особых требований к качеству угля. В качестве окислителя чаще используется кислород, который обеспечивает необходимую при коротком времени пребывания частиц угля в аппарате температуру процесса и высокую теплоту сгорания генераторного газа. Особенно эффективен этот способ газификации для углей с высокой температурой плавления золы.

Как уже отмечалось выше, газификация, особенно если она производится на кислородном дутье, и очистные системы существенно усложняют тепловую электростанцию и вносят в нее элементы химических производств. Связанные с этим тепловые и термодинамические потери снижают КПД преобразования энергии топлива в электроэнергию. Вследствие этого удельная стоимость построенных в настоящее время за рубежом мощных парогазовых установок с внутрицикловой газификацией угля топлива достаточно высока (1800–2000 \$/кВт), а их КПД не превышает 40–44%. В новых проработках, учитывающих опыт проектирования и освоения первых ПГУ при реальном в ближайшем будущем оборудовании, показана возможность снижения удельной стоимости до 1100 \$/кВт и повышения КПД до 50–55% при таких же, как на природном газе, экологических показателях [2, 13].

В России в рамках федеральной научно-технической программы «Экологически чистая энергетика» выполнен проект опытно-промышленной парогазовой установки с использованием технологии газификации угля на кислородном дутье в пылегазовом потоке [12]. Топливом для отечественной ПГУ является Березовский уголь с предельными влажностью 38%, зольностью 7% и теплотой сгорания 14,3 МДж/кг на рабочую массу, содержание серы в угле – 0,2%. Газифицируется угольная пыль с влажностью 10%. Выход топливного газа из угольной пыли составляет 1,79 нм<sup>3</sup>/кг, его теплота сгорания 9,05 МДж/нм<sup>3</sup>. Топливный газ содержит следующие компоненты (об.%): CO = 50,4, H<sub>2</sub> = 18,18, CO<sub>2</sub> = 7,91, H<sub>2</sub>O = 19,54, N<sub>2</sub> = 3,87, H<sub>2</sub>S = 0,013. Процесс газификации осуществляется в кислородной среде под давлением 3 МПа при температуре порядка 1680 °С в режиме жидкого шлакоудаления.

### 1.3. Установки с пиролизом низкосортных твердых топлив

Под пиролизом твердого топлива понимается термическое разрушение структуры его органической массы в отсутствие окислителей или других добавок с выходом жидких и газообразных продуктов термодеструкции и образованием коксового остатка. При этом сланцы представляют особый интерес из-за большей, по сравнению с углями, степени превращения органической массы в смолу и газ (до 90% против 35–40% у углей).

Разведанные запасы сланцев в мире составляют величину порядка  $1,3 \cdot 10^{13}$  тонн [14], что дает потенциальную возможность для производства  $2,2 \cdot 10^{13}$  баррелей жидкого топлива. Однако лишь 25% от этих запасов доступны в настоящее время переработке с использованием существующих технологий [15]. Горючие сланцы характеризуются высоким содержанием минеральных компонентов, которые тесно связаны с органическим веществом (керогеном). Поэтому прямое сжигание сланцев в котлах парогенераторов сталкивается с рядом технических трудностей. С другой стороны, энерготехнологическая переработка сланцев позволяет использовать их для производства электроэнергии и жидкого топлива [16, 17].

В настоящее время существует ряд технологий по термической переработке сланцев [18]. Тем не менее лишь некоторые из них нашли коммерческое применение. Технология Petrosix (Бразилия) использует вертикальный цилиндрический реактор-пиролизер с внутренним диаметром 11 м, способный перерабатывать 6200 тонн сланца и производить 3870 баррелей сланцевого масла и  $1,4 \times 10^5$   $\text{м}^3$  газа в день [19]. Комбинированный реактор технологии Funshun (Китай) с пиролизом исходного топлива и газификацией коксового остатка перерабатывает 100–200 тонн сланца в день с выходом сланцевого масла 65% от анализа по Фишеру [20]. Продукты пиролиза сланца в технологии Kiviter (Эстония) производительностью по сланцу 1000 тонн в день используются для коммунальных нужд [21].

В технологии Alberta Taciuk (Австралия) производительность реактора-пиролизера составляет 6000 тонн сланца в день с выходом сланцевого масла 82% от анализа по Фишеру [22]. Переработка горючих сланцев осуществляется в горизонтальном реакторе, разделенном внутренними перегородками на зоны подогрева, сжигания, дожигания полукокса и охлаждения. Горючий сланец, нагретый до температуры 250 °С, подается в реактор (длина 62,5 м, диаметр 8,2 м, вес 2500 т), где при температуре 500 °С осуществляется его термическое разложение. В качестве теплоносителя используется горячая зола из зоны дожигания полукокса. Реактор работает при атмосферном давлении. Данная установка, сооруженная в Австралии, не была запущена в эксплуатацию.

Разработанная в Энергетическом институте им. Г.М. Кржижановского (ЭНИИ) технология Galoter по пиролизу низкокалорийных твердых топлив

на установках с твердым теплоносителем (УТТ) позволяет получать высококалорийное жидкое топливо и горючий полукоксовый газ [23]. Технология реализована на пяти установках УТТ-3000 в Эстонии для переработки на каждой установке 1 млн т/год прибалтийских сланцев, из которых получается 120–130 тыс. т жидкого топлива (сланцевых масел различных фракций) с теплотой сгорания порядка 38 МДж/кг и 35–38 млн. нм<sup>3</sup> горючего газа калорийностью около 48 МДж/нм<sup>3</sup>. Сланцевое масло успешно применяется в качестве топлива в энергетических котлах, а также как сырье для производства масляного антисептика, дорожных битумов и других строительных материалов. Дизельная фракция может использоваться как топливо в газотурбинных установках. На установках данного типа могут утилизироваться отслужившие автомобильные шины, а также органические отходы, что существенно повышает эффективность технологии.

Данная технология является наиболее эффективной из всех разработанных в мировой практике технологий получения искусственного топлива. Себестоимость получаемого масла может достигать 10–15\$ за баррель, что делает установки типа УТТ конкурентоспособными с труднодоступными нефтяными скважинами и, таким образом, открывает перспективу преодоления глобальной топливной проблемы – сокращения рентабельных запасов нефти в мире.

Схема агрегата УТТ-3000, работающего по методу термической переработки сланца с твердым теплоносителем, приведена на рис. 1.2. Дробленый сланец крупностью 0–15 мм подается в аэрофонтанную сушилку 1, в которой производится его предварительный нагрев и подсушка дымовыми газами, поступающими из котла-утилизатора 10 с температурой 600 °С. Смесь дымовых газов и подсушенного сланца направляется в циклон 2 для их разделения. Затем сланец шнеком подается в смеситель 3, где он смешивается с горячим теплоносителем, поступающим из циклона 8. Отсюда смесь топлива и теплоносителя поступает во вращающийся реактор термического разложения 4, где выдерживается в течение 10–20 минут. В результате термического разложения сланца получается парогазовая смесь, которая после прохождения пылеуловителя 5 отводится в отделение конденсации и улавливания 12. Твердый остаток (полукокс) из пылеуловителя 5 подается в технологическую топку 6, где сжигается с целью нагрева теплоносителя. Воздух для технологической топки отбирается из воздухоподогревателя 11, в котором он нагревается золой, отводимой из циклона 9. Получающаяся в аэрофонтанной топке 6 зола и газообразные продукты разделяются в циклоне 8. Твердый теплоноситель из циклона 8 возвращается в смеситель 3, а газообразные продукты через циклон 9 направляются на дожигание в котел-утилизатор 10. Избыточное количество золы также направляется в циклон 9 через делитель потока 7. После циклона 9 зола направляется в зольный воздухоподогреватель 11, а затем поступает в золоотвал.

Котел-утилизатор вырабатывает 20 т/ч пара с давлением 3,9 МПа и температурой 440 °С, который используется в паровой турбине для выработки электроэнергии. В результате термической переработки 1 т сланца с теплотой сгорания 8,4 МДж/кг из парогазовой смеси можно получить 90 кг жидкого малозольного и малосернистого топлива с теплотой сгорания 37 МДж/кг, 40 кг жидкого газотурбинного топлива с теплотой сгорания 39 МДж/кг, 46,2 кг горючего газа с теплотой сгорания 42,3 МДж/кг и 7,9 кг газового бензина с теплотой сгорания 41,2 МДж/кг.

Опыт эксплуатации энерготехнологических установок по переработке сланцев методом полукоксования исходного топлива твердым теплоносителем (метод УТТ) позволил предложить новый способ сжигания низкосортных твердых топлив [24]. Сущность способа заключается в предварительной термической обработке исходного твердого топлива в предтопке с циркулирующим кипящим слоем с последующим сжиганием газообразных продуктов термической обработки в топке котельного агрегата. Основными узлами предтопка являются реактор-пиролизер, в котором происходит смешение топлива с твердым теплоносителем (золой) и выделение летучих продуктов термодеструкции его органической массы, и аэрофонтанная топка, в которой происходит дожигание твердых продуктов пиролиза и нагрев циркулирующего в предтопке теплоносителя с последующим использованием его физического тепла в реакторе-пиролизере.

Предлагаемый способ сжигания позволяет не только с высокой эффективностью перерабатывать широкий спектр низкосортных твердых топлив, но и существенно улучшить экологические показатели процесса. Последнее достигается за счет снижения выбросов твердых частиц (значительная часть зольной массы исходного топлива выводится из системы до котельного агрегата), уменьшения выбросов оксидов серы благодаря эффективному связыванию их во взвешенном состоянии в аэрофонтанной топке зольной массой или специальными минеральными добавками, а также за счет снижения выбросов оксидов азота путем реализации в аэрофонтанной топке низкотемпературного режима дожигания.

Схема предтопка с циркулирующим кипящим слоем приведена на рис. 1.3. Подсушенный до влажности 10–12% сланец крупностью 0–15 мм из бункера 1 шнековым питателем 2 подается во вращающийся реактор пиролиза 3, где разогревается без доступа воздуха золой-теплоносителем до температуры 430–500 °С в зависимости от качества топлива. В результате нагрева из сланца выделяются летучие и влага, образующие парогазовую смесь, которая по газопроводу 4 отводится из реактора в горелочное устройство 5 парогенератора 17. Оставшийся после термообработки топлива коксозольный остаток из реактора шнековым питателем 6 подается в аэрофонтанную топку 7.

В аэрофонтанной топке вследствие ее специфической конструкции с расширением в верхней части скорость потока меняется от 30–35 м/с на входе

до 4–5 м/с на выходе. В этих условиях остатки органической массы топлива в мелких фракциях сгорают за один проход объема аэрофонтанной топки, а крупные фракции циркулируют в топочном объеме до полного выгорания углерода и измельчения их частиц, пока поток газа не вынесет эти частицы из топки. Продукты сгорания из аэрофонтанной топки отводятся в циклоны 10 и 11, где они очищаются от золы, а затем по газоходу 12 сбрасываются в топку парового котла для утилизации их тепла. Температура продуктов сгорания на выходе из аэрофонтанной топки поддерживается на уровне 760–780 °С за счет выбора температуры и расхода воздуха, подаваемого воздуходувкой 8. Данный уровень температур определен из условия недопущения значительного разложения карбонатов топлива и распада образовавшихся сульфатов.

Зола, уловленная циклоном 10 (более крупные фракции), служит теплоносителем. Она поступает по золопроводу 13 в реактор пиролиза, на входе в который предусмотрен полочный смеситель, обеспечивающий предварительное смешение топлива с теплоносителем. Зола, уловленная циклоном 11 по золопроводу 14, отводится в теплообменник 16 и после охлаждения выводится из цикла. Теплообменник 16 может охлаждаться либо питательной водой, либо воздухом. Воздух на горение в аэрофонтанную топку подается воздуходувкой 8, развивающей избыточное давление, достаточное для поддержания массы материала, находящегося в топке, во взвешенном состоянии и преодоления аэродинамического сопротивления тракта продуктов сгорания. После воздуходувки предусмотрен подогреватель воздуха 9, который служит для стабилизации температурного режима в аэрофонтанной топке и реакторе пиролиза при снижении нагрузки котла.

Основным преимуществом данной технологической схемы является то, что в топке парогенератора сжигается не сланец, а парогазовая смесь, образующаяся при термической обработке сланца в предтопке. При этом устойчивое горение в топке обеспечивается при любом качестве исходного топлива без использования подсветки высокорреакционным топливом. Поскольку основная масса минеральной части топлива (80–85%) выводится из цикла в предтопке и в топку парогенератора не поступает, запыленность продуктов сгорания в топке оказывается в 5–6 раз меньше обычной. Это способствует повышению надежности работы парогенератора. В такой ситуации существенно облегчается решение вопросов окончательной очистки дымовых газов от золы перед их выбросом в атмосферу.

Предложенная технология сжигания топлива характеризуется низким выходом оксидов азота (150–200 мг/м<sup>3</sup>), так как в реакторе пиролиза при нагреве топлива без доступа кислорода азотсодержащие соединения топлива разлагаются с образованием молекулярного азота. Соответственно в топке парогенератора образование топливных оксидов азота практически не происходит. Этому способствует также то, что в составе парогазовой смеси имеется ряд восстановителей оксидов азота (СО, углеводороды). Кроме

того, продукты сгорания аэрофонтанной топки, которые вводятся в корень факела, оказывают тормозящее воздействие на генерирование оксидов азота аналогично рециркуляции дымовых газов, распространенной на газомазутных котлах в качестве средства подавления образования  $\text{NO}_x$ .

При содержании в сланцах большого количества щелочных металлов, особенно кальция, в предтопке происходит связывание серы топлива в сульфат и сульфит кальция, которые выводятся с основной массой золы. Это подтверждено экспериментально на пилотной установке, реализующей рассмотренный способ сжигания с использованием Эстонских и Кашпирских сланцев, где связывание сернистого ангидрида составило 95–98%.

### 1.4. Концепция экологически чистой угольной ТЭС

Перспективы развития теплоэнергетики России в ближайшие десятилетия связаны с сохранением, а в более отдаленной перспективе снижением доли твердого топлива в энергобалансе страны. Уголь остается основным топливом для юга Сибири и будет транспортироваться на Урал [25].

Интерес к развитию угольных энергоблоков связан с относительной низкой стоимостью твердого топлива по сравнению с другими видами топлива (см. табл. 1.2). С другой стороны, одним из основных факторов, сдерживающих широкое вовлечение низкокачественных углей в топливный баланс электростанций, является отсутствие надежных и эффективных технологий и оборудования, обеспечивающих резкое снижение негативного воздействия ТЭС на окружающую среду. По данным на конец 80-х годов, тепловые электростанции бывшего СССР выбрасывали ежегодно в атмосферу около 6 млн тонн золы (35% выбросов от всех промышленных предприятий), более 8 млн тонн диоксида серы (44%) и примерно 2 млн тонн оксидов азота, что составляло более 1/4 всех вредных выбросов [26].

В последнем десятилетии за счет спада производства электроэнергии в России воздействие тепловых электростанций на окружающую среду значительно уменьшилось. Тем не менее экологическая ситуация в зоне действия ТЭС продолжает оставаться неблагоприятной. Достаточно отметить, что средняя по отрасли степень очистки дымовых газов от золы заметно меньше, чем за рубежом. Очистка дымовых газов от оксидов азота и серы вообще отсутствует, практически нет непрерывного контроля над выбросами. Из общей массы образующихся золошлаковых отходов используется около 5%. Для реализации природоохранных мер выделяется недостаточно средств, а многие ТЭС вообще ими не располагают [25].

Ликвидация последствий воздействия вредных веществ, выбрасываемых энергетическими объектами в атмосферу, на здоровье людей, окружающую природу и материалы связана с большими затратами как отдельных людей, так и общества в целом. Количественная оценка этих затрат связана с определенными трудностями, так как часто бывает трудно устано-

вить, какие именно факторы и в какой мере влияют на общую ситуацию в зоне действия данного энергетического объекта. По данным, приведенным в [27], одни только оксиданты (оксиды азота и серы и продукты их окисления) причиняют ущерб растительности США на 100–125 млн \$/год. Другие оценки для общего ущерба, причиняемого растительности загрязнителями атмосферного воздуха, приводят значения от 200 до 500 млн \$/год. Агентство США по охране окружающей среды (USEPA) оценивало ущерб, причиняемый растительности, в 325 млн\$/год и продукции животноводства – в 175 млн \$/год. За пределами денежной оценки остаются такие факторы, как дискомфорт при заболеваниях, ущерб произведениям искусства, известный эстетический ущерб и т.д.

Основной тенденцией мировой и отечественной теплоэнергетики при решении проблемы снижения экологического ущерба, наносимого энергетическими объектами окружающей среде, является очистка отходящих газов от вредных веществ. Как правило, затраты на очистку достаточно велики, поэтому в реальных условиях приходится идти на известный компромисс между конечными целями данного производства и наносимым при этом экологическим ущербом. В табл. 1.3 и 1.4 приведены капитальные и эксплуатационные затраты на очистку отходящих газов тепловых электростанций от диоксида серы для различных систем обессеривания [28]. Системы обессеривания разделены на сухие и мокрые, дающие продукты и дающие отходы. В отдельную группу выделен сравнительно новый радиационно-химический метод одновременной очистки отходящих газов от оксидов азота и серы – Electron Beam Dry Scrubbing (EBDS) процесс. Как видно из таблиц, стоимостные характеристики различных систем меняются в достаточно широких пределах. Особенно это относится к сухим системам обессеривания (Dry scrubbers), для которых капитальные и эксплуатационные затраты могут отличаться в два-три раза. Следует отметить, что в EBDS-процессе очистка газа от  $\text{NO}_x$  производится одновременно с очисткой от  $\text{SO}_2$  без дополнительных затрат. Другие системы обессеривания должны работать в комбинации с системой очистки газа от  $\text{NO}_x$ . Капитальные затраты на строительство такой установки с использованием метода селективного каталитического восстановления  $\text{NO}_x$  составляют величину порядка 80–100 \$/кВт установленной мощности электростанции.

Альтернативой природоохранным мероприятиям, связанным с очисткой дымовых газов угольных ТЭС от вредных примесей, является энерготехнологическая переработка твердого топлива, которая, как уже отмечалось выше, позволяет использовать для работы на низкосортном твердом топливе современные высокоэкономичные энергетические установки, разработанные для экологически чистых топлив (парогазовые установки, газотурбинные установки и топливные элементы). В частности, применение внутрицикловой газификации позволит поднять КПД угольных станций с 40 до 50–55% [11].

В целях улучшения экологической обстановки в районах действия тепловых электростанций в нашей стране была принята государственная научно-техническая программа «Экологически чистая энергетика», которая содержала два проекта парогазовых установок с газификацией угля [12]. Американская программа «Экологически чистые угольные технологии» ставит целью достижение КПД производства электроэнергии 57–60%, концентрации оксидов азота в дымовых газах 30–100 мг/м<sup>3</sup>, концентрации оксидов серы 75–150 мг/м<sup>3</sup> и снижение выбросов углекислого газа на 47%. Приоритет в этой программе отдан парогазовым установкам с газификацией угля.

### 1.5. Концепция IGCC

Применение новых технологий производства электроэнергии с внутрицикловой газификацией и пиролизом твердого топлива повышает экологические характеристики энергетических установок. С другой стороны, коммерческое использование побочных продуктов энерготехнологического процесса улучшает его экономические показатели. Например, энергоблок электрической мощностью 250 МВт на ТЭС Polk компании Tampa Electric (США) с газификацией угля по технологии Техасо и утилизацией H<sub>2</sub>S производит дополнительно 90 тонн в день 98%-ной серной кислоты [29].

Эффективное использование низкосортных твердых топлив возможно не только для выработки электроэнергии и тепла, но и для производства жидких топлив и химических продуктов. Известная компания Sasol Synthetic Fuels (ЮАР) производит из угля 100 тыс. баррелей в день бензина и дизельного топлива [30]. В основе технологии лежит газификация низкосортного битуминозного угля в газификаторе с движущимся слоем с получением синтез-газа, который затем конвертируется в жидкое топливо с помощью процесса Фишера-Тропша. Компания Eastman Chemical вырабатывает из синтез-газа газификационной установки уксусную кислоту и метанол.

Логическим объединением энергетического и химического направлений при энерготехнологическом преобразовании твердого топлива является концепция IGCC (Integrated Gasification Combined Cycle), в соответствии с которой электроэнергия, жидкие топлива и химические продукты производятся на одном предприятии [2, 31]. Основой подобного производства является внутрицикловая газификация или пиролиз твердого топлива. Способность технологического блока работать на топливе различного качества с генерацией чистого синтез-газа создает перспективы для производства широкого спектра высококачественных химических продуктов и альтернативных топлив с одновременной выработкой дешевой электроэнергии.

Схема интегрированного производства электроэнергии и химических продуктов из угля и природного газа с использованием внутрицикловой газификации угля приведена на рис. 1.4. Дополнительное использование в технологическом цикле природного газа позволяет, с одной стороны, скор-

ректировать элементный состав той части синтез-газа, который подается на производство жидкого топлива и химических продуктов, а с другой, улучшить качество топлива, сжигаемого в газотурбинных установках.

Для оценки преимуществ данной концепции сравним материальные и энергетические показатели комбинированного производства электроэнергии и жидкого топлива из угля и природного газа с показателями его составляющих, работающих независимо друг от друга [31]. Во втором случае для производства 6083 баррелей жидкого топлива в день с использованием технологии Fisher-Tropsch требуется  $1,51 \times 10^6$   $\text{нм}^3$  природного газа (758 тонн углерода) с эффективностью преобразования энергии 60%, а для производства электроэнергии в энергоблоке с электрической мощностью 400 МВт требуется 2903 тонн в день угля с эффективностью преобразования энергии 42%. Комбинированное производство при том же количестве использованного угля, электрической мощности энергоблока и объеме производства жидкого топлива требует всего  $1,11 \times 10^6$   $\text{нм}^3$  природного газа (556 тонн углерода). Общая эффективность преобразования энергии при комбинированном производстве электроэнергии и жидкого топлива составляет 55%.

Концепция интегрированного производства электроэнергии и химических продуктов из твердого топлива достаточно полно представлена в разработанной Министерством энергетики США энергетической стратегии, названной «Vision 21». В концепции рассматриваются идеи и мероприятия, обеспечивающие устойчивое развитие экономики и общества на базе органических топлив [32]. Предлагается разработать и внедрить энергетические предприятия нового типа, перерабатывающие органические топлива в различные товары, в частности, в недорогую конкурентоспособную электроэнергию, которую будут получать с КПД более 60% из угля и более 70% из природного газа. При интегрированном производстве чистых топлив и химических продуктов эффективность использования энергии топлива может быть больше 90%. Энергетические предприятия будут организованы из модулей различной мощности и назначения, которые можно будет комбинировать для получения химических продуктов, пара требуемых параметров, искусственных жидких топлив или водорода и т.д. На этих предприятиях будут использоваться уже разработанные технологии (газификаторы угля и топочные устройства, высокотемпературные системы очистки газов, следующее поколение ГТУ и топливных элементов, новые методы связывания  $\text{CO}_2$ , а также технологии, которые только создаются в настоящее время.

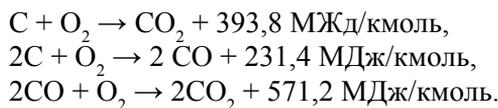
## 1.6. Подземная газификация твердого топлива

Особое место среди методов энерготехнологической переработки твердых топлив занимает подземная газификация угля и горючих сланцев [33, 34]. В отличие от наземной газификации, где процесс проводится в специ-

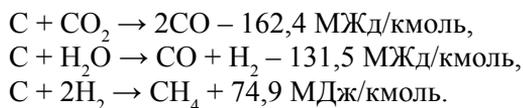
альном реакторе, подземная газификация осуществляется в пласте топлива в искусственно созданном канале, стенки которого, с одной стороны, представляют собой своеобразные стенки реактора, а с другой – являются одновременно материалом для проведения процесса. Схема установки по подземной газификации угля приведена на рис. 1.5.

В основе метода лежит бурение скважин с поверхности земли до угольного пласта с последующим их соединением каналом, на начальном участке которого создается управляемый очаг горения. Процесс газификации в канале осуществляется за счет подаваемого под давлением окислителя (воздуха, кислорода или водяного пара) при температурах порядка 1000–1200 °С. В зависимости от условий проведения процесса (основные химические реакции, температура, состав несущего газа, состояние угольного пласта) газификационный канал можно разбить на три зоны: окислительная, восстановительная и зона сухой перегонки [35].

В окислительной зоне протекают гетерогенные экзотермические реакции между кислородом, содержащимся в газифицирующем агенте, и углеродом стенок канала, что приводит к нагреву угольного пласта:



В восстановительной зоне основными являются реакции восстановления  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$  до  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$ , протекающие при высоких температурах вблизи раскаленных стенок канала, а также каталитическая реакция образования метана, в качестве катализатора которой выступает угольная зола и оксиды металлов:



Приведенные выше эндотермические реакции понижают температуру в восстановительной зоне канала по мере продвижения в нем газовой смеси, что приводит в конечном счете к их замораживанию. Тем не менее температура газового потока и стенок канала еще достаточно велика для термического разложения органической массы угля и выхода летучих продуктов разложения в газовую фазу. Данный участок канала называется зоной сухой перегонки [35]. При прохождении последовательно через три реакционные зоны газовый поток в канале превращается в горючую смесь, состоящую в основном из  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  и  $\text{CH}_4$ . Границы зон постепенно смещаются в направлении выходной скважины, что обеспечивает непрерывное протекание процесса газификации.

Все технологические операции по подземной газификации угля осуществляются с земной поверхности, а разработка угольного пласта проводится в экологически чистом режиме (снижаются выбросы в атмосферу, не нарушается плодородный слой почвы). Разработка новых методов проведения процесса позволяет значительно снизить общую концентрацию углерода и увеличить концентрацию водорода в синтез-газе, что является важным с точки зрения утилизации парниковых газов [36].

В последние годы в связи с сокращением мировых запасов природного газа и нефти все угледобывающие страны мира проявляют повышенный интерес к усовершенствованию технологии по подземной газификации угля, которая рассматривается как возможность получения недорогого газообразного и жидкого топлива. Интенсивные работы исследовательского и практического характера проводятся в Китае, США, Канаде, Австралии, Индии и других странах [37, 38]. В России, которая ранее занимала ведущие позиции по разработке угольных месторождений способом подземной газификации [39], также развиваются новые, значительно более совершенные подходы к решению данной проблемы. Специалистами Института угля и углехимии СО РАН разработан инвестиционный проект с использованием подземной газификации угля по созданию шести добывающих энергетических комплексов общей электрической мощностью 850 МВт.

Таким образом, в мире разработано большое количество энерготехнологических установок для различных типов угля и сланца, которые находятся в различной степени освоения и использования, но всем им характерно полное использование теплового, материального и химического потенциала твердого топлива, с обеспечением высоких экологических показателей при производстве электроэнергии и товарных продуктов. Важно подчеркнуть, что в этом случае используется и твердый остаток процессов переработки угля и сланца – зола. Она может быть использована для получения цемента марки М-300, приготовления строительных сэндвич-панелей, для расщелачивания кислой почвы и как сырье для производства облицовочных плиток. Энерготехнологические установки – перспективное направление развития электроэнергетики мира и громадный источник получения искусственной нефти.

**Табл. 1.1.** Рабочие параметры газификаторов для различных технологий

| Технология        | Shell   | Texaco    | BGL        | KRW      |
|-------------------|---------|-----------|------------|----------|
| Слой (поток)      | Спутный | Спутный   | Движущийся | Кипящий  |
| Топливо           | Сухое   | Суспензия | Влажное    | Влажное  |
| Температура, °С   | 2000    | 1250–1550 | 2000       | 870–1040 |
| Давление, МПа     | 3,0     | 4,1       | 2.5        | 2.1      |
| Размер частиц, мм | <0,1    | <0,1      | 4–5        | <5       |

Табл. 1.2. Стоимость производства единицы энергии при сжигании газа и угля

| Регион | Природный газ, \$/ МДж |      | Уголь, \$/МДж |      |
|--------|------------------------|------|---------------|------|
|        | 1995                   | 2010 | 1995          | 2010 |
| Европа | 2.75                   | 4.20 | 1.90          | 2.15 |
| Япония | 3.80                   | 5.75 | 2.05          | 2.20 |
| США    | 1.65                   | 2.75 | 0.80          | 1.00 |

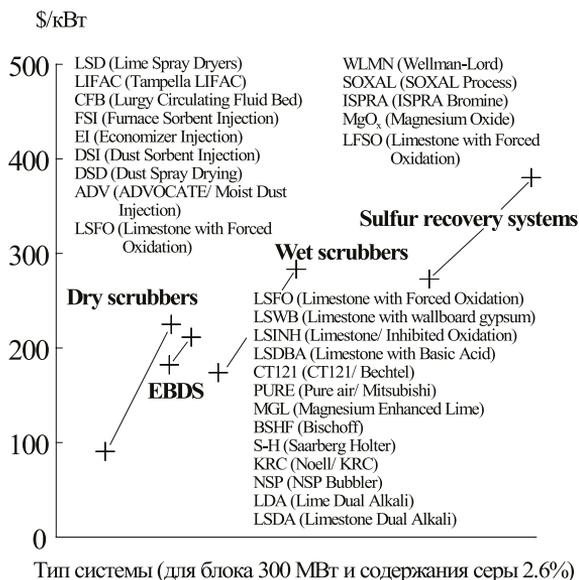


Табл. 1.3. Капитальные затраты на строительство установки по очистке газов ТЭС от SO<sub>2</sub>[28].

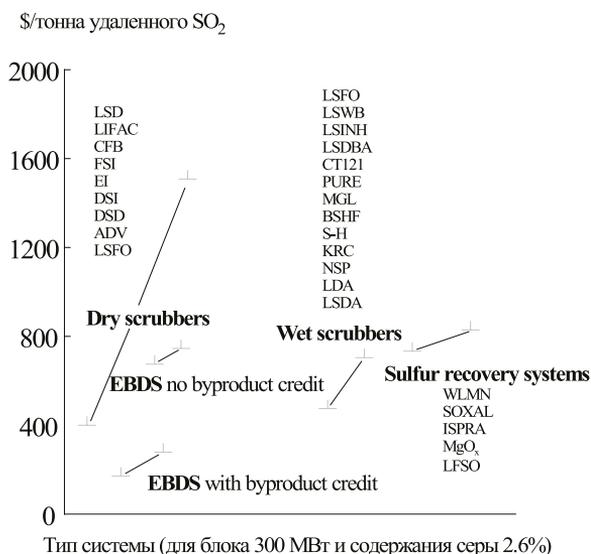
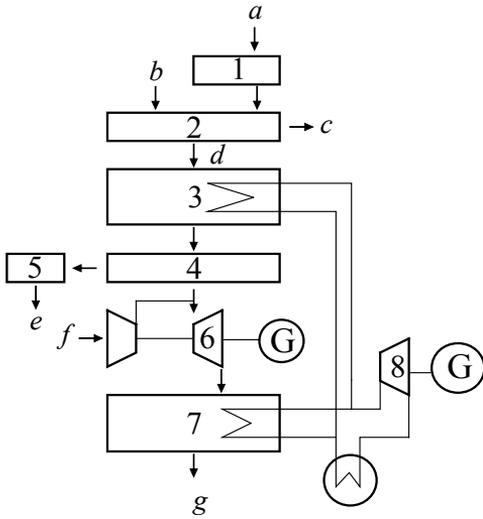
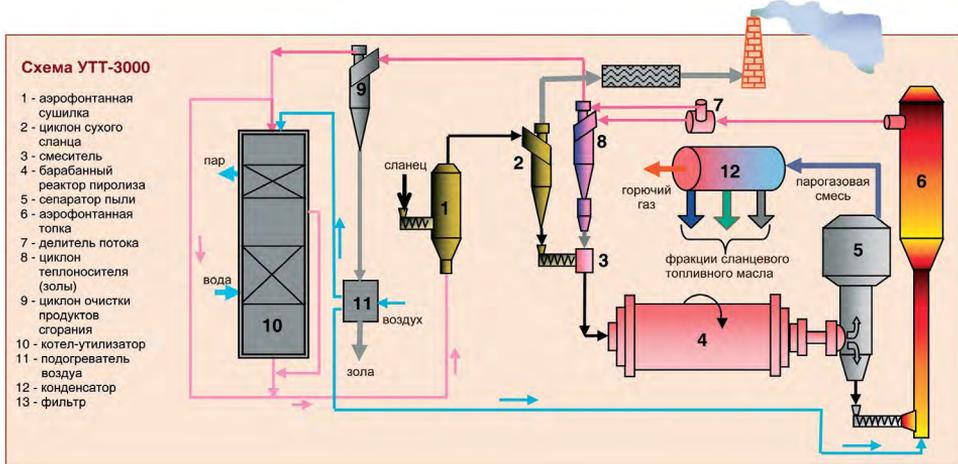


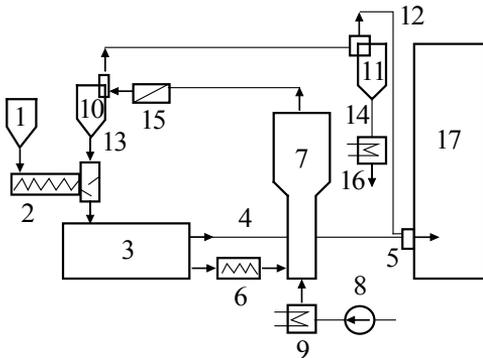
Табл. 1.4. Эксплуатационные затраты на очистку отходящих газов ТЭС от SO<sub>2</sub>[28]



**Рис. 1.1.** Схема современной парогазовой установки с внутрицикловой газификацией угля: 1 – топливоприготовление, 2 – газификатор, 3 – охладитель генераторного газа, 4 – очистка генераторного газа, 5 – утилизация серы, 6 – газовая турбина, 7 – котел-утилизатор, 8 – паровая турбина, G – генератор, а – уголь, b – окислитель, с – зола, d – генераторный газ, e – сера, f – воздух на входе в компрессор, g – уходящие газы



**Рис. 1.2.** Схема агрегата УТТ-3000 для термической переработки сланца



**Рис. 1.3.** Схема предтопка с циркулирующим кипящим слоем: 1 – бункер подсушенного сланца, 2 – шнек топлива со смесителем, 3 – реактор пиролиза, 4 – газоход парогововой смеси, 5 – горелка котла, 6 – шнек коксозольного остатка, 7 – аэрофонтанная топка, 8 – воздуходувка, 9 – подогреватель воздуха, 10 – циклон теплоносителя, 11 – циклон выводимой золя, 12 – газоход, 13 – тракт теплоносителя, 14 – золопровод, 15 – делитель потока, 16 – теплообменник, 17 – парогенератор

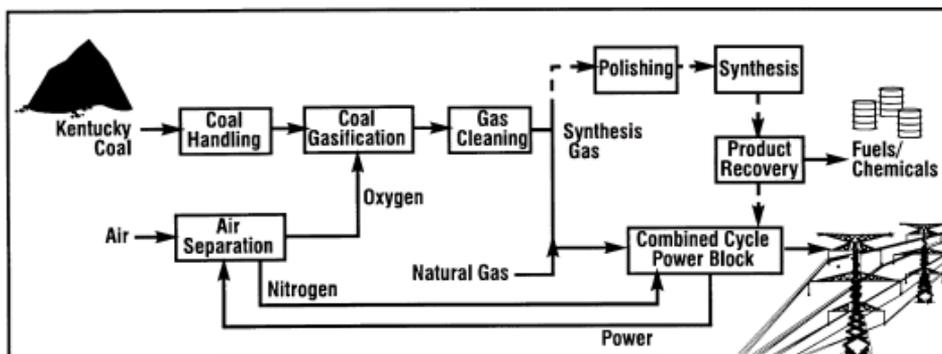


Рис. 1.4. Схема предприятия с интегрированным производством электроэнергии и химических продуктов из угля и природного газа [31]

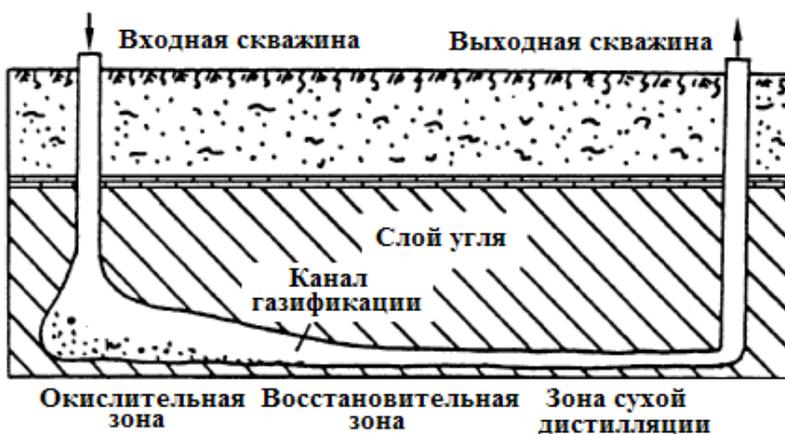


Рис. 1.5. Схематическое изображение подземного газификатора

## Литература к главе 1

1. Андрющенко А.И., Попов А.И. Основы проектирования энерготехнологических установок электростанций. М.: Высшая школа, 1980.
2. Minchener A.J. Coal gasification for advanced power generation// Fuel. 2005. Vol. 84, No. 17. Pp. 2222–2235.
3. Zheng L. and Furinsky E. Comparison of Shell, Texaco, BGL and KRW gasifiers as part of IGCC plant computer simulations// Energy Conv. Manag. 2005. Vol. 46, No. 11–12. Pp. 1767-1779.
4. Damen K., van Troost M., and Turkenburg W. A comparison of electricity and hydrogen production systems with CO<sub>2</sub> capture and storage. Part A: review and selection of promising conversion and capture technologies// Prog. Energy Combust. Sci. 2006. Vol. 32, No. 2. Pp. 215–246.

5. **Perna A.** Combined power and hydrogen production from coal. Part A – Analysis of IGHP plants// *Int. J. Hydrogen Energy*. 2008. Vol. 33, No. 12. Pp. 2957–2964.

6. **Волков Э.П.** Избранные труды, том 4// Энерготехнологическое использование сланца. М. «Наука», 2015.

7. **Стрижакова Ю.А., Лapidус А.Л.** Получение моторных топлив и ценных химических продуктов из горючих сланцев// Материалы Межд. науч. конф.: «Горючие сланцы – альтернативный источник топлива и сырья. Фундаментальные исследования. Опыт и перспективы». Саратов, 21–23 мая 2007 г. С. 56–64.

8. **Цанев С.В., Буров В.Д., Ремезов А.Н.** Газотурбинные и парогазовые установки тепловых электростанций. М.: Изд-во МЭИ, 2006.

9. **Chen J., Li D., Koshikawa H., Asano M., and Makaewa Y.** Crosslinking and grafting of polyetheretherketone film by radiation techniques for application in fuel cells// *J. Membr. Sci.* 2010. Vol. 362, Nos. 1–2. Pp. 488–494.

10. Парогазовые установки с внутрицикловой газификацией топлива и экологические проблемы энергетики/ Под ред. С.А. Христиановича и К.Д. Джейнса. М.: Наука, 1983.

11. **Дьяков А.Ф., Нечаев В.Р., Ольховский Г.Г.** Техническое перевооружение действующих ТЭС// *Теплоэнергетика*. 1996. №7. С. 24–29.

12. **Ольховский Г.Г., Березинец П.А., Малышева В.С.** Перспективные парогазовые установки с газификацией угля для экологически чистой энергетики// *Изв.РАН, Энергетика*. 1997. №5. С. 20–32.

13. **Ольховский Г.Г.** Технологии для тепловых электростанций// *Теплоэнергетика*. 1999. №8. С. 20–25.

14. **Russell P.L.** *Oil Shales of the World, Their Origin, Occurrence and Exploitation*. Oxford: Pergamon Press, 1990.

15. **Fainberg V. and Hetsroni G.** Oil shale as an energy source in Israel// *Energy Sources*. 1996. Vol. 18, No. 1. Pp. 95–105.

16. **Каширский В.Г.** Перспективы комплексного использования горючих сланцев Поволжья на основе газификации их под давлением// *Химия твердого топлива*. 1978. № 4. С. 24–31.

17. **Brendow K.** Global oil shale issues and perspectives// *Oil Shale*. 2003. Vol. 20, No. 1. Pp. 81–90.

18. **Qian J. and Wang J.** World oil shale technologies// *Proc. Int. Conf. “Oil Shale: Recent Trends in Oil Shale”*, 7–9 November 2006. Amman, Jordan. Paper No. A-118.

19. **Martignoni W.P., Bachmann D.L., Stoppa E.F., and Rodnignes W.J.** B. Petrosix oil shale technology leaning curve// *Abstr. Int. Symp. «Oil Shale»*, 2002. Tallinn, Estonia. P. 30.

20. **Zhao Y.H. and He Y.G.** Utilization of retort gas as fuel for internal combustion engine for producing power// *Oil Shale*. 2005. Vol. 22, No. 1. pp. 21–24.

21. **Sonne J. and Doilov S.** Sustainable utilization of oil shale resources and comparison of contemporary technologies used for oil shale processing// Oil Shale. 2003. Vol. 20, No. 3S. Pp. 311–323.

22. **Schmidt S. J.** New directions for shale oil: path to a secure new oil supply well into this century on the example of Australia// Oil Shale. 2003. Vol. 20, No. 3S. Pp. 333–346.

23. **Volkov E.P.** High – efficiency technology for oil shale processing. Oil-Shale, 2013 v30 №2 pp/95–100

24. **Волков Э.П., Гаврилов А.Ф., Гаврилов Е.И. и др.** Новый способ сжигания высокозольных топлив в циркулирующем кипящем слое – основа экологически чистой ТЭС// Теплоэнергетика. 1989. №3. С. 8–12.

25. **Ольховский Г.Г., Тумановский А.Г., Глебов В.П. и др.** Проблемы охраны воздушного бассейна от воздействия тепловых электростанций и их решения// Изв. РАН, Энергетика. 1997. №5. С. 5–19.

26. **Соколовский В.Г., Гапеев В.В.** Экологически чистая ТЭС – будущее электроэнергетики (итоги конкурса)// Теплоэнергетика. 1989. №8. С. 2–4.

27. **Штраус В., Мэйнуорринг С.Д.** Контроль загрязнения воздушного бассейна. М.: Стройиздат, 1989.

28. **Frank N.W.** Economics of the electron beam process// Radiat. Phys. Chem. 1995. Vol.45, No. 6. P. 1017–1019.

29. **Makansi J.** From IGCC emerges a holistic approach to coal-based plant// Power. 1997. Vol. 141, No. 3. Pp. 41–46.

30. **Bunt J.R., Joubert J.P., and Waanders F.B.** Coal char temperature profile estimation using optical reflectance for commercial-scale Sasol-Lurgi FBDB gasifier// Fuel. 2008. Vol. 87, Nos. 13–14. Pp. 2849–2855.

31. **Neathery J., Gray D., Challman D., Derbyshire F.** The pioneer plant concept: co-production of electricity and added-value products from coal// Fuel. 1999. V.78, No. 7. Pp. 815–823.

32. **Bagura R.** USDoE, Vision 21 – a pathway to clean, affordable energy for the 21 century. Energy and technology: sustaining world development into the next millenium// Proc. 17 Cong. World Energy Council, Houston, Texas, Sept. 13–18, 1998. Vol. 4. Pp. 51–61.

33. **Крейнин Е.В., Федоров Н.А., Звягинцев К.Н.** Подземная газификация угольных пластов. М.: Недра, 1982.

34. **Bell D.A., Towler B.F., and Fan M.** Underground coal gasification// Coal Gasification and Its Applications/ Ed. D. Bell and B. Towler. Amsterdam: Elsevier, 2011. Pp. 101–111.

35. **Yang L., Liang J., and Yu L.** Clean coal technology – Study on the pilot project experiment of underground coal gasification// Energy. 2003. Vol. 28, No. 14. Pp. 1445–1460.

36. **Yang L., Zhang X., Liu S., Yu L., and Zhang W.** Field test of large-scale hydrogen manufacturing from underground coal gasification// Int. J. Hydrogen Energy. 2008. Vol. 33, No. 4. Pp. 1275–1285.

37. **Friedmann S.J., Upadhye R., and Kong F.-M.** Prospects for underground coal gasification in carbon-constrained world// Energy Proceedia. 2009. Vol. 1, No. 1. Pp. 4551–4557.

38. **Khadse A., Qayyumi M., Mahajani S., and Aghalayam P.** Underground coal gasification: A new clean coal utilization technique for India// Energy. 2007. Vol. 32, No. 11. pp. 2061–2071.

39. **Скафа П.В.** Подземная газификация углей. М.: Госгортехиздат, 1960.

## Глава II

# СТРУКТУРА ОРГАНИЧЕСКОЙ МАССЫ ТОПЛИВА И ЕЕ ТЕРМОДЕСТРУКЦИЯ

К твердому топливу относятся горючие осадочные породы органического происхождения, являющиеся продуктом глубоких превращений древней растительности и микроорганизмов (ископаемые угли, горючие сланцы и торф). Угли являются одним из наиболее распространённых видов твердого топлива, они выявлены на всех континентах земного шара. Основные направления современного использования углей – энергетическое (производство электроэнергии и тепла) и технологическое (получение металлургического кокса, химического сырья и др.). В меньших масштабах осуществляются газификация и полукоксование углей. Преобладание запасов угля над остальными видами органического сырья позволяет считать его наиболее перспективным источником для производства синтетического газообразного, жидкого и твердого топлива, а также важнейшим продуктом для получения разнообразных химических веществ и композиционных материалов [1].

Горючие сланцы представляют собой различные тонкозернистые породы осадочного происхождения, содержащие тугоплавкое органическое вещество, которое тесно связано с неорганическими составляющими. Количество органического вещества в типичном сланце составляет величину порядка 15 вес. %. Около 20% органического вещества приходится на долю растворимых битумов, остальное представлено нерастворимым керогеном [2]. Кероген горючих сланцев состоит в основном из циклических структур, связанных между собой длинными линейными алкильными или изопреновыми цепочками. Характерным для него является высокое содержание водорода: массовое отношение C/H для сланцев примерно равно восьми и близко к значению этой величины для нефти. Нерастворимость керогена объясняется множеством поперечных (сшивающих) связей между упомянутыми структурами. Поскольку основная часть органического вещества горючих сланцев приходится на долю керогена, выделение жидких органических соединений при термической деструкции сланцев будет зависеть от того, до какой степени кероген может быть разложен на входящие в его состав прекурсоры этих соединений.

Значительный вклад в понимание процессов, протекающих при термической деструкции твердого топлива, и идентификации ее продуктов внесли работы, выполненные в Энергетическом институте им. Г.М. Кржижановского (ЭНИИ). К ним, в частности, относится разработка технологии управляемого высокоскоростного пиролиза твердых топлив, проведенная под руководством З.Ф. Чуханова [3]. Данная технология позволила определить основные закономерности процесса термической переработки углей и сланцев с максимальным выходом жидких продуктов. Проведена серия

экспериментов по измерению состава жидких и газообразных продуктов высокоскоростного пиролиза Прибалтийского сланца-кукерсита при разных температурах процесса [4]. На основе полученных экспериментальных данных и структурных характеристик керогена сланца-кукерсита определены кинетические параметры высокоскоростного пиролиза сланца [5].

В данной главе рассмотрены вопросы классификации органической массы твердого топлива, ее строения и термического разложения при высоких температурах. Анализ классификационных методов ограничен современными методами, основанными на диаграмме Ван Кревелена и анализе данных ИК спектроскопии, которые наиболее часто применяются в современных исследованиях. Классификация керогенов по типам играет важную роль при оценке потенциальных возможностей нефтеносных пород и сланцев при производстве жидких углеводородных топлив. Большое внимание в главе уделено построению структурных моделей органической массы твердого топлива. Целью создания таких моделей является объяснение экспериментальных результатов по пиролизу углей и сланцев путем моделирования различных химических связей в макромолекуле органической массы, их прочности и вероятности разрыва при различных температурах. Знание детальной структуры органической массы твердого топлива может помочь в решении целого ряда теоретических и технологических проблем, связанных с энерготехнологической переработкой углей и сланцев. В главе рассмотрены также особенности термического разложения органической массы твердого топлива при разных температурных условиях и вторичные химические реакции, приводящие к преобразованию продуктов пиролиза при их длительном нахождении в зоне повышенных температур.

## 2.1. Стадии метаморфизма угля

К углям относится твердое ископаемое топливо растительного происхождения. Состав и свойства углей варьируются в широких пределах из-за разнообразия исходного органического материала и условий образования угольной массы. В зависимости от исходного органического материала угли подразделяются на гумусовые, образовавшиеся из остатков высших растений, и сапропелевые, образовавшиеся из остатков низших растений, главным образом водорослей. В зависимости от степени углефикации (метаморфизма) угли классифицируются на бурые угли, каменные угли и антрациты. Самая низкая теплота сгорания наблюдается у бурых углей, самая высокая – у антрацитов. Различия в стадии метаморфизма определяются в последовательном увеличении содержания углерода, а также в уменьшении влажности угля и выхода летучих веществ при нагреве. За рубежом принята несколько иная классификационная схема – лигниты, суббитуминозные угли, битуминозные угли и антрациты [6]. Уголь с максимальным содержанием углерода является самым чистым и ценным. С уменьшением количе-

ства углерода снижается теплота его сгорания, увеличивается влажность и доля примесей.

Исходное органическое вещество, сформировавшееся в процессе метаморфизма органическую массу угля, состоит в основном из белков, углеводов, липидов и лигнина. Белки – сложные высокомолекулярные соединения, являющиеся структурной основой живых организмов и обеспечивающие формирование их признаков и свойств. В состав белков входят углерод, водород, кислород, азот, сера и фосфор. В природных условиях белки легко разрушаются до исходных мономеров и аминокислот, которые частично связываются с другими органическими остатками, обеспечивая наличие в органической массе угля азота и органической серы. Углеводы в живом веществе представлены как относительно простыми сахарами, так и полимерами. К числу важнейших полисахаридов относится целлюлоза – основной строительный материал наземных растений, а также аминопалисахариды, например, хинин – важнейший компонент скелета беспозвоночных животных. Под действием различных микроорганизмов целлюлоза легко разрушается. Из липидов в живых организмах наибольшее значение имеют жиры (эферы и глицериды жирных кислот), которые при разложении дают жирные кислоты. К липидам также относятся воски, представляющие собой эферы высокомолекулярных спиртов, а также растительные смолы и бальзамы. Липиды формируют до трети массы водной растительности и бактерий. Лигнин является высокополимерным соединением и образует важнейшую часть древесных растений. Из продуктов разложения лигнина образуется такой важный компонент природного органического вещества, как гуминовые кислоты и родственные им соединения [7].

Превращение растительных остатков в исходную органическую массу протекает с разной скоростью и образует разные типы отложений в зависимости от внешних условий. Сочетание типа растительности, кислотности среды, водного режима и окислительно-восстановительного потенциала определяет характер и состав накоплений органического материала, образующего при последующих биохимических и физико-химических превращениях различные по свойствам типы углей [8]. При свободном доступе воздуха происходит перегнивание и разложение растительных остатков, когда они частично или полностью реагируют с кислородом с образованием углекислого газа и воды. В дальнейшем такой органический материал не участвует в процессе углеобразования. В водной среде, когда доступ кислорода ограничен, основная масса исходного органического вещества превращается в торф или сапрпель.

Торф является продуктом биохимических превращений преимущественно наземной растительности и основой образования гумусовых углей. Сапрпель формируется из остатков водной растительности и микроорганизмов. Их основу составляют наиболее устойчивые к биохимическим реакциям структурные элементы: алифатические цепочки, характерные для сапро-

пелей, и ароматические соединения, характерные для гумусов. В качестве заместителей атомов водорода к алифатическим цепочкам и ароматическим кластерам могут быть присоединены одно- и двухвалентные функциональные группы:  $-\text{OH}$ ,  $=\text{CO}$ ,  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $=\text{SO}$ ,  $-\text{SH}$ ,  $-\text{NH}_2$  [9]. На последующих стадиях метаморфизма биохимические процессы прекращаются, и основная роль в процессе углеобразования переходит к физико-химическим процессам. Эти процессы, протекающие при невысокой температуре, определяют бурогольную стадию углеобразования. Процессы при повышенной температуре и высоком давлении вышележащих пластов определяют каменноугольную и антрацитовую стадии. При этом происходит дальнейшая полимеризация ароматических структур и отщепление слабосвязанных функциональных групп, которые выделяются из угольного вещества в газообразном виде [10].

Превращение торфа в уголь происходит в течение многих миллионов лет и сопровождается концентрацией углерода и уменьшением содержания трех основных углеобразующих элементов – кислорода, азота и водорода. Обычно выделяют три последовательных стадии процесса углефикации [11]. На самой ранней стадии – стадии диагенеза – завершается гумификация исходного растительного материала, старение и затвердевание коллоидов, происходит дегидратация, выделение газов и другие преобразования органических и минеральных компонентов, а также складывается петрографический состав угля. Катагенез является наиболее длительной стадией преобразования органического вещества осадочных пород, наступающей после диагенеза. При погружении осадочных пород на глубину в них под действием температуры и давления, а также каталитического влияния вмещающих пород меняется как общий баланс органического вещества, так и состав отдельных его компонентов. Общей направленностью изменений органического вещества в катагенезе является обогащение его углеродом и перераспределение водорода и особенно гетероэлементов – азота, серы и кислорода. Диспропорционирование водорода под влиянием температуры, давления и катализа приводит к увеличению доли битумоидов в органическом веществе осадочных пород [7]. На завершающей стадии метаморфизма – стадии метагенеза – происходит обуглероживание углей и их превращение в антрациты за счет реорганизации ароматической структуры угля и увеличения степени его ароматизации вследствие исключения функциональных групп –  $\text{CH}_3$ , а также высвобождения гетероатомов.

Процесс углефикации хорошо иллюстрируется с помощью эволюционной диаграммы Ван Кревелена [12], построенной в координатах атомных соотношений  $\text{H/C}$  –  $\text{O/C}$  элементного состава органической массы угля. На рис. 2.1 приведена модифицированная диаграмма Ван Кревелена для углей различной степени метаморфизма, а также керогенов сланцев [13]. Как видно из рисунка, по мере увеличения степени углефикации органической массы атомарное отношение  $\text{H/C}$  снижается от 0,8 до 0,4, а отношение  $\text{O/C}$  – от

0,25 до 0,01. При этом степень ароматичности (доля атомов углерода, входящих в состав ароматических фрагментов макромолекул) растет от 0,50–0,55 до 0,90–0,95, а средний размер ароматических фрагментов молекул увеличивается от 2–3 до 8–12 ароматических колец на фрагмент. Рост доли углерода, степени ароматичности и среднего размера ароматических фрагментов говорит о повышении степени карбонизации органической массы угля. При этом снижается реакционная способность угля.



Рис. 2.1. Стадии метаморфизма углей на диаграмме Ван Кревелена [13]

Уголь не является гомогенным веществом и состоит из различных по составу и свойствам ингредиентов – мацералов. Эти микроскопически различимые органические составляющие угля аналогичны минералам неорганических пород, но отличаются от них тем, что не имеют характерной кристаллической формы и постоянного химического состава. Установлена корреляция между структурой мацералов и определенными растительными организмами и тканями. При количественном петрографическом анализе мацералы углей объединяют в группы с близкими физико-химическими свойствами: витриниты, липтиниты и интерниты [8]. Витриниты являются продуктами углефикации гуминовых кислот, образующиеся в основном из лигнина и целлюлозы. В большинстве углей витриниты составляют приблизительно 50–90% органической массы и содержат больше кислорода, чем другие микрокомпоненты. Липтиниты являются продуктами углефикации растительных остатков с повышенным содержанием водорода (жиры, смолы и воски). Интерниты являются продуктами углефикации деградированных древесных волокон. Они содержат больше углерода и составляют приблизительно 5–4% органической массы угля [9].

По существующим в нашей стране стандартам ископаемые угли делятся на три основных типа: бурые, каменные и антрациты [1]. К бурым углям (марка Б) относятся угли с высшей удельной теплотой сгорания влажной

беззольной массы менее 24 МДж/кг, которые делятся на группы Б1 с содержанием влаги в расчете на рабочую массу более 40%, Б2 – от 30 до 40% и Б3 – менее 30%. В соответствии с выходом летучих различают следующие марки каменных углей: длиннопламенные (Д), газовые (Г), газовые жирные (ГЖ), жирные (Ж), коксовые жирные (КЖ), коксовые (К), отощённые спекающиеся (ОС), тощие (Т), слабоспекающиеся (СС), полуантрациты (ПА) и антрациты (А).

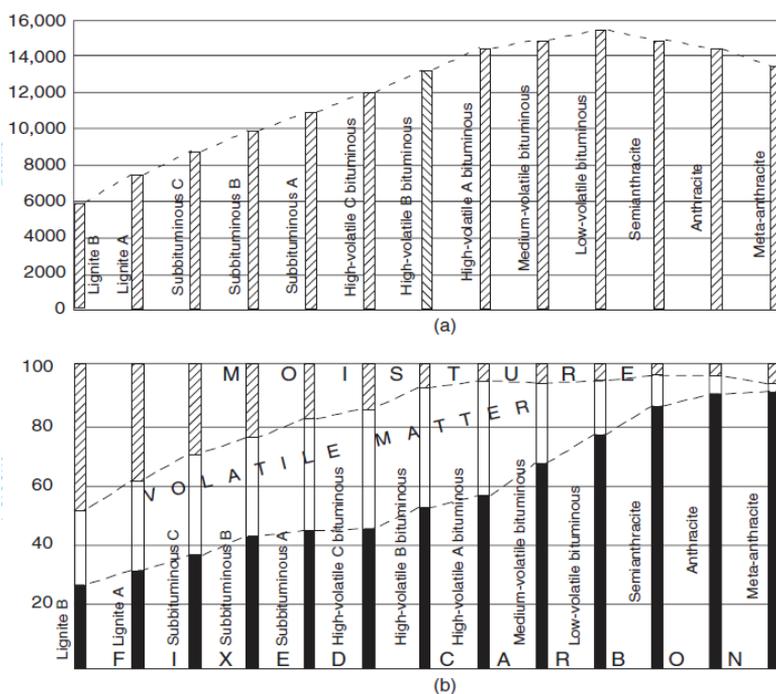


Рис. 2.2. Теплотворная способность (a) и состав углей (b) в соответствии с ASTM (American Society of Testing Materials) классификацией [6]

В соответствии с зарубежной классификацией угли разделяются на несколько классов, отличающихся содержанием влаги и летучих, а также теплотой сгорания. На рис. 2.2 приведена общая характеристика 12 классов угля, меняющихся от относительно мягкого лигнита до твердого метаантрацита [6]. Лигнит является самым молодым видом угля. Он имеет отчетливую волокнистую структуру древесины и светло-коричневый или коричневый цвет. По свойствам и составу лигнит отличается от настоящего бурого угля, который встречается преимущественно в Канаде и Европе. По сравнению с торфом лигнит содержит меньше воды и отличается более высокой теплотворной способностью. Используется в основном на электростанциях. Суббитуминозный уголь характеризуется черным цветом, незначительным проявлением, а иногда и отсутствием волокнистой древесной структуры,

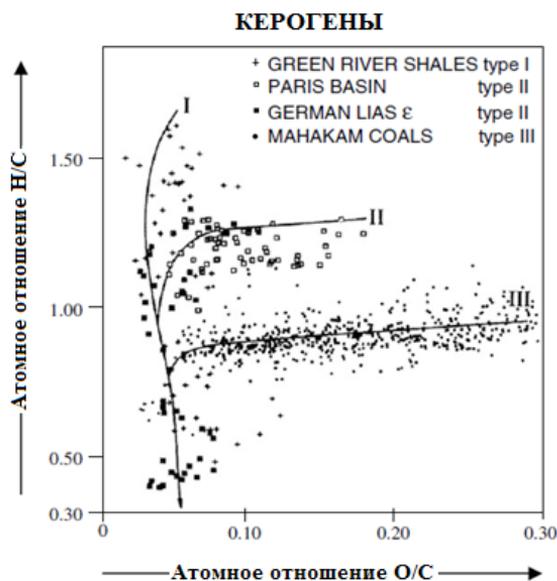
содержит меньше воды и летучих веществ по сравнению с лигнитом и отличается более высокой теплотворной способностью. Битуминозный уголь – наиболее распространенный вид угля. Отличается черным цветом, относительно низким содержанием влаги и наибольшей теплотворной способностью среди каменных углей. Некоторые разновидности битуминозного угля используются для получения металлургического кокса. Антрацит имеет блестящий черный цвет и характеризуется очень высоким содержанием углерода, низкой влажностью и малым выходом летучих компонентов.

### 2.2. Классификация типов керогена

Вследствие инертности и нерастворимости керогенов сланцев классическая методика химических анализов при попытках построения классификационных схем керогенов оказалась малопригодной [2]. Данные, полученные с помощью общепринятых аналитических методов, в значительной мере предположительны. Элементный анализ сланца позволяет определить его средний состав, включая органическое вещество некерогеновой природы и минеральные составляющие. Тем не менее информация, полученная с помощью элементного анализа, является достаточно точной и позволяет осуществить дифференциацию керогенов по типам. По инфракрасным спектрам керогенов можно судить о количестве гидроксильных, карбоксильных и сложноэфирных функциональных групп, что также дает достаточно количественную информацию для классификации керогенов по типам. Подробное описание различных классификационных методов дано в обзоре [11], где приведены современное состояние и основные результаты в изучении керогена. Отечественные классификационные методы, базирующиеся в основном на элементном составе керогена (классификация сланцев по А.Ф. Добрянскому) и его генетическом типе (классификация по И.М. Озерову), описаны в монографии [14] и в общих чертах совпадают с соответствующими зарубежными классификационными методами.

Методика окисления с помощью перманганата калия [15] позволила сделать вывод о том, что в горючих сланцах существует, по крайней мере, два типа керогена. Кероген типа А не дает при окислении ароматических кислот, что свидетельствует о существенной роли водородослевого исходного материала при его формировании. Устойчивость к окислению в пределах данной группы зависит преимущественно от соотношения двух типов водородослевых липидов в составе керогена: жирных кислот (подтип А-1) и углеводородов (подтип А-2). Кероген типа В имеет гумусовую природу и при окислении перманганатом калия дает ароматические кислоты. Керогены большинства горючих сланцев достаточно хорошо укладываются в данную классификационную схему. Однако она не позволяет проследить структурные особенности керогенов, которые играют важную роль при прогнозировании состава продуктов термической переработки сланцев.

Универсальная промышленная классификация горючих сланцев, разработанная Озеровым и Полозовым [16], во многом подобна описанной выше методике и использует следующие классификационные параметры. Тип сланца устанавливается по его генезису (сапропелевый, сапропелево-гумусовый, гумусово-сапропелевый), класс – по калорийности и подкласс – по выходу смолы, что определяет направление промышленного использования сланца. Группа устанавливается по отношению выхода смолы полукоксования к теплоте сгорания, а подгруппа – по петрографическому составу органического вещества, который зависит от природы исходного вещества. Вид сланца устанавливается по составу золы, в частности, по содержанию карбонатов щелочноземельных металлов, образующихся при термической переработке сланца. Этот показатель определяет направление использования золы. Разновидность сланцев устанавливается по содержанию в нем серы.



**Рис. 2.3.** Диаграмма Ван Кревелена для керогенов различных типов от керогена типа I, имеющего на ранней стадии метаморфизма высокое значение  $H/C$  и низкое значение  $O/C$ , до керогена типа III, имеющего на ранней стадии метаморфизма низкое значение  $H/C$  и высокое значение  $O/C$  [11]

Наиболее широко используемая в настоящее время за рубежом классификационная схема керогенов основана на выделении трех основных типов (I, II и III) в зависимости от элементного состава керогена и степени его метаморфизма. Эти типы определяются по диаграмме Ван Кревелена, которая связывает отношения  $H/C$  и  $O/C$ , полученные на основании элементного состава керогена. Диаграмма Ван Кревелена приведена на рис. 2.3, где показаны примерные диапазоны изменения отношений  $H/C$  и  $O/C$  и

средние характеристики всех трех типов керогена. Основные химические различия между керогенами заключаются в том, что кероген типа I содержит в основном нормальные и разветвленные парафины, а также небольшое количество нафтенов и ароматических соединений. В керогене типа II преобладают нафтены и ароматические соединения, а кероген типа III характеризуется высоким содержанием полициклических ароматических углеводородов, кислородсодержащих функциональных групп и некоторых твердых парафинов [17].

Как видно из рис. 2.3, тип I керогена на начальной стадии метаморфизма является сильно алифатическим со значением отношения Н/С, часто превышающим 1,5. Теряя водород на более поздних стадиях метаморфизма, кероген данного типа спускается вниз вдоль средней кривой диаграммы при незначительном изменении отношения О/С. Содержание кислорода, как правило, невелико, причем отношение О/С меняется в пределах от 0,03 до 0,1. Анализ функциональных групп, включающих кислород, показывает, что кислород в основном локализован в алифатических эфирных связях. В соответствии с высоким начальным отношением Н/С, продукты пиролиза и экстракты содержат большое количество *n*-алканов с числом атомов С, превышающим 40. Изобилие изо- и антеизо-алканов и других биомаркеров в керогене данного типа позволяет сделать вывод о том, что исходная биомасса (сине-зеленые микроводоросли *Cyanophyceae*) перед формированием осадочной породы была сильно переработана бактериями. Данный тип керогена обычно содержит очень малое количество серы за исключением некоторых озерных отложений, где имеется значительное количество сульфатов из-за эрозии окружающей материнской породы.

Тип II керогена на начальной стадии метаморфизма имеет значения атомных отношений Н/С и О/С примерно 1,3 и 0,15, соответственно (см. рис. 2.3). На более поздних стадиях метаморфизма кероген данного типа теряет кислородсодержащие функциональные группы (гидроксильные и карбоксильные), постепенно переходя на вертикальную часть средней кривой диаграммы. Различные методы анализа структуры керогена данного типа показывают, что концентрация циклических алифатических составляющих в его макромолекуле намного превышает соответствующую величину для керогена типа I. Данный тип керогена содержит также большое количество ароматических структур, состоящих в основном из нескольких колец. Эти структуры образуются из нафтенов, постепенно ароматизирующихся по мере роста степени метаморфизма керогена. Распределение *n*-алканов в экстрактах и пиролизатах ограничено соединениями с числом атомов С до 25 даже для керогенов, находящихся на начальной стадии метаморфизма. В сланцах данного типа всегда присутствует сера, находящаяся в пиритной или в свободной форме. В керогене она связана с алифатическими или тиофенными функциональными группами. Этот тип керогена ассоциируется с органической массой планктона в морях и пресноводных озерах.

Тип III керогена на начальной стадии метаморфизма характеризуется низким значением атомного отношения Н/С (порядка 0,8) и достаточно большим значением отношения О/С. Этот тип керогена наиболее часто встречается в осадочных горных породах речного происхождения и состоит из останков высших растений, часто сильно переработанных бактериями и окисленных. Как показывает химический и микроскопический анализ, органическая масса содержит, с одной стороны, деревянистые останки растений преимущественно ароматической структуры, а с другой стороны – останки их защитных покровов преимущественно алифатической структуры с длинными цепями.

Классификация керогенов, основанная на диаграмме Ван Кревелена, сыграла большую роль в предсказании запасов жидкого топлива в нефтеносных породах и понимании его химических характеристик. Тем не менее возросшее число геохимических исследований сланцевых месторождений поставило ряд вопросов, связанных с определением типа керогена для некоторых сланцев. В частности, прибалтийские сланцы-кукерситы имеют атомные отношения Н/С и О/С, равные, соответственно, 1,48 и 0,14 [18], которые на диаграмме Ван Кревелена дают точку, находящуюся между I и II типами керогена. Некоторые сланцы укладываются в общую классификационную схему, но имеют ряд особенностей, которые требуют введения дополнительных типов. Это в первую очередь относится к сланцам Кашпирского месторождения, кероген которых имеет большое содержание серы (11,8 вес. %) и относится к керогенам типа II-S. Термическое разложение такого керогена начинается при более низких температурах за счет более слабых S–C связей.

Прибалтийские сланцы-кукерситы относятся к сланцам ордовикского периода, сформированным из морских осадочных пород. Их основным биологическим компонентом является *Gleocapsomorpha prisca*, вымерший микроорганизм не установленного происхождения, который определяет структурные характеристики органической массы сланца [18]. Кероген кукерсита относится к промежуточному типу II/I, для которого характерно большое значение отношения Н/С (кероген алифатического типа). Кероген кукерсита достаточно хорошо изучен с помощью спектроскопических и пиролитических методов [19]. Выявлено наличие большого числа длинных линейных алкильных цепочек. Среди углеводородов, полученных в условиях пиролиза, доминируют *n*-алканы и *n*-алкены-1, что отражает факт сохранения в органическом веществе устойчивых алифатических биомолекул из внешней оболочки клеток микроорганизма *Gleocapsomorpha prisca*. В пиролизатах керогена также обнаружено большое количество фенольных компонентов, содержащих длинные (до C<sub>19</sub>) линейные боковые цепочки.

Кашпирское месторождение сланцев наряду с Прибалтийским месторождением относится к наиболее крупным в России и разрабатывается с 1850 года. Однако в настоящее время добыча сланца практически прекра-

щена из-за высокого содержания серы, которая при переработке сланца выбрасывается в атмосферу и вызывает большое загрязнение окружающей среды. Кероген данного сланца относится к типу II по классификационной схеме керогенов, основанной на диаграмме Ван Кревелена. Тем не менее его термическое разложение начинается на более ранних стадиях нагрева по сравнению с обычным типом II. Связано это с более низким значением энергии S–C связи по сравнению с соответствующей величиной для C–C связи, что также приводит к образованию большого количества тяжелых соединений типа смол и асфальтенов. Основываясь на данном факте, в работе [20] было предложено уточнение классификационной схемы с введением типа II-S для керогенов с атомным отношением S/C, превышающим величину 0,04 (8 вес. % серы). Оба типа керогена образовались в морских условиях из одного и того же планктона, но различное минеральное окружение сформировало соответствующие особенности.

Кероген типа II-S Кашпирского месторождения исследовался различными микроскопическими, спектроскопическими и пиролитическими методами [21]. Было показано, что он состоит из гелеобразного, аморфного, органического вещества, демонстрирующего относительно высокий алифатический характер. Органическая сера присутствует в основном в виде ди(поли)сульфидов и алкилсульфидов. Продукты пиролиза состоят в основном из линейных соединений: *n*-алканов, *n*-алканолов и большого количества органических серных соединений с линейным скелетом. При скоростном пиролизе генерируется также большое количество коротких цепей алкилтиофенов. Относительно высокое содержание окисленных продуктов, согласующееся с высоким значением отношения O/C для данного керогена, указывает на то, что окислительная процедура при формировании керогена включала также внедрение эфирных мостиков в его макромолекулу.

Дальнейшее деление типов керогена на подтипы, основанное на содержании в нем серы, было проведено в книге [22]. Это деление принимает во внимание различия в кинетике процесса термического разложения керогена вследствие наличия S–C связей. Для сланцев месторождения Green River в США было выделено три подтипа керогенов типа I и четыре подтипа керогенов типа II. Тем не менее такая классификация применима не только к сланцам данного месторождения. С другой стороны, деление керогенов на подтипы, основанное на кинетических особенностях, не совсем корректно, так как кинетические параметры процесса пиролиза учитывают не только разрыв S–C связей, но и разрушение макромолекулы керогена в целом.

Альтернативная классификационная схема распределения керогенов по типам предложена в [23], где в качестве исходной информации используются данные спектроскопического исследования его структуры. Схема основана на анализе ИК-спектрограмм, на которых пики при  $2860\text{ см}^{-1}$  и  $2930\text{ см}^{-1}$  соответствуют  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$  алифатическим группам, пик при  $1710\text{ см}^{-1}$  соответствует карбоксильным и карбонильным группам, а пик при  $1630\text{ см}^{-1}$

соответствует ароматическим С=С связям. Изменение интенсивности пиков алифатических и карбоксильных/карбонильных групп в структуре керогена определяется, соответственно, параметрами А и С:

$$A = (2930 \text{ см}^{-1} + 2860 \text{ см}^{-1}) / (2930 \text{ см}^{-1} + 2860 \text{ см}^{-1} + 1630 \text{ см}^{-1}),$$

$$C = 1710 \text{ см}^{-1} / (1710 \text{ см}^{-1} + 1630 \text{ см}^{-1}).$$

Параметры А и С могут использоваться для классификации керогенов по типу и степени метаморфизма аналогично параметрам Н/С и О/С традиционной диаграммы Ван Кревелена. Соответствующая диаграмма показана на рис. 2.4, где приведены данные спектроскопического исследования ряда зарубежных сланцев и углей. Наблюдается достаточно четкая картина разбивания керогенов по типам, хотя, как и в случае диаграммы Ван Кревелена, имеются значительные отклонения некоторых точек от средних кривых. Наибольший разброс отмечается у керогенов типа II, что говорит о переходе этих керогенов в тип III по мере протекания процесса метаморфизма. Как показано в [23], параметр А может быть использован для оценки потенциала получения углеводородного топлива в породах с высоким содержанием органической массы. Несмотря на то, что данные ИК спектроскопии дают на первый взгляд более точную классификацию керогенов по типу и степени метаморфизма, сильный разброс точек на А–С диаграмме и трудности с получением спектроскопической информации явились препятствием для широкого распространения рассматриваемого классификационного метода.

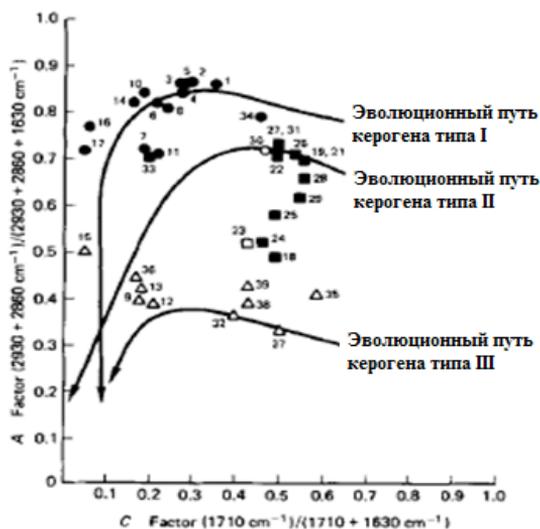


Рис. 2.4. Классификация керогенов по типу и степени метаморфизма с использованием данных спектроскопического исследования их структуры [23]

### 2.3. Строение органической массы угля

Сложная задача воспроизводства структуры макромолекулы, представляющей органическую массу твердого топлива, имеет не только академический интерес, но также играет важную роль в изучении кинетики ее разложения и выхода жидких продуктов пиролиза. Современные модели химической структуры данной макромолекулы рассматривают ее как набор сложных молекул различного химического состава, соединенных между собой множественными связями невалентного характера и образующих сложную 3D – структуру [24]. К настоящему времени накоплен значительный экспериментальный материал по идентификации структурных фрагментов и типов связей в органической массе твердого топлива с использованием различных химических и физических методов исследования [25–29]. Это и традиционная дезинтеграция структуры макромолекулы, когда в мягких условиях идут реакции с преимущественным разрывом тех или иных типов связей в зависимости от силы реагента и избирательности его действия, и изучение ее в целом без изменения с помощью микроскопических, спектроскопических и пиролитических методов. К ним, в частности, относятся Раман и ИК-Фурье спектроскопия (FTIR) [30], ядерно-магнитный резонанс на атомах углерода  $^{13}\text{C}$  ( $^{13}\text{C}$  NMR) [31], пиролитические методы с использованием газовой хроматографии и масс-спектрометрии (Py-GC-MS) [32], а также химические методы, включающие окисление керогена сланца перманганатом калия [33].

В настоящее время существует большое количество молекулярных моделей, воспроизводящих органическую массу углей. Эти модели имеют разные уровни сложности и основаны на изучении мацералов и минеральных включений в углях, природных процессов структурно-молекулярного преобразования органического вещества угля под влиянием высокого давления и температур (углефикации), высвобождения метана из угольных пород, процессов ожигения, пиролиза, газификации и горения. Достаточно подробный обзор современного состояния вопроса по созданию детальных структурных моделей органической массы углей приведен в [24], где дан анализ моделей различных уровней сложности, которые описывают угли, находящиеся на разных стадиях метаморфизма.

На основе анализа экспериментального материала по идентификации структурных фрагментов и типов связей в органической массе угля можно сформулировать следующие общие закономерности строения органической массы угля [1]:

- основная часть органической массы угля представляет собой трехмерный полимер нерегулярного строения, жесткость каркаса которого усиливается внутренними донорно-акцепторными взаимодействиями;
- наряду с жесткой полимероподобной частью в органической массе угля присутствует и некоторое количество мономолекулярных или слабо-

полимеризованных веществ, ассоциированных с полимерным каркасом донорно-акцепторными взаимодействиями или иммобилизованных в порах;

- как неподвижная, так и подвижная фазы органической массы угля построены из различных по степени ароматизированности и числу гетероатомов фрагментов, соединенных в трех измерениях мостиками, которые представляют собой алифатические цепи, эфирные, тиофенные и, возможно, иминовые связи или их комбинации;

- функциональные группы в органической массе угля также весьма разнообразны и представлены в основном карбоксильными, сложноэфирными, карбонильными и гидроксильными кислородсодержащими группами, алкильными (реже циклоалкильными) заместителями, группами  $-SH$  и  $-NH_2$ , которые в основном прикреплены к ароматическим атомам углерода;

- по мере углефикации в органической массе угля уменьшаются содержание кислорода и атомные отношения  $H/C$  и  $O/C$ , что происходит за счет элиминирования  $CO_2$  и  $H_2O$ , реакций дегидрирования, ароматизации и деалкирования; следствием является прогрессирующая взаимная ориентация кольчатых фрагментов, их ароматизация, уменьшение длины мостиков до образования наиболее прочных структур, содержащих связи  $C^{ar} - C^{ar}$ ,  $C^{ar} - CH_2 - C^{ar}$ ,  $C^{ar} - O - C^{ar}$ .

Для того чтобы учесть неоднородность строения структурных единиц органической массы угля, ее изображают в виде достаточно больших блоков с молекулярной массой до 2000 и выше, включающих по существу 3–10 наиболее типичных первичных кластеров с молекулярной массой 250–450 и характерные связи между ними [34, 35]. Анализ таких схем и тенденции химической перестройки структуры угля в процессе метаморфизма и пиролиза приводят к заключению, что особенности строения структурных единиц органической массы угля удобнее представлять в виде ансамбля из конденсированных ароматических, гидроароматических и гетероциклических структур (кластеров), содержащих в виде заместителей различные функциональные группы (гидроксильные, метиловые, карбоксильные и другие). Можно предположить, что концентрации функциональных групп в органической массе угля должны быть характерными для каждого петрографически однородного угля. Типичная структурная модель макромолекулы органической массы угля представлена на рис. 2.5. Стрелками указаны наименее прочные мостиковые связи, разрывающиеся при нагреве в первую очередь.

Для определения исходного состава функциональных групп в угле в [36] разработана методика, позволяющая распределять атомы органической массы угля по функциональным группам на основании справочной информации по элементному составу и выходу летучих. При этом используются многочисленные экспериментальные данные различных авторов, полученные с использованием методов ИК-спектроскопии, ЯМР и рентгенографии. В качестве основного параметра, определяющего степень метаморфизма угля, принято содержание углерода  $C^{daf}$  в сухой беззольной массе угля.

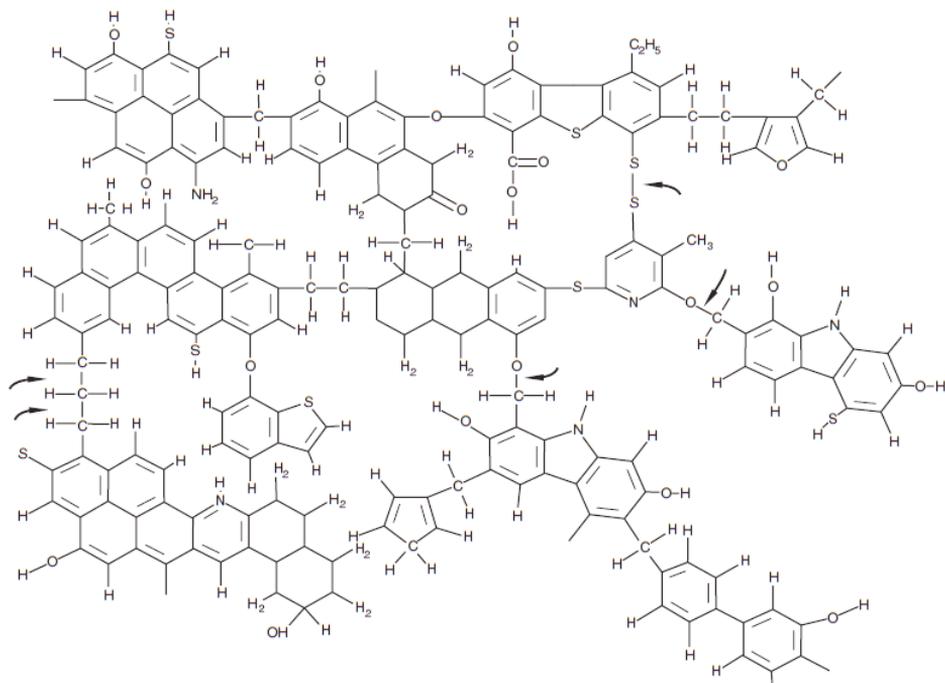


Рис. 2.5. Структура гипотетической макромолекулы угля

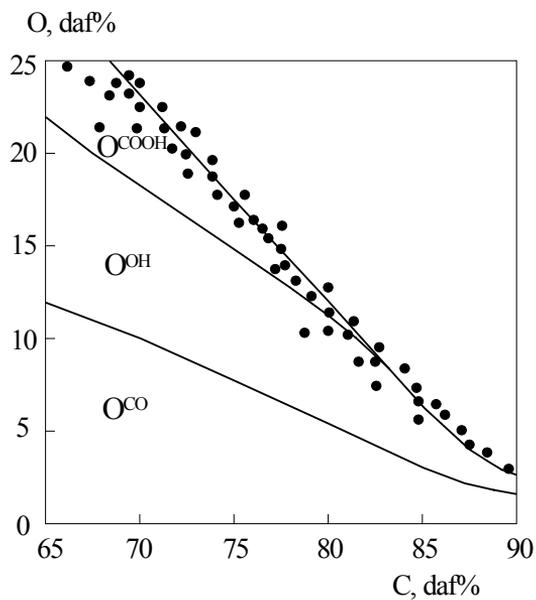


Рис. 2.6. Распределение  $O^{\text{daf}}$  по функциональным группам в зависимости от содержания  $C$  в угле [37, 38]. Точки – значения  $O^{\text{daf}}$  для различных углей России

При определении исходных концентраций функциональных групп  $Y_{i0}$  (кг/кг органической массы угля) предполагается, что весь кислород в структуре угля находится в группах  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{CO}$  и  $-\text{OH}$ . Распределение кислорода по этим группам для различных марок углей в зависимости от  $C^{\text{daf}}$  проведено на основе экспериментальных данных [37, 38]. На рис. 2.6 приведено среднее значение  $O^{\text{daf}}$  в зависимости от  $C^{\text{daf}}$  и распределение  $O^{\text{daf}}$  по группам. Точками нанесены значения  $O^{\text{daf}}$  для различных углей России [39]. При значительном отклонении содержания кислорода в рассматриваемом угле от среднего значения его распределение по группам проводится пропорционально среднему содержанию кислорода в группах при заданном значении  $C^{\text{daf}}$ . Данные, приведенные на рис. 2.6, могут быть аппроксимированы следующими зависимостями ( $\text{daf}\%$ ):

$$O^{\text{daf}} = (38z + 132)^{0.5} - 10, \quad (2.1)$$

$$z = -0,2 C^{\text{daf}} + 19,65 \leq C^{\text{daf}} \leq 95$$

$$O^{\text{COOH}} = O^{\text{daf}} - 3,75z + 0,5, \quad z \geq 2,1744, \quad (2.2)$$

$$0, \quad z < 2,1744;$$

$$O^{\text{CO}} = 1,53z + 0,79, \quad z \geq 2,1744, \quad (2.3)$$

$$0,5379 O^{\text{daf}}, \quad z < 2,1744;$$

$$O^{\text{OH}} = 2,22z - 1,29, \quad z \geq 2,1744, \quad (2.4)$$

$$0,4621 O^{\text{daf}}, \quad z < 2,1744.$$

Основное количество углерода в органической массе угля находится в ароматической и алифатической форме. Содержание ароматического углерода определяется параметром ароматичности  $fa$ , представляющим собой отношение ароматического углерода к  $C^{\text{daf}}$ . На рис. 2.7 представлено изменение  $fa$  в ряду метаморфизма углей по данным [40, 41]. Сплошной линией показана корреляция, полученная в [42]:

$$fa = 0,830526 - 2,008147 (C^{\text{daf}}/100) + 2,241218 (C^{\text{daf}}/100)^2. \quad (2.5)$$

Значительный рост ароматичности в углях высоких стадий метаморфизма связан с преобразованием алифатических (гидроароматических) структур в блоки ароматических соединений. На более поздних стадиях метаморфизма углей (антрациты) происходит удаление ароматического водорода и срастание конденсированных ароматических структур друг с другом. Преобразование гидроароматических структур в ароматические осуществляется также при термической деструкции угля в процессе выделения из гидроароматической части  $H^{\text{daf}}$  донорского водорода, который идет на стабилизацию свободных радикалов и образование молекулярного водорода.

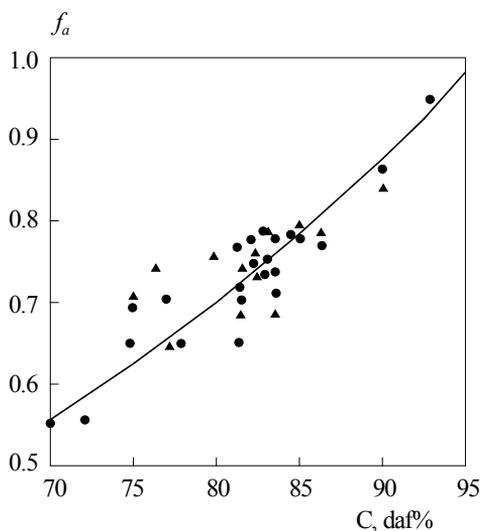


Рис. 2.7. Параметр ароматичности  $f_a$  в ряду метаморфизма углей [40, 41]

Весь водород в структуре угля кроме гидроксильных ( $-\text{OH}$ ) и карбоксильных ( $-\text{COOH}$ ) групп также находится в основном в ароматической и алифатической форме. Небольшое количество водорода содержится в тиольных ( $-\text{SH}$ ) и аминных ( $-\text{NH}_2$ ) функциональных группах, а также в гетероатомных кольцевых структурах, содержащих атомы S и N. По данным [40], массовое отношение  $\text{H}^{\text{ar}}/\text{C}^{\text{ar}}$  для углей с параметром  $\text{C}^{\text{daf}}$ , меняющимся от 70 до 90%, примерно постоянно и равно 0,0292. В этом случае содержание ароматического водорода в сухой беззольной массе угля равно:

$$\text{H}^{\text{ar}} = 0,0292 f_a \text{C}^{\text{daf}}. \quad (2.6)$$

Оставшаяся часть  $\text{C}^{\text{daf}}$  и  $\text{H}^{\text{daf}}$  находится в алифатической форме. Выделение донорского водорода из гидроароматических структур органической массы угля приводит к их превращению в ароматические. Долю гидроароматического углерода, перешедшего в ароматический, можно определить как разность конденсированного углерода (кокса)  $\text{C}^{\text{cond}}$ , образующегося при термической деструкции угля, и  $\text{C}^{\text{ar}}$ , причем:

$$\text{C}^{\text{cond}} = 100 - \alpha V^{\text{daf}}, \quad \text{C}^{\text{ar}} = f_a \text{C}^{\text{daf}}, \quad (2.7)$$

где  $V^{\text{daf}}$  – количество летучих, определенных стандартным методом. При этом можно предположить, что в ароматический водород переходит такое же количество молей гидроароматического водорода. При высоких температурах и больших скоростях нагрева в процессе пиролиза угля множитель  $\alpha$  может быть принят равным 1,8 [43].

## 2.4. Структурные модели керогена сланцев

Первая детальная структурная модель макромолекулы керогена применительно к сланцам месторождения Green River в США была предложена Йеном [2]. В отличие от более ранних структурных моделей в ней учитывается не только набор соединений, выделенных с помощью химических методов, но и спектроскопические детали структуры, полученные методами рентгеновской дифракции (XRD), FTIR, электронной спектроскопии для химического анализа (ESCA) и электронного парамагнитного резонанса (ESR). Спектроскопические методы позволяют получить информацию о строении макромолекулы керогена без разрушения ее структуры. Модель Йена базируется на следующих общих принципах строения структуры макромолекулы керогена, полученных с помощью как химических, так и физических методов [2]:

1. Ароматические группы в керогенах либо отсутствуют, либо присутствуют в небольшом количестве. Ароматичность керогена близка к нулю, что, впрочем, не исключает возможности существования изолированных двойных связей типа связей в гидроароматических или гетероциклических структурах.

2. Основой углеродного скелета служат нафтеновые структуры, соединенные гетероциклическими или произвольного типа разветвленными цепями.

3. Подвижные длинноцепочечные линейные полиметиленовые структуры со свободными концами отсутствуют. Это не исключает наличия элатеритовых структур со сшивающимися поперечными связями при четвертичных атомах углерода в виде полиметиленовых цепей или циклопарафинов.

4. Полярные группы (-OH, -SH, -COOH, -NH<sub>2</sub>), а также гетероатомы (N, S, O) располагаются на периферии макромолекулы.

5. Степень развития поперечных связей в центре и на периферии макромолекулы различна – во внешней области их больше, чем в центре.

6. Число связанных с нафтеновыми структурами длинных алкильных заместителей (от C<sub>17</sub> до C<sub>31</sub>) возрастает при переходе к центральным частям макромолекулы. Их свободные концы, по-видимому, расположены беспорядочно.

7. Внутри керогеновой матрицы могут свободно располагаться захваченные мономеры типа стеранов, тритерпанов и циклических каротиноидов. Эти молекулы могут быть извлечены из матрицы нагреванием или под действием растворителей.

8. Не установлена регулярность в разветвлении молекулярных цепей и в распределении поперечных связей. По-видимому, имеются меж- и внутримолекулярные водородные и ионные связи.

9. Возможно существование алмазоподобных структур типа адамантана и трехмерных углеродных макроциклов.

На основании вышеизложенного в [2] была предложена гипотетическая структурная 3D – модель мультиполимера, который воспроизводит органическую массу горючих сланцев месторождения Green River в США. Кероген данных сланцев относится к керогенам типа I по классификационной схеме, основанной на диаграмме Ван Кревелена. В дальнейшем модель была улучшена в работе [44] за счет привлечения дополнительных спектроскопических данных, что позволило уточнить состав и количество различных структурных составляющих, в частности O- и N-содержащих функциональных групп. Одновременно велись работы по созданию структурных моделей керогенов других типов. В частности, в [45] построена модель керогена типа II, находящегося на различных стадиях метаморфизма. Делались также попытки компьютерного моделирования структуры керогена (см., например, [46]). Однако построенные таким образом модели не нашли широкого распространения из-за громоздкости и меньшей наглядности.

Опыт создания моделей керогена говорит о том, что усложнение структуры макромолекулы и ее размеров не всегда улучшает качество модели. В недавно разработанной модели керогена сланца месторождения Nuadian (Китай) [47], относящегося к типу I, используется всего 16 структурных фрагментов, объединенных в конструкцию, оптимизированная геометрическая конфигурация которой приведена на рис. 2.8. Целью разработки модели явилось не выяснение всех деталей структуры макромолекулы, а построение усредненной конструкции, которая позволяет наилучшим образом описать экспериментально полученные физико-химические характеристики керогена. В соответствии с этим разработанная модель представляет макромолекулу керогена в относительно простой форме по сравнению с реальной

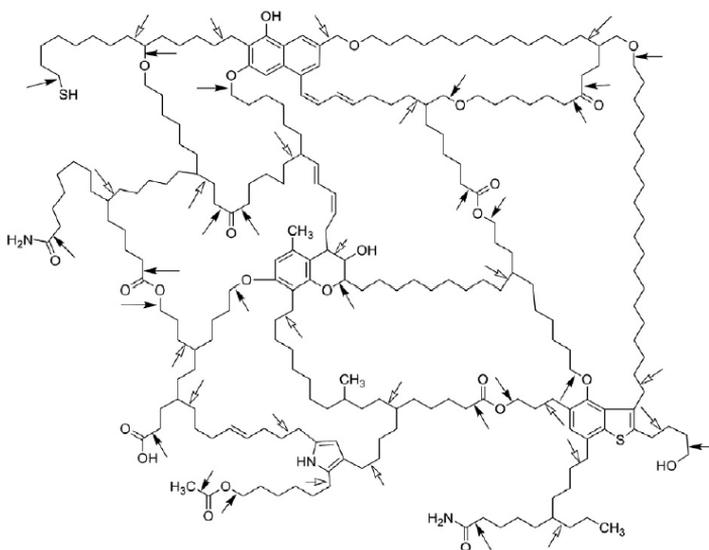


Рис. 2.8. Структурная модель керогена сланца месторождения Nuadian (Китай) [47]

структурой керогена, но тем не менее достаточно точно воспроизводит его энергетические, физические и пиролитические параметры. В таблице 2.1 структурные параметры модели сравниваются с экспериментально определенными значениями. Достаточно хорошее согласие результатов говорит об адекватности построенной структуры и реальной макромолекулы керогена.

Для изучения структурных характеристик керогена на молекулярном уровне в [47] использовался Py-GC-MS метод. Было показано, что в продуктах пиролиза доминируют *n*-алканы и *n*-алкены без преобладания четного или нечетного количества атомов углерода в молекуле. Наиболее высокие пики на хроматограмме дают газовые компоненты, представляющие небольшие углеводородные молекулы (от C<sub>1</sub> до C<sub>4</sub>), диоксид углерода и сульфид водорода. Остальные компоненты, присутствующие на хроматограмме, могут быть сгруппированы в четыре основных типа: *n*-алканы/алкены, *изо*-алканы/алкены, ароматические соединения и гетероциклические соединения с участием атомов азота, серы и кислорода. Площадь пиков на хроматограмме является количественной характеристикой различных соединений в общей массе макромолекулы. В частности, группа *n*-алканов/алкенов занимает 86,98 % от общей площади пиков, что указывает на преобладание метиленовых прямых цепей в углеродном каркасе данного керогена. Соответствующая величина для *изо*-алканов/алкенов, ароматических и гетероциклических соединений равна, соответственно, 2,13, 4,38 и 2,11 %. Органические азот и сера представлены в основном в составе гетероциклических соединений. Кислород в данном керогене имеет достаточно высокую концентрацию. Кислородсодержащие компоненты в продуктах пиролиза представлены в основном альдегидами, кетонами и фенолами, что указывает на наличие таких структурных элементов в макромолекуле керогена, как эфирные и сложноэфирные соединения.

**Табл. 2.1.** Структурные параметры керогена сланца месторождения Nuandian (Китай) [47]

| Структурный параметр                              | Эксперимент | Модель  |
|---|-------------|---------|
| Ароматичность, $f_a$                              | 10.32 %     | 10.21 % |
| Алифатический углерод, $f_{al}$                   | 87.48 %     | 85.85 % |
| Средняя длина метиленовых цепочек, C <sub>n</sub> | 18          | 12.5    |
| Степень разветвления цепочек                      | 4.2 %       | 4.5 %   |
| Степень замещения ароматических колец             | 0.56 – 0.71 | 0.75    |
| Отношение Н/С                                     | 1.67        | 1.67    |

Исследование структуры керогенов отечественных сланцев в основном проводилось применительно к сланцам Прибалтийского [5, 18–19, 48–49] и Кашпирского [21, 50] месторождений. Для идентификации составляю-

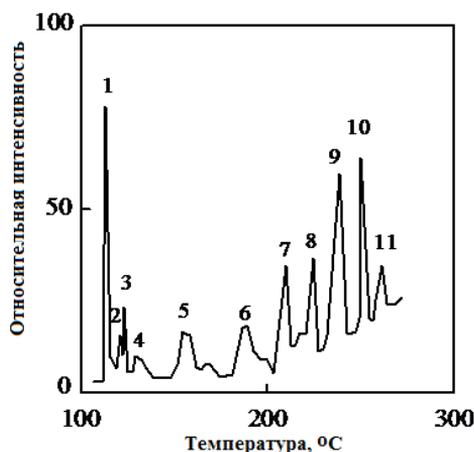
щих структуры использовались как пиролитические методы с применением газовой хроматографии и масс-спектрометрии, так и спектроскопические методы. Спектроскопическое исследование керогена Прибалтийского сланца-кукерсита методами FTIR и  $^{13}\text{C}$  NMR показывает наличие большого количества ароматических составляющих, в основном окисленных, которые соответствуют фенолам [18]. Окисленные ароматические соединения присутствуют также в продуктах разложения керогена, полученных при высокоскоростном пиролизе [5].

**Табл. 2.2.** Состав сланцевого масла (мас. %), полученного при высокоскоростном пиролизе Прибалтийского сланца-кукерсита [5]

| Соединения                         | Температура, К |       |       |
|------------------------------------|----------------|-------|-------|
|                                    | 790            | 830   | 870   |
| Фенолы                             | 11.02          | 21.53 | 14.14 |
| Алифатические углеводороды         | 9.01           | 4.80  | 3.85  |
| Моноциклическая ароматика          | 6.34           | 3.83  | 1.41  |
| Полициклическая ароматика          | 8.23           | 6.14  | 6.06  |
| Гетероциклические соединения       | 20.12          | 19.54 | 20.12 |
| Асфальтены и смолистые             | 12.49          | 18.86 | 18.52 |
| Осмоляющиеся и потери              | 32.79          | 25.30 | 35.90 |
| Выход масла, кг/(кг сухого сланца) | 0.089          | 0.233 | 0.266 |

В таблице 2.2 приведен состав сланцевого масла, определенный в [5] методом препаративной хроматографии. Видно, что концентрация фенолов в сланцевом масле имеет максимум при  $T = 830$  К. Содержание алифатических и ароматических углеводородов уменьшается при повышении температуры, а доля асфальтенов и других тяжелых составляющих увеличивается. Состав фенолов, выделенных из сланцевого масла, изучался методом газожидкостной хроматографии. Хроматограмма фенольной фракции приведена на рис. 2.9. Основными представителями фракции являются фенол, крезолы, ксиленолы, нафтолы и алкилрезорцины с длиной боковой цепи от  $\text{C}_4$  до  $\text{C}_9$ . При  $T = 790$  К фракция в основном состоит из алкилрезорцинов, а относительная концентрация простых фенолов незначительна. С повышением температуры картина несколько меняется, и при  $T = 790$  К преимущество резорцинов уже не наблюдается.

Легкая составляющая смеси жидких углеводородов (газовый бензин) состоит из парафинов (от *n*-пентана до *n*-нонана и 2,7-диметилоттана), олефинов (от бутена-1 до нонена-1) и аренов (от бензола до 1-метил-4-этилбензола). Средние концентрации данных компонентов фракции равны, соответствен-



**Рис. 2.9.** Хроматограмма фенольной фракции жидких продуктов пиролиза Прибалтийского сланца-кукерсита [5]: 1 – простые фенолы, 2 – *o*-крезол, 3 – (*m* + *n*)-крезолы, 4 – ксиленолы, 5 – нафтолы, 6 – 5-бутилрезорцин, 7 – 5-пентилрезорцин, 8 – 5-гексилрезорцин, 9 – 5-гептилрезорцин, 10 – 5-октилрезорцин, 11 – 5-нонилрезорцин

но, 15; 35 и 50 мас.%. При увеличении температуры массовое содержание парафинов и аренов в смеси уменьшается, а соответствующая величина для олефинов возрастает. Уменьшение содержания ароматических соединений происходит в основном за счет снижения концентрации более тяжелых алкильных производных бензола. Выход газового бензина возрастает примерно в 3 раза при увеличении температуры пиролиза от 830 до 930 К.

Более подробное изучение структурных фрагментов керогена сланца-кукерсита проведено в [18] где использовались как пиролитические, так и спектроскопические методы. Углеводородная составляющая жидких продуктов пиролиза керогена состоит из пяти групп, включающих гомологи *n*-алканов с числом атомов углерода до  $C_{34}$  и его средним значением  $C_{15}$ , *n*-алкенов-1 с числом атомов углерода до  $C_{30}$  и его средним значением  $C_{18}$ , *n*-алкилциклогексанов, *n*-алкилбензолов и 1-*n*-алкил-2-метилбензолов. Значительные вариации их взаимных концентраций в исследуемых образцах зависят от использованного метода пиролиза (традиционный или высокоскоростной). При высокоскоростном пиролизе сланца образуются соединения с меньшей длиной цепи. В небольших количествах выделены также *n*-алкилметилциклогексаны, *n*-алкил и *n*-алкенилциклопентаны, разветвленные алканы и *n*-алкенилциклогексаны. В целом углеводородная составляющая жидких продуктов пиролиза керогена сланца-кукерсита характеризуется доминирующими концентрациями *n*-алканов и *n*-алкенов-1, что указывает на существенный вклад длинных линейных алкильных цепей в структуре кукерсита. Дополнительно в продуктах пиролиза обнаружены полициклические ароматические соединения (нафталин,  $C_1 - C_3$  алкилнафталины, инден и другие), являющиеся остатками конденсированных ароматических кластеров.

Данные FTIR и  $^{13}\text{C}$  NMR спектроскопии [18] указывают на большой вклад в строение керогена сланца-кукерсита окисленных ароматических структур, большинство из которых идентифицируется с фенолами. Эта группа соединений состоит из трех основных подгрупп, соответствующих следующим базовым структурам: 3-*n*-алкилфенолам, 5-*n*-алкил-1,3-бензодиолам (алкилрезорцинам) и *n*-алкилгидроксибензофуранам. Хотя данная группа соединений является основной в пиролизатах сланца, следует помнить, что окисленные ароматические ядра в керогене всегда связаны длинными линейными алкильными цепочками. Поэтому отношение O/C для керогена сланца-кукерсита является относительно низким и, как результат, кероген может быть отнесен к промежуточному типу II/I. Следует отметить, что спектроскопические данные [18] по исследованию окисленных ароматических соединений несколько отличаются от данных [5] полученных при высокоскоростном пиролизе. Различие в основном касается состава данной фракции, так как при более высоких температурах, характерных для высокоскоростного пиролиза, длина боковых алкильных цепочек в фенолах меньше, чем при обычном пиролизе [18] что говорит о влиянии скорости нагрева на разрушение исходной структуры керогена.

Фракция алкилтиофенов в пиролизатах керогена сланца-кукерсита представлена двумя гомологическими группами: 2-*n*-алкилтиофенами и 2-*n*-алкил-5-метилтиофенами [18] Алкильная составляющая этих соединений характеризуется длинными боковыми линейными цепочками с общим числом атомов углерода от  $\text{C}_5$  до  $\text{C}_{17}$ . С другой стороны, данные высокоскоростного пиролиза указывают на преобладание низкомолекулярных соединений ( $\text{C}_1 - \text{C}_6$ ), что указывает на разложение длинных боковых алкильных цепей в условиях высокотемпературного нагрева.

Таким образом, результаты пиролитических и спектроскопических исследований структуры керогена Прибалтийского сланца-кукерсита показывают, что циклические структурные единицы в керогене связаны друг с другом длинными линейными алкильными цепочками, которые при пиролизе распадаются на углеводороды алифатического ряда (в основном *n*-алканы и *n*-алкены-1). Относительно небольшая интенсивность сигнала метиловых групп ( $-\text{CH}_3$ ) на FTIR-спектрограммах по сравнению с соответствующей величиной для других алифатических групп ( $-\text{CH}_2-$ ) говорит о низкой степени разветвления в алкильных цепочках. Остатки цепочек, связанные с циклическими группами, выходят при пиролизе в газовую фазу в виде рассмотренных выше фенолов, а также *n*-алкилциклогексанов, *n*-алкилбензолов, 1-*n*-алкил-2-метилбензолов и алкилтиофенов. Данная информация легла в основу молекулярной модели керогена сланца-кукерсита [49], которая приведена на рис. 2.10. В таблице 2.3 приведено распределение углерода и кислорода по функциональным группам применительно к данной модели. Видно, что основная масса углерода (до 65 %) сосредоточена в мостиковой структуре керогена. Кислород в основном (около 43 %) находится в гидрок-

сильных группах, связанных с ароматическими и гидроароматическими структурами, которые являются прекурсорами образования фенолов при пиролизе.

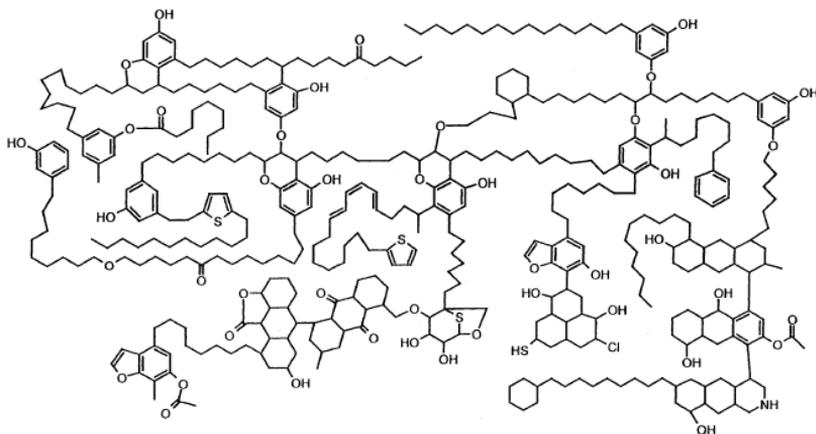


Рис. 2.10. Структурная модель керогена Прибалтийского сланца-кукерсита [49]

Кероген сланцев Кашпирского месторождения менее изучен и его молекулярная модель в настоящее время отсутствует. Достаточно подробное исследование данного керогена с использованием микроскопических, спектроскопических и пиролитических методов проведено в [21], где проанализированы химическая структура, исходные организмы и пути формирования. Данные FTIR-спектроскопии показывают интенсивное поглощение вблизи волновых чисел 2920, 2850, 1445 и 1375  $\text{см}^{-1}$ , что соответствует  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$  алифатическим группам. Окисленные составляющие детектируются как: (а) широкая полоса со средней интенсивностью при 3400  $\text{см}^{-1}$ , соответствующая О-Н группам; (б) полоса с центром при 1700  $\text{см}^{-1}$ , соответствующая С=С группам; и (в) широкая и интенсивная полоса с центром при 1050  $\text{см}^{-1}$ , соответствующая С – О связям. Несмотря на то, что пиролизаты данного керогена содержат относительно небольшое количество *n*-алканов и *n*-алкенов-1, присутствие *n*-алканолов и соединений органической серы с линейным каркасом подтверждает алифатический характер керогена. Исследование низкокипящих фракций сланцевого масла методом хроматографии показало [50], что сернистые соединения в этих фракциях представлены тиофеном и метилтиофенами. Образование сернистых гетероциклических соединений сланцевой смолы происходит в процессе термической деструкции серосодержащих фрагментов органического вещества. Количественное соотношение незамещенного тиофена и его производных в смоле зависит от температурного режима переработки сланца. При повышении температуры процесса увеличивается содержание тиофена в результате деалкилирования его производных.

Табл. 2.3. Распределение углерода и кислорода по функциональным группам в структурной модели керогена Прибалтийского сланца-кукерсита [49]

| Углерод           |                    |      | Кислород |               |      |
|-------------------|--------------------|------|----------|---------------|------|
| Группа            | Локализация        | %    | Группа   | Локализация   | %    |
| – CH <sub>3</sub> | конец цепочки      | 1.6  | – OH     | цепочка       | 20.5 |
|                   | цикл, сложный эфир | 2.6  |          | цикл          | 22.7 |
| > CH <sub>2</sub> | Цепочка            | 61.9 | – O –    | цепочка       | 9.1  |
|                   | Цикл               | 12.6 |          | цикл          | 20.5 |
| ≥ CH              | Цепочка            | 4.2  | –C(O)O–  | цепочка       | 13.6 |
|                   | Цикл               | 16.8 |          | цикл          | 4.6  |
| > C <             | Цикл               | 0.3  | > C = O  | цепочка, цикл | 9.0  |

## 2.5. Разрушение макромолекулы угля при нагреве

Термические превращения органической массы угля можно рассматривать как своего рода деполимеризацию, которая сопровождается отщеплением функциональных групп от макромолекулы угля с образованием продуктов термического разложения, конкурирующих между собой за атом донорского водорода, стабилизирующий свободные радикальные связи. Очевидно, что скорости образования продуктов пиролиза – газов, жидких продуктов (смолы) и коксового остатка – будут определяться природой химических связей, прикрепляющих функциональные группы к ароматическому каркасу макромолекулы. Поскольку количество и вид этих связей зависят от степени метаморфизма угля, наиболее быстрые превращения протекают в относительно молодых углях (от бурых углей до суббитуминозных и битуминозных).

Удовлетворительное совпадение с экспериментальными результатами дает расчет выхода продуктов пиролиза на основе предположения, что структурными элементами угля являются функциональные группы –COOH, –OH, –COOR, азотсодержащие фрагменты, алифатический углерод, гидроароматические соединения и нелетучая (высококонденсированная) часть [36]. Начинается процесс пиролиза с разрыва наиболее слабых мостиковых связей между структурными фрагментами органической массы угля, которые показаны стрелками на рис. 2.5, а также образования диоксида углерода, воды, метана, водорода и сероводорода с соответствующей ароматизацией твердых продуктов. Этот процесс иллюстрируется на рис. 2.11 [51]. Считается, что выход функциональных групп происходит независимо друг от друга, а кинетика выхода не зависит от сорта угля [52].

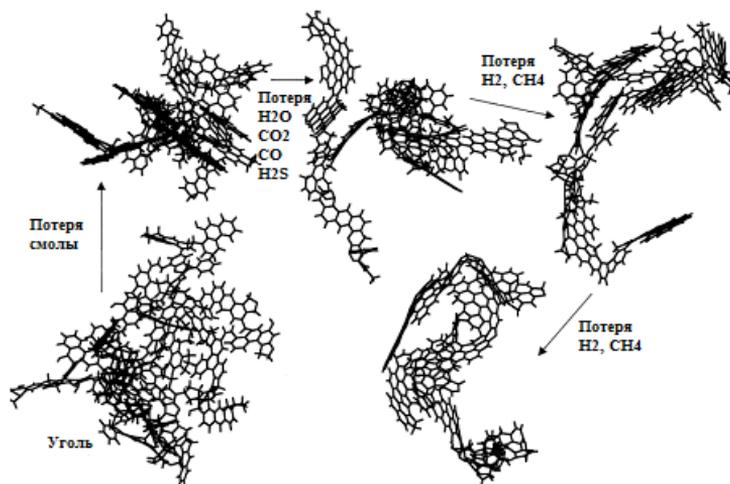


Рис. 2.11. Термическое разрушение гипотетической молекулы угля [51]

Термическое разложение органической массы угля, схематически представленное на рис. 2.11, предполагает следующую зависимость между функциональными группами и выделением легких газовых компонентов. При низких температурах происходит небольшая перегруппировка структуры ароматических колец. Одновременно идет отщепление замещенных групп и разложение алифатических (гидроароматических) структур, результатом чего является высвобождение  $\text{CO}_2$  из карбоксильных ( $-\text{COOH}$ ) групп,  $\text{H}_2\text{O}$  из гидроксильных ( $-\text{OH}$ ) групп, углеводородных газов из алифатических групп,  $\text{H}_2\text{S}$  из соединений типа тиола (меркаптана) и некоторого количества  $\text{CO}$  из слабо связанных эфирных групп. Одновременно с выходом легких газовых компонентов идет расщепление мостиковой структуры угля с выходом крупных молекулярных фрагментов – смолы. Смола при характерных температурах процесса находится в газообразном состоянии и должна рассматриваться как один из газовых компонентов. При больших температурах происходит разрушение и перегруппировка ароматических и гетероциклических структур. При этом высвобождается  $\text{H}_2$  из ароматического водорода,  $\text{CS}_2$  из тиофенов,  $\text{HCN}$  из азота колец и дополнительное количество  $\text{CO}$  из карбоксильных и слабо связанных эфирных групп. В течение этого процесса коксовый остаток графитизируется.

Термические превращения угля начинаются при температурах около  $200\text{ }^\circ\text{C}$ . Однако уже при нагреве до  $120\text{ }^\circ\text{C}$  выделяются физически связанная влага, а также адсорбированные углем газы (диоксид углерода, метан, компоненты воздуха). При этом не наблюдается заметного разложения органической массы угля, хотя не исключены определенные изменения ее внутренней структуры [1]. При температурах более  $200\text{ }^\circ\text{C}$  начинается выделение некоторого количества воды, образующейся при термическом разложении

органической массы угля, а также диоксида углерода. Это является результатом достаточно сложных химических превращений, затрагивающих в основном внешние полярные группы.

В диапазоне температур 250–325 °С процессы разложения органической массы угля усиливаются. Идет интенсивное выделение паров воды, диоксида углерода, выделяется некоторое количество сероводорода и органических соединений серы. На этой стадии заметно уменьшается содержание кислорода в угле, особенно угле ранней степени метаморфизма. Однако и в этом температурном интервале идет расщепление химических связей лишь на концевых участках макромолекулы угля. Глубоких изменений внутренней структуры органической массы угля еще не происходит.

При температурах выше 350 °С начинается основное разложение органической массы угля. Макромолекулы угля расщепляются на части с образованием короткоживущих свободных радикалов, претерпевающих рекомбинацию и переходящих при этом в стабильные системы. Процессы рекомбинации развиваются в двух конкурирующих направлениях: образование конденсированных твердых продуктов, отличающихся повышенным содержанием углерода и низким содержанием водорода, и образование жидких и газообразных продуктов, обогащенных водородом. Между этими группами продуктов и происходит перераспределение донорского водорода в ходе термического разложения.

Глубокое разложение органической массы угля и выделение жидких в обычных условиях высокомолекулярных веществ (смолы) завершается при температуре около 550 °С. При 550 °С остается твердый остаток – полукокс, поэтому процесс термической переработки, заканчивающийся при температурах 500–550 °С, обычно называют полукоксованием. При последующем нагревании протекают процессы дальнейшего уплотнения вещества полукокса, а также формирование и развитие микрокристаллических графитоподобных структур. Эти процессы сопровождаются отщеплением газообразных продуктов – в первую очередь водорода, а также некоторых количеств аммиака, метана, оксида углерода и азота. Примерно к 900 °С завершается образование достаточно концентрированного твердого углеродного остатка – кокса. Нагревание коксового остатка до более высоких температур ведет к освобождению его от гетероатомов, росту упорядоченности структуры и укрупнению образующихся микрокристаллов графита [1].

В процессе термической деструкции органической массы угля ароматический водород выходит в газовую фазу в виде  $H_2$ , а алифатические водород и углерод в виде углеводородов. Распределение максимального выхода углеводородных газов по компонентам ( $CH_4$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_3H_6$ ,  $C_3H_8$  и т.д.) может быть проведено на основании данных, приведенных в [53]. Предполагается, что выход азота топлива в газовую фазу происходит в виде HCN, а органической серы – в виде  $H_2S$ . Максимальный выход этих компонентов определяется на основании элементного состава топлива.

Смола состоит из минимально нарушенных фрагментов исходного угля. Полный ее состав, как правило, неизвестен и учет всех реакций, протекающих с ее участием, невозможен. Обычно считается, что состав смолы может быть удовлетворительно описан несколькими ключевыми компонентами, совокупность которых включает основные химические структуры, входящие в гипотетическую молекулу угля. Поэтому можно считать, что соотношение функциональных групп в смоле примерно такое же, как и в исходном угле [34]. В этом случае начальные значения концентраций функциональных групп  $Y_0$  (кг/кг органической массы угля), определяющих состав газовой фазы в процессе пиролиза угля, могут быть определены с помощью соотношений [36]:

$$\begin{aligned}
 \text{CO}_2: Y_0 &= 0.01375 (1 - \text{Tar}) \text{O}^{\text{COOH}}, \\
 \text{CO}: Y_0 &= 0.01750 (1 - \text{Tar}) \text{O}^{\text{CO}}, \\
 \text{H}_2\text{O}: Y_0 &= 0.01125 (1 - \text{Tar}) \text{O}^{\text{OH}}, \\
 \text{CH}_x: Y_0 &= 0.01 (1 - \text{Tar}) \text{H}^{\text{al}} (1 + 12/x), \\
 \text{H}_2: Y_0 &= 0.01 (1 - \text{Tar}) \text{H}^{\text{ar}}, \\
 \text{HCN}: Y_0 &= 0.0193 (1 - \text{Tar}) \text{N}^{\text{daf}}, \\
 \text{Смола}: Y_0 &= \text{Tar}.
 \end{aligned} \tag{2.8}$$

Здесь Tar – исходное массовое содержание смолообразующих структур в органической массе угля, определяемое на основании анализа экспериментальных данных.

## 2.6. Термическое разложение керогена сланцев

Многочисленные эксперименты по термическому разложению керогена показали, что первым определенным продуктом разложения является резиноподобное деполимеризованное промежуточное образование, превращающееся при дальнейшем нагревании в полутвердый битум [2]. На следующей стадии процесса битум разлагается с образованием вязкой смолы, которая распадается на смесь жидких углеводородов, полукоксовый газ и коксовый остаток. Из смеси жидких углеводородов обычно выделяют более тяжелую составляющую – сланцевое масло и более легкую составляющую – газовый бензин. В отличие от керогена, который не растворяется в органических растворителях, битум представляет собой нелетучее вещество, растворимое в бензоле. При традиционном пиролизе, который характеризуется небольшими скоростями нагрева, значительная часть битума коксуется. Высоко-скоростной пиролиз позволяет практически полностью разложить битум на летучие составляющие [4]. Следует отметить, что процесс разложения керогена происходит постепенно и ни одна из упомянутых выше стадий процесса не определяется четко.

В целом процесс термического разложения керогена можно представить в виде совокупности большого числа взаимосвязанных между собой элементарных реакций, характеризующихся разрывом соответствующих связей в макромолекуле керогена. Полный набор реакций и последовательность их протекания зависят от структуры керогена и условий проведения процесса и не поддаются точному определению. Это накладывает серьезные ограничения на существующие модели процесса, которые разрабатываются с целью дать законченное описание механизма формирования продуктов пиролиза в зависимости от основных параметров процесса.

Основываясь на анализе энергий связи в структуре керогена типа I, изображенной на рис. 2.8, в [47] сделана попытка предсказать последовательность разрыва связей между отдельными структурными фрагментами керогена при его термическом разложении. Наиболее слабые связи, разрывающиеся в первую очередь, представлены на рисунке сплошными стрелками. Полые стрелки указывают на более сильные связи, которые разрываются на следующей стадии процесса. Общая картина разрушения структуры керогена в условиях пиролиза показана на рис. 2.12, где выделены три основные стадии процесса, учитывающие последовательность разрыва соответствующих связей в макромолекуле керогена.

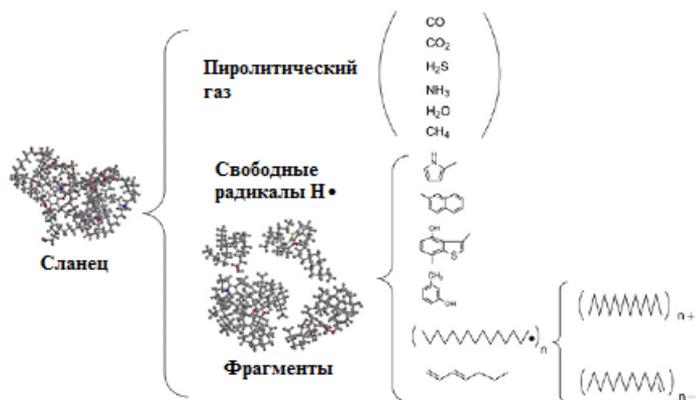


Рис. 2.12. Схема термического разложения керогена типа I по стадиям и соответствующие продукты пиролиза для сланца месторождения Huadian (Китай) [47]

На первой стадии процесса происходит разрыв наиболее слабых химических связей в позициях, которые примыкают к атомам углерода, находящимся в карбонильных функциональных группах и гетероатомных структурных элементах (декарбоксиляция и декарбонизация эфиров и кетонов). При этом происходит распад (деполимеризация) трехмерной структуры керогена с образованием донорского водорода, идущего на стабилизацию свободных радикальных связей. Одновременно идет отщепление замещенных групп, результатом чего является высвобождение CO<sub>2</sub> из карбоксильных

(-COOH) групп. На второй стадии процесса происходит разрыв слабых C–C связей в позициях, находящихся в областях с большой плотностью сшивания структурных элементов керогена, а также  $\beta$ -связей, примыкающих к ароматическим кольцам. Здесь следует отметить, что ароматические структуры имеют прямое влияние на прочность смежных связей, делая порядок связи более высоким в  $\alpha$ -позиции и более низким в  $\beta$ -позиции. Это важное явление подтверждено в экспериментах по пиролизу чистых ароматических углеводородов (механизм  $\beta$ -расщепления). И, наконец, на третьей стадии процесса термического разложения керогена происходит разрыв C–C связей, находящихся в любых позициях алифатических цепочек. При этом генерируется множество различных групп свободных алкильных радикалов, на стабилизацию которых расходуется донорский водород.

Как показывают эксперименты по пиролизу керогена данного типа, доминирующей структурой при пиролизе алкенов являются *n*-алкены-1. Отсюда следует, что свободно-радикальные реакции являются основным механизмом термического разложения керогена сланца месторождения Huadian (Китай) [47]. Свободные алкильные радикалы, образующиеся в процессе пиролиза, могут преобразовываться в *n*-алкены при потере свободных валентностей и в *n*-алканы при образовании свободных валентностей с последующей их стабилизацией донорским водородом. Следует отметить, что для образования *n*-алкенов требуется больше энергии, чем для образования *n*-алканов, причем требуемая энергия прямо пропорциональна длине цепочки. Таким образом, короткие алкильные радикалы ( $C < 13$ ) имеют склонность генерировать алкены в противоположность длинным алкильным радикалам ( $C > 13$ ). Тот факт, что содержание *n*-алкенов в продуктах пиролиза должно уменьшаться с ростом длины цепочки, хорошо подтверждается экспериментальными данными.

Средняя длина цепочки *n*-алканов/алкенов, полученная в экспериментах [47] по пиролизу сланцев, больше, чем в построенной структурной модели, изображенной на рис. 2.8. Это хорошо видно из таблицы 2.1, где экспериментальное значение величины  $C_n$  равно 18, а теоретическое – 12,5. Данный факт может быть объяснен кинетическим механизмом разрушения структуры макромолекулы керогена, использованным в данной работе. Этот механизм учитывает только разложение больших углеводородных молекул на маленькие и пренебрегает обратным процессом роста или рекомбинации маленьких углеводородных молекул, что наблюдается в реальных экспериментальных условиях [54].

В настоящее время имеется большое количество работ по исследованию термического разложения керогенов других типов (см., например, [55–61]). Кероген типа II наиболее подробно изучен в работе [57], где на основании полученных экспериментальных данных разработана полная кинетическая схема разложения керогена с учетом как первичных, так и вторичных процессов. Продукты пиролиза разделены на 12 химических классов в соот-

ветствии с их молекулярным весом и термической устойчивостью. Среди них три класса представляют стабильные соединения (метан, кокс и смесь бензол/толуол/ксилены/нафталин) и девять классов – нестабильные соединения (этан, углеводороды  $C_3 - C_5$ , ароматические углеводороды  $C_9 - C_{13}$ , насыщенные углеводороды  $C_6 - C_{13}$ , насыщенные углеводороды  $C_{14+}$ , нестабильная ароматика  $C_{14+}$ , полициклические ароматические углеводороды, кероген и полукокс). Построенная кинетическая схема состоит из четырех типов реакций:

1. Реакции деполимеризации керогена и тяжелых продуктов пиролиза, таких как смолы и асфальтены. Этот тип реакций рассматривает в качестве реагентов наиболее неустойчивые соединения, которые, по всей вероятности, генерируются при разрыве C–O или C–S связей. В качестве продуктов данного типа реакций выступают тяжелые растворимые соединения и небольшое количество газовых и жидких углеводородных компонентов.

2. Реакции разрыва C–C связи при отщеплении насыщенных  $C_{6+}$  цепочек. Эти реакции протекают с более высокими энергиями активации, чем предыдущие, и генерируют более короткие алифатические цепочки, но с небольшим выходом метана и этана.

3. Реакции деметилирования ароматических структур, таких как соединения  $C_9 - C_{13}$ , полициклические ароматические углеводороды  $C_{14+}$  и нерастворимый остаток. Продуктами данной группы реакций являются газовые компоненты и кокс.

4. Реакции разрыва C–C связи в алифатических цепочках  $C_3 - C_5$  с образованием в основном метана и этана.

## 2.7. Вторичные химические реакции

Летучие продукты термического разложения органической массы угля включают оксиды углерода, углеводороды, водород, пиролитическую воду и смолу. Состав смолы определяется в основном высокомолекулярными углеводородными компонентами (алифатическими и ароматическими) с молекулярным весом от  $C_{10}$  до  $C_{16}$ . Данные компоненты обладают высокой реакционной способностью, что приводит к различным вторичным химическим реакциям с их участием как внутри частиц угля при движении продуктов пиролиза по порам частицы [62], так и после выхода продуктов в окружающее пространство [63]. Вследствие большого молекулярного размера этих компонентов их диффузионные коэффициенты меньше, чем у других компонентов летучих, что увеличивает их время пребывания в порах угольных частиц и степень их конверсии во вторичных реакциях.

Вторичные реакции являются сложными химическими процессами, зависящими от типа угля, скорости нагрева угольных частиц, времени пребывания летучих в реакционной зоне, температуры, процессов тепло- и массопереноса внутри и вне угольных частиц, а также физических свойств

угольной массы (пористость, твердость, способность к набуханию и агломерации и т.д.). Эти реакции могут быть гетерогенными или гомогенными (газофазными или жидкофазными). В зависимости от геометрии реактора, его рабочих параметров и типа угля вторичные реакции могут оказывать минимальное или доминирующее влияние на:

- степень конверсии угля в процессе пиролиза или газификации, включая распределение продуктов между твердыми, жидкими и газообразными;
- реакционную способность образующегося кокса за счет изменения пористой структуры коксовых частиц или активных центров на их поверхности;
- распределение серы, азота и кислорода между продуктами конверсии угля в процессе его пиролиза или газификации;
- образование сажи, полициклических ароматических углеводородов и других сложных органических соединений, приводящих к загрязнению окружающей среды;
- процессы воспламенения и стабильности применительно к сжиганию твердого топлива горения в пылеугольном факеле.

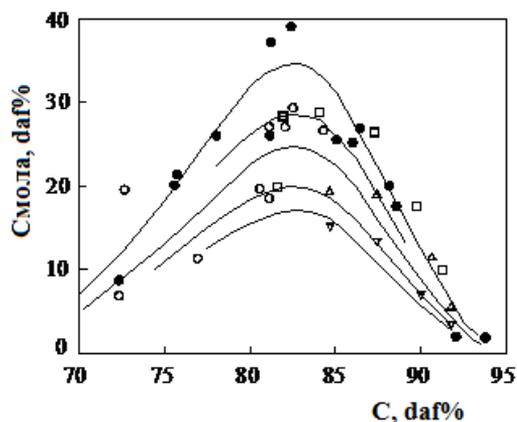
К вторичным реакциям, протекающим в порах частиц угля перед выходом летучих во внешнюю среду, относятся в основном крекинг тяжелых углеводородных компонентов, входящих в состав смолы, с образованием более легких молекул (метан, водород и т.д.), их конденсация и полимеризация с отложением некоторого количества углерода (кокса) [64]. Как показывают экспериментальные исследования [65] по пиролизу лигнита штата Монтана, рост давления в окружающей среде ведет к уменьшению выхода смолы за счет вторичных реакций и, соответственно, к увеличению выхода газа и кокса. Отложение кокса внутри угольных частиц дает уменьшение общего выхода летучих. Выход продуктов пиролиза и, соответственно, глубина протекания вторичных реакций наиболее чувствительны к изменению давления для пластичных (спекающихся) углей, в которых выделение летучих из угольной массы осуществляется в пузырьках газа, поднимающихся из центра частиц к их периферии. Однако для крупных угольных частиц влияние давления на данные параметры процесса для непластичных углей также должно учитываться [62]. В последнем случае протекание вторичных реакций должно рассматриваться в сочетании с процессами тепло- и массопереноса внутри и вне угольных частиц [66, 67].

Как отмечалось выше, важным параметром процесса разложения органической массы угля является исходное массовое содержание в ней смолообразующих структур  $Tar$ , входящее в выражения (2.8) для начальных значений концентраций функциональных групп  $Y_{i0}$ . Результаты экспериментальных исследований показывают, что основное влияние на величину  $Tar$  оказывают тип угля и давление окружающего газа  $p_a$ , тормозящее процесс диффузии компонентов смолы в порах частицы и способствующее их крекингу и конденсации на стенках пор. В работе [68] сделана попытка опреде-

лить эмпирическую зависимость  $T_{ar}$  от элементного состава органической массы угля и давления для мелких угольных частиц на основе анализа многочисленных экспериментальных данных. В работе [36] эти данные аппроксимированы более простой зависимостью:

$$T_{ar} = 0.106 z^2 \exp(-0.16 z^2) [1 - 0.357 \arctg(0.5 \lg p_a)], \quad (2.9)$$

где  $z = -0.2 C^{daf} + 19$ ,  $T_{ar}$  измеряется в массовых долях (daf), а  $p_a$  – в атм.



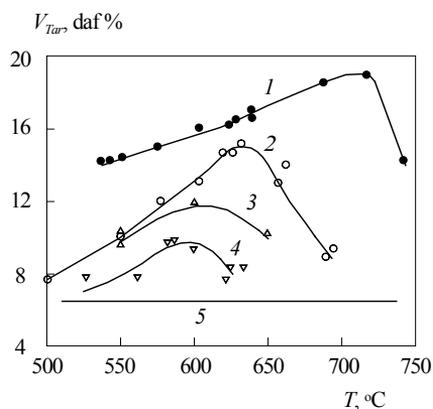
**Рис. 2.13.** Зависимость исходного содержания смолы от степени метаморфизма угля при высокоскоростном пиролизе [36]. Давление в окружающей среде  $p_a = 10^{-4}$  (•); 0.1 (□); 1 (○); 10 (Δ) и 100 (▽) атм.

На рис. 2.13 результаты расчета по формуле (2.9) сравниваются с экспериментальными данными, приведенными в [68]. Для крупных угольных частиц давление внутри частицы отличается от  $p_a$  и при фиксированном значении радиальной координаты является функцией времени. Тем не менее, как показывают результаты расчета процессов тепло- и массопереноса внутри угольных частиц, проведенного в [36], изменение давления внутри частицы значительно меньше диапазона изменения  $p_a$ , показанного на рис. 2.13. Поэтому и в случае крупных угольных частиц выражение (2,9) можно использовать для оценки величины  $T_{ar}$  с учетом вторичных химических реакций во внутрипоровом пространстве угольной частицы.

Процесс термической деструкции органической массы пылевидных частиц угля не зависит от природы несущего газа, так как во время бурного образования и выделения летучих продуктов их поток, идущий из частиц, так велик, что окружающий частицу газ не может реагировать с поверхностью частиц. На второй стадии процесса летучие продукты, выделившиеся из угля, попадают в несущий поток, нагретый до высоких температур. Вторичные химические превращения, которые они при этом претерпевают,

зависят от состава несущего газа [69]. Многочисленные экспериментальные исследования высокоскоростного пиролиза угля при скоростях нагрева  $10^2$ – $10^7$  К/с показали [3, 70], что высокоскоростной пиролиз радикально отличается от обычного пиролиза при скоростях нагрева 1–100 К/мин. [71]. К числу основных факторов, от которых зависит выход продуктов пиролиза, относятся тип угля, температура и продолжительность процесса пиролиза, а также время пребывания продуктов в высокотемпературной зоне, которое определяет глубину протекания вторичных химических реакций после выхода летучих в окружающую среду [72].

Смола является, как правило, наиболее ценным продуктом пиролиза угля. Ее можно использовать как жидкое котельное топливо (теплота сгорания порядка 36 МДж/кг) и сырье для получения электродного кокса, а также ценное химическое и техническое сырье. Как показали экспериментальные исследования высокоскоростного пиролиза Ирша-Бородинского угля, проведенные в ЭНИНе [3], выход смолы с уменьшением времени пребывания продуктов пиролиза в реакционной зоне значительно повышается. Экспериментальные данные были получены как на лабораторных установках периодического и непрерывного действия с газовым и твердым теплоносителем, так и на опытно-промышленной установке непрерывного действия с комбинированным теплоносителем (газовый и твердый). Для наглядности все данные по выходу смолы приведены на рис. 2.14. На этом же рисунке для сравнения показан выход смолы, полученный из Ирша-Бородинского угля в реторте Фишера при температуре 500–550 °С (пиролиз угля с низкими скоростями нагрева). Последние данные показаны на графике в виде прямой линии, параллельной оси абсцисс, так как известно, что при дальнейшем повышении температуры выход смолы при медленном нагреве частиц угля не увеличивается.



**Рис. 2.14.** Зависимость выхода смолы от температуры процесса высокотемпературного пиролиза Ирша-Бородинского угля при различном времени пребывания  $\tau$  продуктов пиролиза в реакционной зоне [3]:  $\tau = 0,3$  (1, ●);  $0,7$  (2, ○);  $2,0$  (3, Δ);  $8,0$  с (4, ▽).

Кривая 5 – данные, полученные в реторте Фишера

Как видно из приведенных на рис. 2.14 зависимостей, при медленном нагреве частиц угля получается значительно меньше смолы, чем на любой установке высокоскоростного пиролиза. Это говорит о существенном различии протекания процесса при низких и высоких скоростях нагрева. В первом случае, как отмечалось выше, сильное влияние на выход продуктов пиролиза в окружающее пространство оказывают вторичные химические реакции внутри угольных частиц. К ним в основном относятся крекинг тяжелых углеводородных компонентов, входящих в состав смолы, их конденсация и полимеризация с отложением некоторого количества углерода в коксовом остатке. При высокоскоростном пиролизе выход смолы сильно зависит от времени пребывания продуктов пиролиза в высокотемпературной зоне. Из приведенных зависимостей видно, что чем меньше время реагирования, тем меньше выход смолы. При этом максимально возможный выход смолы сдвигается в зону более высоких температур. Это говорит о том, что ход вторичных химических реакций в газовой фазе оказывает сильное влияние на формирование продуктов пиролиза. Чем меньше время реагирования, тем больше его влияние на выход смолы и тем больше возможностей для управления процессом высокоскоростного пиролиза. Максимальный выход смолы при высокоскоростном пиролизе Ирша-Бородинского угля в 2–3 раза превышает ее выход в реторте Фишера при пиролизе с низкими скоростями нагрева.

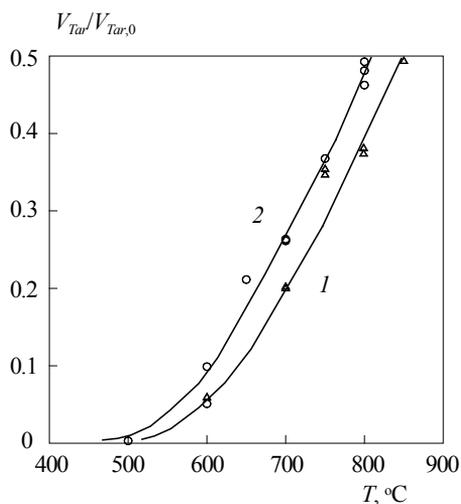


Рис. 2.15. Разложение смолы в высокотемпературной зоне в зависимости от температуры и времени процесса [63]:  $\tau = 0.6$  (1,  $\Delta$ ); 1.1 с (2,  $\circ$ )

Аналогичные результаты по влиянию вторичных химических реакций, связанных с разложением смолы в газовой фазе, на общий выход летучих при пиролизе различных углей получены в работах [63, 71–72]. Влияние времени пребывания продуктов пиролиза в высокотемпературной области

на степень конверсии смолы для битуминозного угля Pittsburgh Seam No. 5 [63] показано на рис. 2.15. Видно, что при температурах  $T = 700\text{--}800\text{ }^{\circ}\text{C}$  и временах пребывания  $\tau = 0,6 - 1,1$  с происходит интенсивное разложение смолы (до 30–50 %) с образованием легких газовых компонентов в качестве продуктов разложения. Хотя степень конверсии при температурах ниже  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  практически равна нулю, при температуре  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  она достигает 60 %. С ростом температуры процесса увеличивается выход газообразных компонентов, концентрация которых в продуктах пиролиза достигает своего максимального значения при температурах порядка  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  [70].

## 2.8. Разложение сланцевого масла

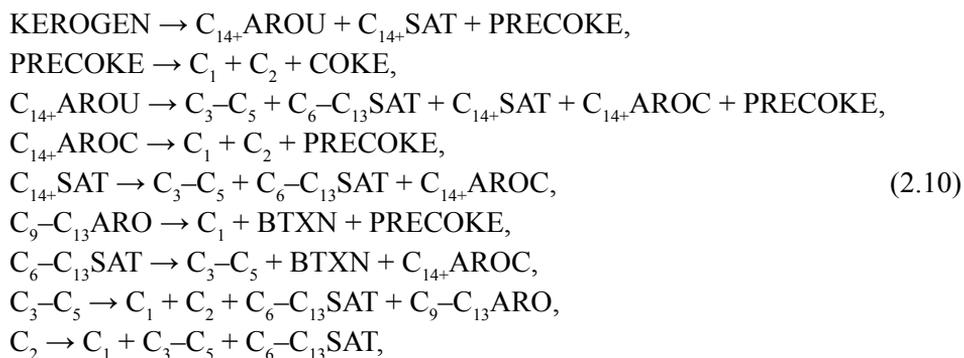
Вышедшие в результате термической деструкции керогена летучие продукты пиролиза некоторое время находятся в высокотемпературной зоне реактора-пиролизера. При этом протекают различные вторичные реакции – в основном крекинг, конденсация и полимеризация сланцевого масла с отложением кокса на частицах топлива и золы и выделением соответствующего количества газа. В реакторах с твердым теплоносителем образующиеся высокомолекулярные продукты пиролиза фильтруются через слой твердых частиц перед попаданием в зону свободного пространства в верхней части реактора. Так как массовый расход теплоносителя в подобных реакторах, как правило, значительно больше расхода топлива, заметный вклад в кинетику вторичных химических реакций может вносить коксование сланцевого масла на частицах теплоносителя. Таким образом, построение кинетической модели вторичных реакций является важным этапом на пути создания математических моделей реакторов-пиролизеров [73].

Как уже отмечалось выше, основными продуктами термического разложения керогена являются: смесь жидких углеводородов, полукоксовый газ и коксовый остаток. Из смеси жидких углеводородов обычно выделяют более тяжелую составляющую – сланцевое масло и более легкую составляющую – газовый бензин. Анализ состава сланцевого масла (см. таблицу 2.2) показывает, что оно состоит в основном из фенолов, алифатических углеводородов, моноциклических ароматических углеводородов, полициклических ароматических углеводородов, гетерогенных соединений, асфальтенов и смолистых веществ. При нахождении длительное время в зоне высоких температур все эти высокомолекулярные соединения распадаются на более мелкие составляющие, тем самым снижая выход жидких продуктов пиролиза, которые являются наиболее ценным сырьем термической переработки сланца.

Процесс термического разложения углеводородов, образовавшихся при пиролизе керогена и находящихся в газообразном состоянии в высокотемпературной зоне реактора, описывается множеством элементарных реакций, которые протекают одновременно и последовательно. В первом приближении всю совокупность этих реакций можно условно разделить на две

последовательные стадии [54, 74]. На первой стадии протекают первичные реакции термического расщепления алканов и циклоалканов с образованием олефинов, диолефинов и алканов с меньшим, чем у исходных углеводородов или равным числом атомов углерода, а также водорода. На второй стадии образовавшиеся олефины и диолефины участвуют в реакциях дегидрирования, дальнейшего расщепления и конденсации с образованием циклических ненасыщенных (циклополиены) и ароматических углеводородов. В ходе дальнейших преобразований образуются все более сложные полициклические ароматические углеводороды. В итоге эти соединения, выделяя водород и частично адсорбируясь на поверхностях твердых частиц, образуют твердую пленку углерода (процесс коксования).

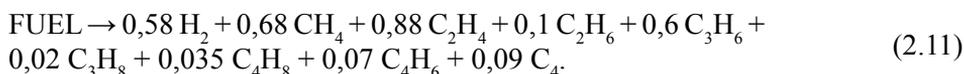
Из-за проблем, связанных со сложностью идентификации всех продуктов пиролиза керогена и большой неопределенностью в измерении концентраций идентифицированных соединений применительно к продуктам пиролиза керогена, а также с большими трудностями, возникающими при описании гидродинамических особенностей течения внутри конкретного реактора, детальные кинетические схемы разложения продуктов пиролиза керогена не получили должного развития. В настоящее время используются в основном квазиглобальные кинетические модели процесса, в которых разложение сланцевого масла или основных его составляющих описывается одной или несколькими глобальными реакциями с последующим преобразованием низкомолекулярных продуктов в серии элементарных химических реакций [57, 75–78]. Наибольший интерес здесь представляет квазиглобальная кинетическая модель, разработанная в работе [78], которая позволяет смоделировать общий процесс разложения керогена в свободном от твердой фазы объеме реактора с учетом как первичных, так и вторичных химических реакций. Кинетическая схема модели представлена следующей последовательностью реакций:



где  $C_{14+}\text{AROU}$  – нестабильные ароматические соединения  $C_{14+}$ ,  $C_{14+}\text{AROC}$  – конденсированные ароматические соединения  $C_{14+}$ ,  $\text{PRECOKE}$  – полукок,  $\text{SAT}$  – насыщенные углеводороды и  $\text{BTXN}$  – смесь бензол/толуол/ксилены/

нафталин. Данная кинетическая модель может быть использована как для моделирования отдельного процесса крекинга сланцевого масла, так и для описания общего процесса разложения керогена с последующим термическим преобразованием образующихся продуктов пиролиза сланца.

В квазиглобальной модели [75] начальная стадия разложения сланцевого масла описывается глобальной реакцией первого порядка, которая генерирует набор продуктов разложения заданного состава:



Последующие химические реакции разложения образующихся компонентов пиролиза исходного топлива являются общими для всех топлив и определяются только температурными условиями внутри реактора. Модель прошла тестирование на многочисленном экспериментальном материале и рекомендована для моделирования термического разложения различных топлив, начиная от нефти и керосина и кончая сланцевым маслом.

При исследовании химических процессов в реальных реакторах наряду с квазиглобальными моделями широко используются и более простые глобальные модели, которые позволяют достаточно строго проследить динамику процесса без детализации основных компонентов, но одновременно учесть процессы тепло- и массообмена внутри реактора. В частности, глобальная модель термического разложения сланцевого масла в реакторе-пиролизере барабанного типа предложена в [73] на основании анализа экспериментальных данных по выделению продуктов высокоскоростного пиролиза Прибалтийского сланца-кукерсита. Модель учитывает прогрев частиц топлива твердыми частицами теплоносителя, выделение летучих (сланцевое масло, газ, газовый бензин), разложение сланцевого масла в свободном объеме реактора, а также коксование сланцевого масла на частицах теплоносителя. При этом кинетика термического разложения сланцевого масла описывается химической реакцией первого порядка.

Термическое разложение высокомолекулярных продуктов пиролиза керогена сланца сопровождается их коксованием на твердых частицах теплоносителя. Процесс происходит на поверхности коксового слоя (полиароматической структуры, состоящей из связанных бензольных колец) и может быть представлен в виде химического реагирования газофазных компонентов с различными поверхностными компонентами, как это показано на рис. 2.16. Набор элементарных обратимых химических реакций, описывающих нарастание коксового слоя, может быть разделен на пять классов [79]:

1. Реакции отщепления атома водорода от конденсированной ароматической структуры газофазными радикалами и обратные реакции.

2. Реакции замещения радикалов на поверхности конденсированной ароматической структуры и обратные реакции.

3. Реакции присоединения радикалов с конденсированной ароматической структуры к газофазным олефинам и обратные реакции  $\beta$ -расщепления.

4. Реакции присоединения газофазного радикала к олефиновой поверхностной компоненте и обратные реакции распада.

5. Реакции циклизации радикальных поверхностных компонентов и обратные реакции дециклизации.

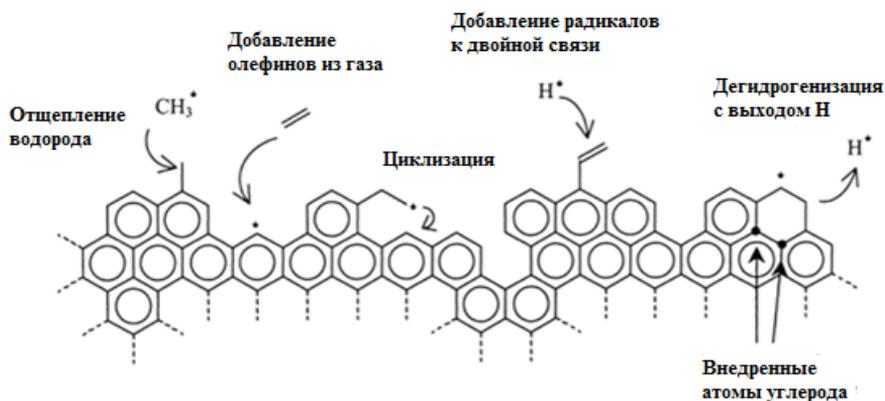


Рис. 2.16. Кинетическая схема наращивания ароматической структуры на твердой поверхности при коксовании газофазных компонентов [79]

Более простые модели коксования сланцевого масла на твердых поверхностях описывают кинетику процесса в приближении одной глобальной реакции [80]. Константа скорости такой реакции определяется на основании подгонки расчетных кривых к имеющимся экспериментальным данным. В модели [81] кинетика коксования сланцевого масла на твердых частицах золы измерена для восьми австралийских сланцев разного исходного состава. Константа скорости зависит от удельной поверхности частиц золы, концентрации сланцевого масла и температурных условий в реакторе. Модель была использована в качестве структурного элемента в математической модели реактора-пиролизера барабанного типа [82], позволяющей наиболее полно описать совокупность физико-химических процессов, протекающих в установке УТТ-3000.

## 2.9. Газификация твердого топлива

Следующей химической стадией высокотемпературного преобразования твердого топлива является взаимодействие коксового остатка, образующегося при пиролизе топлива, с газовыми компонентами окружающей среды (горение и газификация). Под газификацией твердого топлива понимается неполное окисление углерода топлива, причем в качестве окислителей, которые иногда называют газифицирующими агентами, используют кислород

(или обогащенный им воздух), водяной пар, диоксид углерода или смеси указанных веществ. Газификации может быть подвергнуто большинство известных видов твердого топлива. В зависимости от соотношения исходных реагентов, температуры, продолжительности реакции и других факторов можно получать в качестве продукта газификации газовые смеси самого разного состава.

Процесс газификации коксового остатка твердого топлива зависит от множества рабочих параметров, основными из которых являются тип твердого топлива, давление и температура в окружающей среде, состав газифицирующего агента, состав минеральной части коксового остатка, размер частиц топлива, геометрия реактора и другие. Исследование реактивной способности коксов, полученных из различных углей, показало [83], что коксы низкосортных углей более активны, чем коксы высокосортных углей. В процессе пиролиза частицы бурых углей образуют хорошо развитую пористую структуру, в то время как битуминозные угли склонны к спеканию и вспучиванию [84]. Это происходит из-за того, что летучие продукты пиролиза битуминозных углей содержат большое количество высокомолекулярных углеводородных компонентов, способных к сажеобразованию, а низкосортные угли типа лигнита при пиролизе выделяют в основном  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и легкие углеводороды. Кислородсодержащие функциональные группы в органической массе угля действуют как активные или обменные центры, которые могут собирать способные к обмену катионы, такие как натрий, кальций, калий и железо [85]. После удаления из угля соответствующих неорганических составляющих коксы низкосортных углей проявляют такую же активность, что и высокосортные угли.

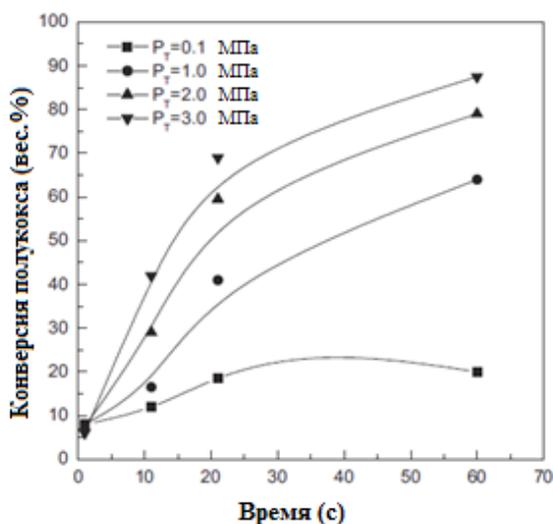
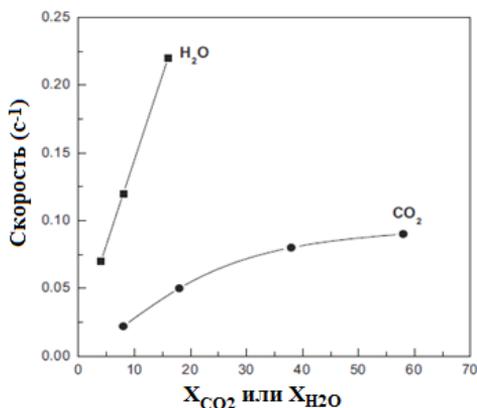
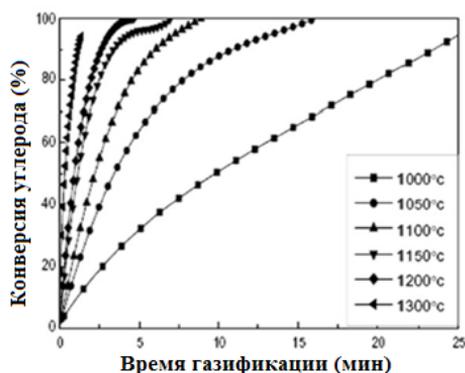


Рис. 2.17. Изменение во времени степени конверсии коксового остатка битуминозного угля при его газификации в атмосфере  $\text{CO}_2$  при  $T = 1000$  °C в зависимости от давления [86]

Эксперименты по влиянию давления на эффективность газификации показывают [86], что на начальной стадии процесса при  $\text{CO}_2$  – газификации коксового остатка битуминозного угля степень конверсии топлива изменяется практически линейно при всех давлениях (см., рис. 2.17). Зависимость данного параметра от давления при низких значениях  $p$  существенна, но по мере увеличения  $p$  приращение конверсии за счет изменения  $p$  уменьшается. Состав окружающего газа также оказывает сильное влияние на динамику процесса. На рис. 2.18 показана зависимость скорости газификации от концентрации газифицирующего агента ( $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ ) [87]. Видно, что скорость процесса при  $\text{CO}_2$ -газификации пропорциональна мольной концентрации  $\text{CO}_2$  при ее изменении в интервале от 8 до 25 %. Дальнейшее увеличение концентрации  $\text{CO}_2$  практически не меняет скорость газификации. С другой стороны, скорость  $\text{H}_2\text{O}$ -газификации пропорциональна мольной концентрации  $\text{H}_2\text{O}$  при ее изменении от 4 до 16%. При одинаковых мольных концентрациях газифицирующих агентов скорость  $\text{H}_2\text{O}$ -газификации примерно в четыре раза выше, чем скорость  $\text{CO}_2$ -газификации [88]. Температурная зависимость степени конверсии топлива при атмосферной  $\text{CO}_2$ -газификации коксового остатка угля показана на рис. 2.19 [89]. Видно, что при одинаковом времени процесса степень конверсии растет с увеличением температуры.

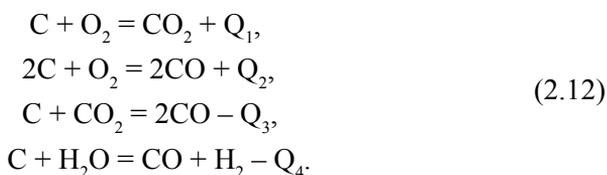


**Рис. 2.18.** Скорость газификации коксового остатка битуминозного угля в зависимости от концентрации газифицирующего агента ( $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ ) при  $T = 1300^\circ\text{C}$  и  $p = 0,5$  МПа [87]



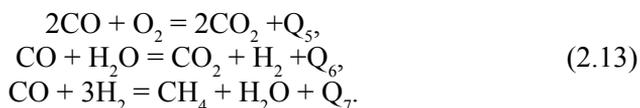
**Рис. 2.19.** Эффект температуры на протекание процесса  $\text{CO}_2$ -газификации коксового остатка при атмосферном давлении [89].

Кинетический механизм гетерогенных химических реакций газ – твердое тело достаточно сложен. При рассмотрении газификации углерода принято считать, что на внешней поверхности углеродных частиц, а также на поверхности внутренних пор частиц протекают следующие итоговые гетерогенные химические реакции взаимодействия коксового остатка с газообразной средой, обобщенно представляющие многостадийные адсорбционные и десорбционные механизмы химических превращений:



Первые две реакции в (2.12) являются экзотермическими, а последние две – эндотермическими. Тепловые эффекты данных реакций очень слабо зависят от температуры и для практических расчетов могут быть приняты равными:  $Q_1 = 395$  кДж/моль,  $Q_2 = 219$  кДж/моль,  $Q_3 = 176$  кДж/моль и  $Q_4 = 132$  кДж/моль, причем в соответствии с законом Гесса  $Q_1 = Q_2 + Q_3$ . Механизмы реакций такого типа, включающие стадии образования активных центров на поверхности углеродных частиц, а также процессы адсорбции и десорбции реагентов и продуктов реакции с образованием промежуточных соединений, подробно изучены для термического преобразования различных форм углерода в разных газовых средах. По этому вопросу имеется обширная литература (см., например, [90–93]), развита теория таких реакций (см., например, [94]).

Кроме гетерогенных реакций (2.12) существенное влияние на газификацию углеродных частиц может оказывать реакция догорания оксида углерода в газовой фазе, а также гомогенные реакции водяного сдвига и метанизации:



Реакции (2.13) являются экзотермическими и их тепловой эффект составляет:  $Q_5 = 571$  кДж/моль,  $Q_6 = 41$  кДж/моль и  $Q_7 = 206$  кДж/моль.

Исследования гетерогенного реагирования частиц коксового остатка с газовой средой базируются на процедуре отделения влияния физических факторов от химических [90]. Основной особенностью гетерогенных химических реакций является то, что большое влияние на их скорость оказывает диффузия реагентов и продуктов реакции к внешней реагирующей поверхности через пограничный слой, окружающий частицы, и внутренняя диффузия через поры. В соответствии с экспериментальными данными коксовые частицы имеют бимодальную поровую структуру, которая состоит из пор, лежащих в микропоровой области (радиус пор меньше  $6,0 \cdot 10^{-4}$  мкм), в промежуточной области (радиус пор от  $6,0 \cdot 10^{-4}$  до  $1,5 \cdot 10^{-2}$  мкм) и макропоровой области (радиус пор от  $1,5 \cdot 10^{-2}$  до 2,0 мкм) [95]. Активная поверхность реагирования для гетерогенных реакций газификации в основном концентрируется на микропоровом уровне, вклад которого в общую пористость коксовой частицы мал. С другой стороны, макропоры выступают в качестве

транспортных каналов для реагентов и продуктов реакции и вносят основной вклад в пористость частицы.

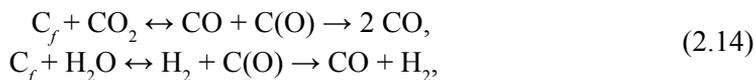
При объемном реагировании происходит изменение внутренней поверхности коксовой частицы в результате выгорания углерода. Для описания динамики изменения внутренней поверхности при наличии гетерогенных химических реакций предложено несколько моделей структуры пористого материала [96]. Наиболее перспективными являются статистические модели, основанные на представлении структуры в виде ансамбля хаотически расположенных пор различного диаметра. Описание эволюции такой системы пор в процессе газификации осуществляется на основе теории случайных процессов или с использованием кинетического уравнения для функции плотности вероятности распределения пор по размерам [97]. В рамках этих моделей могут быть учтены эффекты увеличения размера пор и появления новых пор в результате гетерогенных реакций, коалесценция и схлопывание пор вследствие их пересечения.

Рассмотрение кинетики гетерогенного реагирования коксовых частиц показывает [98], что при низких температурах (температурная область I) скорости реакций (2.12) малы и они лимитируют процесс. Градиенты концентраций компонентов газовой фазы, участвующих в гетерогенных реакциях, в пограничном слое частицы и по радиусу частицы в ее внутривещном пространстве отсутствуют. Энергия активации процесса близка к «истинной» энергии активации реакции. В этом случае сложная химическая реакция реагирования коксовой частицы с газовой средой идет во всем объеме частицы, причем радиус частицы практически не меняется, а ее плотность с течением времени уменьшается. Гетерогенная реакция протекает в кинетическом режиме.

При повышении температуры процесса скорости реакций (2.12) возрастают и возникают градиенты концентраций газовых компонентов внутри частицы (температурная область II). Энергия активации процесса в этой области равна или меньше половины значения «истинной» энергии активации химической реакции. При дальнейшем повышении температуры в системе концентрации реагентов на внешней поверхности частицы или сразу под ней достигают нуля (температурная область III). Лимитирующей стадией становится массоперенос из газового потока к поверхности частицы. Гетерогенная реакция протекает в диффузионном режиме. Конкретные значения температур, при которых процесс реагирования переходит из области I в области II и III, определяется значениями констант скорости, которые, в свою очередь, зависят от типа реакции, реакционной способности той или иной формы углерода и других параметров процесса [99].

Кинетика гетерогенного реагирования пористых коксовых частиц с окружающей газовой средой многостадийна и требует для своего описания привлечения теории Ленгмюра-Хиншельвуда, а также представлений об активных центрах, на которых протекают химические реакции [91]. Общая

схема реакций газификации углерода в среде  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  в рамках теории Ленгмюра-Хиншельвуда может быть представлена в виде [100, 101]:



и включает образование оксидных комплексов  $\text{C}(\text{O})$  на углеродной поверхности при взаимодействии газовых молекул  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  со свободными активными углеродными центрами  $\text{C}_f$ , их разрушение и десорбцию в газовую фазу в виде оксида углерода. Следует отметить, что как при  $\text{CO}_2$ , так и при  $\text{H}_2\text{O}$ -газификации образуются оксидные комплексы одинакового номинального состава, но процесс десорбции и выхода этих комплексов в газовую фазу протекает с разными скоростями.

## Литература к главе 2

1. **Липович В.Г., Калабин Г.А., Камчиц М.В.** и др. Химия и переработка угля. М.: Химия, 1988.
2. **Горючие сланцы**/ Ред. Т. Ф. Йен и Дж. В. Чилингарян. Л.: Недра, 1976.
3. **Энерготехнологическое** использование топлива/ Ред. З.Ф. Чуханов. М.: Изд-во ЭНИНа, 1977.
4. **Герасимов Г.Я., Тер-Оганесян Г.К.** Термическая деструкция твердого топлива в реакторе-пиролизере барабанного типа// Физика горения и взрыва. 2001. Т. 36, № 3. С. 70–75.
5. **Volkov E., Gerasimov G., Ter-Oganessian G., and Samuilov E.** Investigation of flash pyrolysis of kukersite oil shale// Oil Shale. 2010. Vol. 27, No. 4. Pp. 1–16.
6. **Smoot L.D. and Smith P.J.** Coal Combustion and Gasification. New York: Plenum Press, 1985.
7. **Бакиров А.А., Табасаранский З.А., Бордовская М.В., Мальцева А.К.** Геология и геохимия нефти и газа. М.: Недра, 1982.
8. **Чистяков А.Н., Розенталь Д.А., Русьянова Н.Д.** и др. Справочник по химии и технологии твердых горючих ископаемых. СПб: Синтез, 1996.
9. **Гюльмалиев А.М., Головин Г.С., Гладун Т.Г.** Теоретические основы химии угля. М.: Изд-во МГГУ, 2003.
10. **Kopp O.C., Bennett III M.E., and Clark C.E.** Volatiles lost during coalification. International// Journal of Coal Geology. 2000. Vol. 44, No. 1. Pp. 69–84.
11. **Vandenbrouke M. and Largeau C.** Kerogen origin, evolution and structure// Organic Geochemistry. 2007. Vol. 38, No. 5. Pp. 717–833.
12. **Van Krevelen D.W.** Coal. Amsterdam: Elsevier, 1993.
13. **Alpern B. and Lemos de Sousa M.J.** Documented international enquiry on solid sedimentary fossil fuels; coal: definitions, classifications, reserves-

resources, and energy potential// *International Journal of Coal Geology*. 2002. Vol. 50, No. 1–4. Pp. 3–41.

14. **Глущенко И.М.** Теоретические основы технологии горючих ископаемых. М: Металлургия, 1990.

15. **Stefanovic G. and Vitorovic D.** Nature of oil-shale kerogen – oxidations with potassium permanganate in acetone solution// *Journal of Chemical and Engineering Data*. 1959. Vol. 4, No. 2. Pp. 162–167.

16. **Ozerov I.M. and Polozov V.I.** Principles of oil shale commercial classification// *Reports of United Nations Symposium on the Development and Utilization of Oil Shale Resources*. Tallinn, 1968.

17. **Gonzalez-Vila F.J., Ambles A., del Rio J.C., and Grasset L.** Characterization and differentiation of kerogens by pyrolytic and chemical degradation techniques// *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2001. Vol. 58–59. Pp. 315–328.

18. **Derenne S., Largeau C., Casadevall E., Sinninghe Damste J.S., Tegelaar E.W., and de Leeuw J.W.** Characterization of Estonian Kukersite by spectroscopy and pyrolysis: Evidence for abundant alkyl phenolic moieties in an Ordovician, marine, type II/I kerogen// *Organic Geochemistry*. 1990. Vol. 16, No. 4–6. Pp. 873–888.

19. **Bajc S., Ambles A., Laegeau C., Derenne S., and Vitorović D.** Precursor biostructures in kerogen matrix revealed by oxidative degradation: oxidation of kerogen from Estonian kukersite// *Organic Geochemistry*. 2001. Vol. 32, No. 6. Pp. 773–784.

20. **Orr W.L.** Kerogen/asphaltene/sulfur relationships in sulphur-rich Monterey oils// *Organic Geochemistry*. 1986. Vol. 10, No. 1–3. Pp. 499–516.

21. **Riboulleau A., Derenne S., Sarret G., Largeau C., Baudin F., and Connan J.** Pyrolytic and spectroscopic study of a sulphur-rich kerogen from «Kashpir oil shales»(Upper Jurassic, Russian platform)// *Organic Geochemistry*. 2000. Vol. 31, No. 12. Pp. 1641–1661.

22. **Hunt J.M.** *Petroleum Geochemistry and Geology*. New York: W.H. Freeman and Company, 1996.

23. **Ganz H. and Kalkreuth W.** Application of infrared spectroscopy to the classification of kerogen types and the evaluation of source rock and oil shale potentials// *Fuel*. 1987. Vol. 66, No. 5. Pp. 706–708.

24. **Mathews J. P., van Duin A.C.T., and Chaffee A.L.** The utility of coal molecular models// *Fuel Process. Technol.* 2011. Vol. 92, No. 4. Pp. 718–728.

25. **Coal Structure**/ Ed. by R. A. Meyers. New York: Academic Press, 1982.

26. **Скрипченко Г.Б., Ларина Н.К., Луковников А.Д.** Современные тенденции в использовании структуры углей// *Химия твердого топлива*. 1984. № 5. С. 3–11.

27. **Ларина Н.К., Миессерова О.К., Скрипченко Г.Б.** Применение ИК-спектроскопии для расчета структурных параметров бурых углей и продуктов их переработки// *Химия твердого топлива*. 1978. № 2. С. 42–50.

28. **Кричко И.Б., Хренкова Т.М.** Взаимосвязь структурно-химических параметров бурых углей с основными показателями процесса гидрогенизации// Химия твердого топлива. 1985. № 5. С. 53–57.

29. **Пестряков Б.Г.** Комплексная методика расчета структурных и поверхностных свойств каменных углей и антрацитов по данным ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ // Химия твердого топлива. 1987. № 1. С. 11–15.

30. **Zeng Y. and Wu. C.** Raman and infrared spectroscopic study of kerogen treated at elevated temperatures and pressures// Fuel. 2007. Vol. 86, No. 7–8. Pp. 1192–1200.

31. **Salmon E., Behar F., and Hatcher P.G.** Molecular characterization of Type I kerogen from the Green River Formation using advanced NMR techniques in combination with electrospray ionization/ultrahigh resolution mass spectrometry// Organic Geochemistry. 2011. Vol. 42, No. 4. Pp. 301–315.

32. **Kralert P.G., Alexander R., and Kagi R.I.** An investigation of polar constituents in kerogen and coal using pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry with in situ methylation// Organic Geochemistry. 1995. Vol. 23, No. 7. Pp. 627–639.

33. **Khaddor M., Ziyad M., and Amblès A.** Structural characterization of the kerogen from Youssoufia phosphate formation using mild potassium permanganate oxidation// Organic Geochemistry. 2008. Vol. 39, No. 6. Pp. 730–740.

34. **Solomon P.R., Hamblen D.G., Carangelo R.M.** et al. General model of coal devolatilization// Energy & Fuels. 1988. Vol. 2, No. 4. Pp. 405–422.

35. **Shinn J.H.** From coal to single-stage and two-stage products: a reactive model of coal structure// Fuel. 1984. Vol. 63, No. 9. Pp. 1187–1196.

36. **Герасимов Г.Я.** Моделирование процесса пиролиза угольных частиц// Инженерно-физический журнал. 1999. Т. 72, № 2. С. 253–259.

37. **Attar A. and Hendrickson G.G.** Functional groups and heteroatoms in coal// Coal Structure/ Ed. by R. A. Meyers. New York: Academic Press, 1982. Pp. 131–198.

38. **Larsen J.W.** Coal structure// Chemistry and Physics of Coal Utilization/ AIP Conf. Proc. 1981. No. 70. Pp. 1–27.

39. **Матвеева И.И., Новицкий Н.В., Вдовченко В.С.** и др. Энергетическое топливо СССР (ископаемые угли, горючие сланцы, торф, мазут и горючий газ): Справочник. М.: Энергия, 1979.

40. **Gerstein V.C., Murphy P.D., and Ryan L.M.** Aromaticity in coal// Coal Structure/ Ed. by R. A. Meyers. New York: Academic Press, 1982. Pp. 87–129.

41. **Скрипченко Г.Б.** Межмолекулярная упорядоченность в ископаемых углях// Химия твердого топлива. 1984. № 6. С. 18–26.

42. **Волков Э.П., Герасимов Г.Я., Плешанов А.С.** Кинетика и гидродинамика пиролиза углей и сланцев. М.: ЭНИН, 1994.

43. **Jamaluddin A.S., Truelove J.S. and Wall T.F.** Modeling of coal devolatilization and its effect on combustion calculations// Combust. Flame. 1985. Vol. 62, No. 1. Pp. 85–89.

44. **Siskin M., Scouten C.G., Rose K.D., Aczel T., Colgrove S.G., and Pabst, Jr., R.E.** Detailed structural characterization of the organic material in Rundle Ramsay Crossing and Green River oil shales// *Composition, Geochemistry and Conversion of Oil Shales*. Ed. C. Snape. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1995. Pp. 143–158.

45. **Behar F. and Vandenbroucke M.** Chemical modelling of kerogens// *Organic Geochemistry*. 1987. Vol. 11, No. 1. Pp. 15–24.

46. **Faulon J.L., Vandenbroucke M., Drappier J.M., Behar F., and Romero M.** 3D chemical model for geological macromolecules// *Organic Geochemistry*. 1990. Vol. 16, No. 4–6. Pp. 981–993.

47. **Ru X., Cheng Z., Song L., Wang H., and Li J.** Experimental and computational studies on the average molecular structure of Chinese Huadian oil shale kerogen// *Journal of Molecular Structure*. 2012. Vol. 1030. Pp. 10–18.

48. **Mastalerz M., Schimmelmann A., Hower J.C., Lis G., Hatch J., and Jacobson S.R.** Chemical and isotopic properties of kukersites from Iowa and Estonia// *Organic Geochemistry*. 2003. Vol. 34, No. 10. Pp. 1419–1427.

49. **Lille Ü., Heinmaa I., and Pehk T.** Molecular model of Estonian kukersite kerogen evaluated by  $^{13}\text{C}$  MAS NMR spectra// *Fuel*. 2003. Vol. 82, No. 7. Pp. 799–804.

50. **Каширский В.Г., Варнакова Г.В.** Гетероциклические соединения серы в низкокипящих фракциях смолы полукоксования волжского сланца// *Горючие сланцы*. 1999. Т. 16, № 2. С. 157–160.

51. **Jones J.M., Pourkashanian M., Rena C. D., and Williams A.** Modelling the relationship of coal structure to char porosity// *Fuel*. 1999. Vol. 78, No. 14. Pp. 1737–1744.

52. **Solomon P.R., Serio M.A., and Suuberg E.M.** Coal pyrolysis: experiments, kinetic rates and mechanisms// *Prog. Energy Combust. Sci.* 1992. Vol. 18, No. 2. Pp. 133–220.

53. **Agarwal P. K., Agnew J. B., Ravindran N., and Weimann R.** Distributed kinetic parameters for the evolution of gaseous species in the pyrolysis of coal// *Fuel*. 1987. Vol. 66, No. 8. Pp. 1097–1106.

54. **Savage P.E.** Mechanisms and kinetics models for hydrocarbon pyrolysis// *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2000. Vol. , No. 1–2. Pp. 109–126.

55. **Urov K.E.** Thermal decomposition of kerogens: Mechanism and analytical application// *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 1980. Vol. 1, No. 4. Pp. 323–338.

56. **Espitalié J., Ungerer P., Irwin I., and Marquis F.** Primary cracking of kerogens. Experimenting and modelling  $\text{C}_1$ ,  $\text{C}_2$ – $\text{C}_5$ ,  $\text{C}_6$ – $\text{C}_{15}$  and  $\text{C}_{15+}$  classes of hydrocarbons formed// *Organic Geochemistry*. 1988. Volume 13, No. 4–6. Pp. 893–899.

57. **Behar F., Kressmann S., Rudkiewicz J.L., and Vandenbroucke M.** Experimental simulation in a confined system and kinetic modelling of kerogen and oil cracking// *Organic Geochemistry*. 1992. Vol. 19, No. 1–3. Pp. 173–189.

58. **Ishiwatari M., Sakashita H., Tatsumi T., and Tominaga H.** Thermal decomposition behavior of oil shale kerogens observed by stepwise pyrolysis–gas chromatography// *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 1993. Vol. 24, No. 3. Pp. 273–290.

59. **Behar F., Vandenbroucke M., Tang Y., Marquis F., and Espitalie J.** Thermal cracking of kerogen in open and closed systems: determination of kinetic parameters and stoichiometric coefficients for oil and gas generation// *Organic Geochemistry*. 1997. Volume 26, No. 5–6. Pp. 321–339.

60. **Jaber J.O., Probert S.D., and Williams P.T.** Evaluation of oil yield from Jordanian oil shales// *Energy*. 1999. Volume 24, No. 9. Pp. 761–781.

61. **Tiwari P. and Deo M.** Compositional and kinetic analysis of oil shale pyrolysis using TGA–MS// *Fuel*. 2012. Vol. 94. Pp. 333–341.

62. **Devanathan N. and Saxena S. C.** Transport model for devolatilization of large nonplastic coal particles: the effect of secondary reactions// *Ind. Eng. Chem. Res.* 1987. Vol. 26, No. 3. Pp. 539–548.

63. **Serio M.A., Peters W.A., and Howard J.B.** Kinetics of vapor-phase secondary reactions of prompt coal pyrolysis tars// *Ind. Eng. Chem. Res.* 1987. Vol. 26, No. 9. Pp. 1831–1838.

64. **Saxena S.C.** Devolatilization and combustion characteristics of coal particles// *Prog. Energy Combust. Sci.* 1990. Vol. 16, No. 1. Pp. 55–94.

65. **Anthony D.B., Howard J.B., Hottel H.C., and Meissner H.P.** Rapid devolatilization of pulverized coal// *Proc. 15<sup>th</sup> Symp. (Int.) on Combustion*. Pittsburgh: The Combustion Institute, 1975. Pp. 1303–1312.

66. **Gavalas G.R. and Wilks K.A.** Intraparticle mass transfer in coal pyrolysis// *AIChE J.* 1980. Vol. 26, No. 2. Pp. 201–212.

67. **Anthony D.B. and Howard J.B.** Coal devolatilization and hydrogasification// *AIChE J.* 1976. Vol. 22, No. 4. Pp. 625–656.

68. **Ko G.H., Peters A., and Howard J.B.** Correlation of tar yield from rapid pyrolysis with coal type and pressure// *Fuel*. 1987. Vol. 66, No. 8. Pp. 1118–1122.

69. **Wang P., Jin L., Liu J. et al.** Analysis of coal tar derived from pyrolysis at different atmospheres// *Fuel*. 2013. Vol. 104, No. 1. Pp. 14–21.

70. **Chen L., Zeng C., Mao Y. et al.** Gas evolution kinetics of two coal samples during rapid pyrolysis// *Fuel Process. Technol.* 2010. Vol. 91, No. 8. Pp. 848–852.

71. **Holstein A., Bassilakis R., Wojtowicz M.A., and Serio M.A.** Kinetics of methane and tar evolution during coal pyrolysis// *Proc. Comb. Inst.* 2005. Vol. 30, No. 2. Pp. 2177–2185.

72. **Zeng D., Hu S., Sayre A.N., and Sarv H.** On the rank-dependence of coal tar secondary reactions// *Proc. Comb. Inst.* 2011. Vol. 33, No. 2. Pp. 1707–1714.

73. **Герасимов Г.Я.** Моделирование процесса пиролиза сланцевых частиц// *Инженерно-физический журнал*. 2003. Т. 76, № 6. С. 97–103.

74. **Мухина Т.Н., Барабанов Н.Л., Бабаш С.Е., Меньшиков В.А., Аврех Г.Л.** Пиролиз углеводородного сырья. М.: Химия, 1987.

75. **Kumar P. and Kunzru D.** Modeling of naphtha pyrolysis// *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*. 1985. Vol. 24, No. 3. Pp. 774–782.

76. **Ungerer P., Behar F., Villalba M., Heum O.R., and Audibert A.** Kinetic modelling of oil cracking// *Organic Geochemistry*. 1988. Vol. 13, No. 4–6. Pp. 857–868.

77. **Nayak S.V., Joshi S.L., and Ranade V.V.** Modeling of vaporization and cracking of liquid oil injected in a gas–solid riser// *Chemical Engineering Science*. 2005. Vol. 60, No. 22. Pp. 6049–6066.

78. **Behar F., Lorant F., and Mazeas L.** Elaboration of a new compositional kinetic schema for oil cracking// *Organic Geochemistry*. 2008. Vol. 39, No. 6. Pp. 764–782.

79. **Wauters S. and Marin G.B.** Computer generation of a network of elementary steps for coke formation during the thermal cracking of hydrocarbons// *Chemical Engineering Journal*. 2001. Vol. 82, No. 1–3. Pp. 267–279.

80. **Kumar P. and Kunzru D.** Kinetics of coke deposition in naphtha pyrolysis// *Canadian Journal of Chemical Engineering*. 1985. Vol. 63, No. 4. Pp. 598–604.

81. **Udaja P., Duffy G.J., and Chensee M.D.** Coking reactivities of Australian shale oils// *Fuel*. 1990. Vol. 69, No. 9. Pp. 1150–1154.

82. **Gerasimov G., Volkov E., and Samuilov E.** Thermodynamic and Kinetic Study of Oil Shale Processing// *Engineering Physics and Mechanics: Analyses, Prediction and Applications*. Eds. M. Sosa and J. Franco. N.Y.: Nova Science Publishers, 2010. Pp. 473–492.

83. **Beamish B.B., Shaw K.J., Rodgers K.A., and Newman J.** Thermo-gravimetric determination of the carbon dioxide reactivity of char from some New Zealand coals and its association with the inorganic geochemistry of the parent coal// *Fuel Process. Technol.* 1998. Vol. 53, No. 3. Pp. 243–253.

84. **McLean W.J., Hardesty D.R., and Pohl J.H.** Direct observations of devolatilization pulverized coal particles in a combustion environment// *Proc. 19<sup>th</sup> Symp. (Int.) on Combustion*. Pittsburgh: The Combustion Institute, 1982. Pp. 1239–1248.

85. **Takarada T., Tamai Y., and Tomita F.** Reactivities of 34 coals under steam gasification// *Fuel*. 1985. Vol. 64, No. 10. Pp. 1438–1442.

86. **Messenböck R.C., Dugwell D.R., and Kandiyoti R.** CO<sub>2</sub> and steam gasification in high-pressure wire-mesh reactor: the reactivity of Daw Mill coal and combustion reactivity of its chars// *Fuel*. 1999. Vol. 78, No. 7. Pp. 781–793.

87. **Kajitani S., Hara S., and Matsuda H.** Gasification rate analysis of coal char with a pressured drop tube furnace// *Fuel*. 2002. Vol. 81, No. 5. Pp. 539–546.

88. **Liu G. and Niksa S.** Coal conversion sub-models for design applications at elevated pressures. Part II. Char gasification// Prog. Energy Combust. Sci. 2004. Vol. 30, No. 6. Pp. 679–687.
89. **Liu T-f, Fang Y-t, and Wang Y.** An experimental investigation into the gasification reactivity of chars prepared at high temperatures// Fuel. 2008. Vol. 87, No. 4-5. Pp. 460–466.
90. **Головина Е.С.** Высокотемпературное горение и газификация углерода. М.: Энергоатомиздат, 1983.
91. **Laurendeau N.M.** Heterogeneous kinetics of coal char gasification and combustion// Prog. Energy Combust. Sci. 1978. Vol. 4, No. 4. Pp. 221–270.
92. **Померанцев В.В., Арефьев К.М., Ахмедов Д.В.** Основы практической теории горения. Л.: Энергоатомиздат, 1986.
93. **Смирнов Н.Н., Зверев И.Н.** Гетерогенное горение. М.: Изд-во МГУ, 1992.
94. **Розовский А.Я.** Гетерогенные химические реакции. Кинетика и макрокинетика. М.: Наука, 1980.
95. **Morell J.I., Amundson N.R., and Park S.K.** Dynamics of a single particle during char gasification// Chem. Eng. Sci. 1990. Vol. 45, No. 2. Pp. 387–401.
96. **Simons G. A.** The role of pore structure in coal pyrolysis and gasification// Prog. Energy Combust. Sci. 1983. Vol. 9, No. 4. Pp. 269–290.
97. **Деревич И.В., Крестова И.А.** Расчет газификации коксов высокозольных углей на основе моделей случайно-пористых сред// Физика горения и взрыва. 1992. Т. 28, № 2. С. 58–65.
98. **Prado G., Froelich D., and Lahaye J.** Heterogeneous combustion of residual coke particle// Fundamentals of the Physical-Chemistry of Pulverized Coal Combustion/ Ed. By J. Lahaye and G. Prado. Dordrecht: Martinus Nijhoff Publ., 1987. Pp. 413–423.
99. **Жуков М.Ф., Калинин Р.А., Левицкий А.А., Полак Л. С.** Плазмохимическая переработка угля. М.: Наука, 1990.
100. **Everson R.C., Hein W.J.P. Neomagus H.W.J.P.** et al. Reaction kinetics of pulverized coal-chars derived from inertinite-rich coal discards: Gasification with carbon dioxide and steam// Fuel. 2006. Vol. 85, No. 7-8. Pp. 1076–1082.
101. **Huang Z., Zhang J., Zhao Y.** et al. Kinetic studies of char gasification by steam and CO<sub>2</sub> in the presence of H<sub>2</sub> and CO// Fuel Process. Technol. 2010. Vol. 91, No. 8. Pp. 843–847.

## Глава III

# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПОДХОД К МОДЕЛИРОВАНИЮ

Анализ различных работ по моделированию высокотемпературного преобразования твердого топлива в энерготехнологических установках показывает, что эти работы можно разделить на три группы. К первой группе относятся работы, основанные на использовании законов термодинамики [1]. Данный подход позволяет лишь оценить принципиальную схему организации процесса, но не может отразить и учесть многие конструктивные и режимные параметры реальных установок.

Вторая группа работ основана на широко развитых кинетических моделях, замкнутых одномерными газодинамическими уравнениями движения среды (см., например, [2–4]). Основным преимуществом данного подхода является использование простых численных схем и большого числа элементарных химических реакций. Однако привлечение этих моделей для расчета энерготехнологических установок затруднено невозможностью учета турбулентного характера течения и его пространственной структуры в реакторе установки.

К третьей группе работ относятся работы, посвященные анализу турбулентных газодисперсных течений в двух- и трехмерной постановке с использованием упрощенных кинетических схем, моделирующих химические реакции в системе. Достаточно полный обзор методов моделирования таких течений представлен в монографиях [5–8]. Данный подход позволяет получить пространственное распределение основных характеристик течения в реакторе (поля концентраций основных компонентов, температурные профили и т.д.) и проследить поведение дисперсной фазы.

Термодинамический анализ позволяет определить многие характеристики рассматриваемого процесса в состоянии термодинамического равновесия, в том числе химический состав многокомпонентной гетерогенной системы, энтальпию, энтропию, теплоемкость и т.д. Тем не менее необходимо помнить, что в реальных условиях кинетика процесса термического преобразования твердого топлива может играть решающую роль при определении количества конечных продуктов.

### 3.1. Уравнения химической термодинамики

Методам расчета состава гетерогенных систем посвящено большое количество работ (см., например, [1, 9–13]), в которых рассматриваются различные модели таких систем, например, модель чистых фаз [9] или модель идеальных растворов [12]. Наиболее эффективным по сходимости, времени счета и диапазону параметров является метод преобладающих компонентов

[14], разработанный в Энергетическом институте им. Г.М.Кржижановского (ЭНИИ). Краткое описание метода приведено ниже.

Под химически реагирующей системой будем подразумевать некоторую совокупность газообразных молекул, атомов, ионов, электронов, а также конденсированных веществ (жидких и твердых), между которыми могут протекать гомогенные и гетерогенные химические реакции. Задание двух термодинамических переменных, например, температуры  $T$  и давления  $p$ , а также условий сохранения массы, определяет состояние так называемой закрытой системы. Для такой системы в состоянии термодинамического равновесия термодинамический потенциал (потенциал Гиббса)  $\Phi(T, p, N_i^\alpha)$  принимает минимальное значение. Здесь  $N_i^\alpha$  – число молей компонента  $i$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ) в фазе  $\alpha$  ( $\alpha = 1, 2, \dots, r$ ). Если в системе присутствуют заряженные частицы, то к условиям постоянства массы добавляется условие электронейтральности или условие сохранения заряда.

Расчет химического состава и термодинамических функций проводится при следующих допущениях: 1) граница раздела фаз – плоская; 2) пренебрегается силами поверхностного натяжения на поверхностях раздела фаз; 3) газовая фаза – смесь идеальных газов; 4) конденсированные фазы – либо чистые вещества, либо смесь веществ, либо часть фаз – чистые вещества, часть – смесь веществ (когда конденсированные вещества смешиваются в одной фазе, имеем двухфазную систему); 5) при смешивании конденсированных веществ предполагается аддитивность объема и внутренней энергии. Последнее допущение соответствует использованию модели идеальных растворов [12].

За основу расчета состава и термодинамических функций рассматриваемой гетерогенной системы примем матричный метод, определяющей матрицей которого является прямоугольная матрица стехиометрических коэффициентов  $[\Phi_{ij}]$ . Стехиометрические коэффициенты представляют собой коэффициенты разложения компонента  $i$  по совокупности независимых базисных компонентов  $j$  ( $j = 1, 2, \dots, k$ ), где  $k$  – число базисных компонентов. Каждый раз при изменении  $T$  и  $p$  осуществляется переход от матрицы  $[\Phi_{ij}]$ , записанной относительно определенного базиса, к аналогичной матрице  $[\Phi'_{ij}]$  относительно другого возможного базиса (переориентация). За новый базис принимаются  $k$  компонентов с максимальными значениями концентраций, образующие линейно независимую комбинацию своих векторов. Исходной является матрица стехиометрических коэффициентов  $[A_{ij}]$  при разложении (ориентации) компонентов системы на базис из атомов и электрона.

Термодинамический потенциал многофазной закрытой системы  $\Phi(T, p, N_i^\alpha)$  запишем в виде суммы потенциалов для каждой фазы [12]:

$$\Phi = \sum N_i^{(1)} \chi_i^{(1)} + N^{(1)} RT \ln p + \sum N_i^{(1)} RT \ln N_i^{(1)} / N^{(1)} + \sum_{\alpha 1} [\sum N_i^{(\alpha)} \chi_i^{(\alpha)} + \sum N_i^\alpha RT \ln N_i^\alpha / N^\alpha], \quad (3.1)$$

где  $\alpha = 1$  относится к компонентам газовой фазы;  $\chi_i = H_i(T) - TS_i(T)$ ;  $H_i$  – энтальпия, включающая теплоту образования  $\Delta H_i^\circ$ ;  $S_i$  – энтропия;  $N^{(1)} = \sum N_i^{(1)}$ ;  $N^\alpha = \sum N_i^\alpha$ .

Условие сохранения массы и заряда системы может быть записано в едином виде:

$$\sum_{\alpha} \sum_i A_{ij} N_i^{\alpha} - C_j^0 = 0, \quad j = 1, 2, \dots, k; \quad \alpha = 1, 2, \dots, r, \quad (3.2)$$

где  $C_j^0$  для электрона равно нулю. Выражение (3.2) записано с использованием матрицы  $[A_{ij}]$ , вектор-строки которой являются матричными элементами при разложении компонента  $A_i^{\alpha}$  системы по атомарному базису  $A_j$ . Выбирая в матрице  $[A_{ij}]$  линейнонезависимую совокупность вектор-строк, соответствующих преобладающим (по величине  $N_i$ ) компонентам  $B_j$  системы, получим условия сохранения массы и заряда в виде:

$$\sum_{\alpha} \sum_i A_{ij} N_i^{\alpha} - C_j^0 = 0, \quad j = 1, 2, \dots, k; \quad \alpha = 1, 2, \dots, r, \quad (3.3)$$

Переход от матрицы  $[A_{ij}]$  к матрице  $[\Phi_{ij}]$  осуществляется линейным преобразованием:  $[A_{ij}]A^{-1} = [\Phi_{ij}]$ , где  $A^{-1}$  – обратная матрица к квадратной матрице, составленной из элементов новых базисных компонентов в старом базисе. Аналогичным образом преобразуется вектор-строка материальных постоянных  $C_j^0$ . Минимизируя (3.1) при постоянных  $T$  и  $p$  и связях (3.3), получим условия химического равновесия в виде уравнений закона действующих масс:

$$N_i^{\alpha} = K_i^{\alpha} p^{\sum_{s(1)} \Phi_{is} - \delta_{\alpha 1}} \prod_{\beta=1}^r (N^{\beta})^{\delta_{\alpha\beta} - \sum_{s(\beta)} \Phi_{is}} \prod_{s=1}^k N_s^{\Phi_{is}}. \quad (3.4)$$

В (3.4)  $K_i^{\alpha}$  – константа равновесия при постоянном давлении:

$$K_i^{\alpha} = \exp(-[\chi_i^{\alpha} - \sum \Phi_{is} \chi_s] / RT), \quad (3.5)$$

где  $\delta_{\alpha\beta}$  – символ Кронекера. В (3.4) и (3.5) индекс  $s$  употребляется там, где можно не делать различия между базисными компонентами, принадлежащими различным фазам. Индекс  $s(\beta)$  означает суммирование с учетом распределения базисных компонентов  $s$  по фазам. Так как для базисного компонента  $s$  матричные элементы образуют единичный вектор, то из (3.4) следует  $N_s^{\alpha} = N_s^{\alpha}$ , а из (3.5) следует  $K_s^{\alpha} = 1$ ,  $\ln K_s^{\alpha} = 0$ .

Введем в рассмотрение уравнения нормировки по числу фаз:

$$\sum_{i(\alpha)} N_i^{\alpha} - N^{\alpha} = 0, \quad \alpha = 1, 2, \dots, r. \quad (3.6)$$

Система уравнений (3.3), (3.4), (3.6) является системой уравнений химического равновесия относительно величин  $N_i^{\alpha}$  и  $N^{\alpha}$ . Эта система получена из условий экстремальности  $\Phi$  (условия стационарности), однако она удовлетворяет также условиям минимальности  $\Phi$  (условиям стабильности), так как для идеальных растворов:

$$\partial^2 \Phi / \partial N_i^{\alpha 2} = \partial \mu_i^\alpha / \partial N_i^\alpha = RT(1/N_i^\alpha - 1/N^\alpha) > 0, \quad (3.7)$$

где  $\mu_i^\alpha$  – химический потенциал. Перед расчетом химического состава необходимо сделать некоторое априорное распределение компонентов системы по возможным фазам. В процессе такого распределения принимаются во внимание имеющиеся данные по диаграммам состояния веществ, которые вводятся как условия запрета растворимости рассматриваемого конденсированного компонента в  $(r - 2)$  конденсированных фазах. Например, твердый углерод, присутствующий в избытке в восстановительных средах, следует рассматривать как чистую фазу. Карбиды металлов вследствие их высокой стехиометричности также образуют чистые фазы. Оксиды и некоторые другие соединения могут образовывать смешанные фазы с неограниченной растворимостью.

Решая систему уравнений (3.3), (3.6) методом Ньютона с учетом (3.4) при постоянных  $T$  и  $p$ , получим систему итерационных уравнений относительно логарифмических поправок  $\delta \ln N_s$  и  $\delta \ln N_\beta$  [12]:

$$\begin{aligned} N^\alpha - \sum_i N_i^\alpha &= \sum_s \delta \ln N_s [\sum_i N_i^\alpha (\Phi_{is})] + \\ &+ \sum_\beta \delta \ln N_\beta [\sum_i N_i^\alpha (\delta_{\alpha\beta} - \sum_{s(\beta)} \Phi_{is}) - \delta_{\alpha\beta} N^\alpha]; \end{aligned} \quad (3.8)$$

$$\begin{aligned} C_j - \sum_\alpha \sum_i \Phi_{ij} N_i^\alpha &= \sum_s \delta \ln N_s [\sum_\alpha \sum_i \Phi_{ij} N_i^\alpha (\sum \Phi_{is})] + \\ &+ \sum_\beta \delta \ln N_\beta [\sum_\alpha \sum_i \Phi_{ij} N_i^\alpha (\delta_{\alpha\beta} - \sum_{s(\beta)} \Phi_{is})]. \end{aligned} \quad (3.9)$$

Система уравнений (3.8), (3.9) инвариантна относительно изменения базиса. Численное решение этой системы при подстановке (3.4) выполняется при ориентации системы на линейно независимый базис из максимальных по содержанию (преобладающих) компонентов.

С помощью найденного химического состава системы и данных для индивидуальных компонентов можно вычислить интегральные термодинамические характеристики системы: молекулярный вес  $M$ , термодинамический потенциал  $\Phi$ , энтропию  $s$ , энтальпию  $h$ , внутреннюю энергию  $u$ , теплоемкость при постоянном давлении  $C_p$ , теплоемкость при постоянном объеме газовой фазы  $C_v$ , скорость звука в газовой фазе  $a$ . По вычисленной зависимости  $h = h(T)$  можно определить температуру процесса  $T$ . Данная величина вычисляется в предположении, что в закрытой адиабатической химически реагирующей системе, находящейся при постоянном давлении, энтальпия системы не изменяется в течение процесса. В этом случае энтальпия продуктов термического преобразования топлива при температуре  $T$  равна начальной энтальпии смеси топлива и окислителя:

$$\begin{aligned}
 h(T) &= [m_O h_O(298) + m_F h_F(298)] / (m_O + m_F), \\
 h_F(298) &= \sum_j N_j h_j(298) + Q_i^r, \\
 Q_i^r &= Q_i^{daf} (100 - W_i^r - A_r) / 100 - 24.4 W_i^r,
 \end{aligned}
 \tag{3.10}$$

где  $h_O(298)$  и  $h_F(298)$  – энтальпия окислителя и топлива при  $T = 298$  К,  $m_O$  и  $m_F$  – масса окислителя и топлива,  $N_j$  и  $h_j$  – число молей и энтальпия компонента  $j$  системы,  $Q_i^r$  – нижняя теплота сгорания рабочей массы топлива,  $W_i^r$  – общая влажность рабочей массы топлива,  $A_r$  – зольность рабочей массы топлива.

Термодинамический анализ включает в рассмотрение также системы, находящиеся в метастабильном равновесии, например, системы, для которых некоторые процессы являются заторможенными. Так для низкотемпературного пиролиза угля при  $T = 300$ – $1000$  К при полном термодинамическом равновесии в системе будут присутствовать только «элементарные» вещества, такие как твердый углерод (графит), газообразные компоненты ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ) и минеральная часть, а сложные органические соединения (углеводороды и их производные) полностью отсутствуют. Если исключить из рассмотрения перечисленные «элементарные» соединения, т.е. провести расчет состава продуктов пиролиза углей не для полного термодинамического равновесия, а для заторможенного равновесия, то в результате подобного расчета можно получить данные по поведению сложных жидких и газообразных органических веществ.

К числу важных вопросов, возникающих при использовании полученных выше уравнений химического равновесия для определения состава и термодинамических свойств химически реагирующих систем, относится также проблема возникновения безразличных состояний. Основы общей теории безразличных состояний представлены в [15]. Согласно [15], безразличными являются такие состояния системы, которые отличаются от исходного состояния массой, по крайней мере, одной из фаз, но в которых все весовые доли компонентов в каждой фазе остаются неизменными. При возникновении безразличных состояний вариантность системы может уменьшиться, то есть может уменьшиться число свободных интенсивных параметров. Значения свободных интенсивных параметров – температуры и давления – при этом либо изменяются, либо остаются неизменными относительно исходной системы. Проблема образования безразличных состояний для систем  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{NaCl}$  рассмотрена, соответственно, в [16] и [17].

### 3.2. Программный комплекс «ТЕТРАН»

Изложенный метод расчета равновесного состава и термодинамических свойств гетерогенных систем реализован в программном комплексе «TETRAN» [14]. Программный комплекс написан на языке FORTRAN и

имеет модульную структуру. Головная программа обеспечивает ввод и вывод информации, реализует основную логическую схему расчета. В основном варианте программа рассчитывает системы, содержащие до 250 компонентов, состоящих из 15 элементов, с распределением компонентов по 5 фазам. Эти параметры можно изменить программно. Расчет проводится при фиксированном давлении с шагом  $\Delta T$  по температуре в заданном температурном интервале с последующим изменением давления.

Метод Ньютона, используемый в программе, требует задания начальных приближений к решению в каждой рассчитываемой точке  $(T, p)$ . В качестве начальных приближений к решению для текущего значения  $T$  берутся значения  $N_\alpha$  и  $N_j$  из решения в предыдущей точке. Для получения решения в первой точке наиболее надежным представляется способ начинать расчет из области высоких температур (например, с  $T_0 = 6000$  К), когда система диссоциирована на атомы. В этом случае в качестве начальных приближений достаточно взять материальные постоянные элементов:  $N_j^0 = C_j$ ,  $j = 1, 2, \dots, k$  и  $N_{\alpha}^0 = \sum_{j(\alpha)} N_j^0$ ,  $\alpha = 1, 2, \dots, r$ . Для электрона можно рекомендовать в качестве начального приближения значение  $N_{e^-}^0$ , равное материальной постоянной наиболее легко ионизирующегося элемента системы. После получения решения в первой точке можно с некоторым шагом  $\Delta T$  спуститься в область интересующих нас значений  $T$ .

Необходимо отметить следующую особенность расчета по такой схеме. При определении состава многофазных систем в области высоких температур может отсутствовать конденсат, который появляется в области низких температур. Это обстоятельство вызывает вырождение уравнений нормировки по фазам в той области температур, где эта фаза отсутствует. Для снятия вырождения системы необходимо включить в каждую фазу по одному фиктивному компоненту в число базисных, например, Y1, Y2 и т.д., термодинамические свойства которого совпадают со свойствами инертных веществ, например, Ar.

Содержание фиктивного компонента Y1 в области отсутствия соответствующей конденсированной фазы берется приблизительно равным содержанию газовой фазы или большим. Расчет в этой области можно назвать холостым ходом. Холостой ход с большим содержанием фиктивного компонента позволяет осуществить переход из области отсутствия конденсированной фазы во внутреннюю область стабильности данной фазы. Холостой ход проводится в область температур, где появляется данная конденсированная фаза, после чего материальной постоянной фиктивного компонента присваивается (программно) малое значение ( $C_{Y1} = 10^{-16}$ ) и проводится реальный расчет в заданной области температур.

Одновременно с расчетом равновесного состава и термодинамических свойств гетерогенных систем в программном комплексе «ТЕТРАН» предусмотрено вычисление коэффициентов переноса газовой фазы многофазной химически реагирующей системы, находящейся в состоянии термоди-

намического равновесия. Данная процедура представляет собой достаточно сложную задачу, связанную с вычислением определителей высокого порядка. Вычисления проводятся при заданных температуре, давлении и химическом составе системы, который определяется с помощью термодинамического расчета. Вычисление определителей высоких порядков приводит к большим затратам машинного времени. Поэтому при расчете коэффициентов переноса число учитываемых компонентов было ограничено тринадцатью компонентами, имеющими наибольшую концентрацию при данных  $T$  и  $p$ . В случае если по какой-то взаимодействующей паре химических компонентов отсутствует информация по интегралу столкновения, ей автоматически приписывается значение интеграла столкновения для взаимодействия между частицами компонента, имеющего максимальную концентрацию. Необходимая информация по интегралам столкновений и сечениям взаимодействия электрона с нейтральной частицей выбирается автоматически из Банка исходных данных.

Работа программного комплекса «TETRAN» обеспечивается банком исходных данных [18], который включает большую часть Банка термодинамических свойств индивидуальных веществ ИВТАНТЕРМО-85 [13], данные для ряда веществ из справочника JANAF [19], данные работ [10, 11, 20] и некоторые другие термодинамические данные по конденсированным веществам. Банк исходных термодинамических данных имеет библиотечную организацию. Библиотека состоит из 55 разделов с именами: E, O, H, CL, BR, J, HE, NE, AR, KR, XE, RN, S, N, P, C и т.д. Всего в библиотеке порядка 2000 различных соединений.

С помощью программного комплекса «TETRAN» выполнено большое количество расчетно-теоретических исследований термодинамических и теплофизических свойств продуктов сгорания природных газов, мазутов и твердых ископаемых топлив с учетом химических превращений минеральной части, продуктов пиролиза и конверсии твердых топлив, продуктов восстановления металлов из шлаков и зол и т.д. [21]. Модернизированный вариант программного комплекса, учитывающий процесс объемной конденсации в многокомпонентной реагирующей системе, описан в [22]. Вариант программного комплекса, учитывающий образование безразличных состояний в химически реагирующей гетерогенной системе, предложен в работе [17].

### 3.3. Термодинамический анализ системы ТОПЛИВО-ОКИСЛИТЕЛЬ

Термодинамическому исследованию состава продуктов термической переработки твердого топлива посвящено много работ. В основном они относятся к анализу поведения золообразующих компонентов в процессе горения углей [23]. Термодинамический подход к описанию поведения системы

топливо-окислитель при сжигании угля был применен в [24] для выявления основных закономерностей процесса перераспределения химических элементов минеральной части между золообразующими компонентами для углей двух основных угольных бассейнов России – Кузнецкого и Канско-Ачинского, которые сильно отличаются как количеством, так и составом минеральной части. Для нахождения термодинамических характеристик рассматриваемой системы применяется программный комплекс «ТЕТРАН».

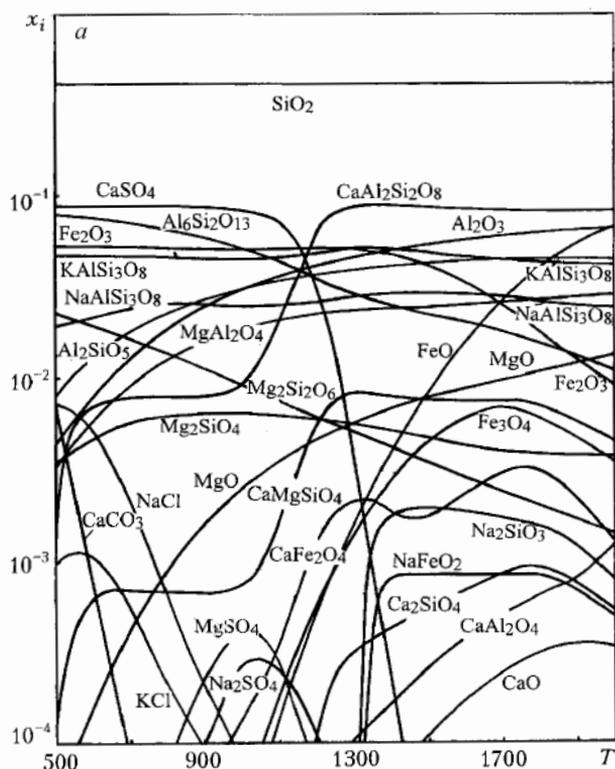
Минеральная часть твердого топлива состоит из большого числа различных минеральных веществ, основными из которых являются [25]: алюмосиликаты (глинистые вещества, например, каолинит  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), кремнезем  $\text{SiO}_2$  (основной компонент песка), карбонаты ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{FeCO}_3$ ), сульфиды ( $\text{FeS}_2$ ,  $\text{CaS}$ ), сульфаты ( $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{FeSO}_4$ ), оксиды железа ( $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) и соли щелочных металлов (хлориды и сульфаты). На долю алюмосиликатов, карбонатов и сульфидов, вместе взятых, в большинстве случаев приходится до 95–98% минеральной части твердого топлива. В углях содержится также от 0,01 до 0,5% хлора [26], который улетучивается при сжигании и может стать причиной опасной коррозии поверхностей теплообменников.

Для термодинамического анализа процесса преобразования золообразующих компонентов в [24] выбраны: Кузнецкий уголь марки ТР подземной добычи Кузнецкого бассейна и Березовский уголь марки Б2-Р повышенной зольности Канско-Ачинского бассейна. Исходный состав Кузнецкого угля в расчете на рабочую массу принят следующим (%):  $W = 1,8$ ;  $A = 19,64$ ;  $C = 70,31$ ;  $H = 2,99$ ;  $O = 3,06$ ;  $S = 0,47$ ;  $N = 1,73$ , где  $W$  – влажность,  $A$  – зольность. Состав минеральной части:  $\text{SiO}_2 = 55,4$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 25,4$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 7,2$ ;  $\text{CaO} = 4,6$ ;  $\text{MgO} = 1,9$ ;  $\text{K}_2\text{O} = 1,9$ ;  $\text{Na}_2\text{O} = 0,7$ ;  $\text{TiO}_2 = 1,0$ ;  $\text{P}_2\text{O}_5 = 1,6$ ;  $\text{MnO} = 0,3$ . Для Березовского угля соответствующий состав равен:  $W = 12,00$ ;  $A = 10,56$ ;  $C = 54,98$ ;  $H = 3,79$ ;  $O = 17,90$ ;  $S = 0,23$ ;  $N = 0,54$ . Состав минеральной части:  $\text{SiO}_2 = 30,0$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 11,0$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 9,0$ ;  $\text{CaO} = 42,0$ ;  $\text{MgO} = 6,0$ ;  $\text{K}_2\text{O} = 1,2$ ;  $\text{Na}_2\text{O} = 0,8$  [27]. Так как важную роль в формировании зольной массы и перераспределении некоторых соединений между газовой и конденсированной фазами играют хлориды [28], в исходный состав углей добавлен хлор в количестве, равном 0,05% от массы угля [26].

Расчеты проводились в двухфазном приближении, когда все конденсированные вещества представляются в виде идеального раствора компонентов, находящегося в равновесии с идеальным газом. Учитывалось 275 компонентов, из них 123 конденсированных. В состав конденсированной фазы включены: простые оксиды ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и т.д.) и оксиды, содержащие несколько элементов, а также сульфаты ( $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  и т.д.), сульфиды ( $\text{CaS}$ ,  $\text{FeS}$  и т.д.), хлориды ( $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$  и т.д.), карбонаты ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и т.д.), нитраты ( $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$ ) и гидроксиды ( $\text{KOH}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и т.д.).

Основная роль в формировании зольной массы принадлежит оксидам, содержащим несколько химических элементов. При выборе исходной ин-

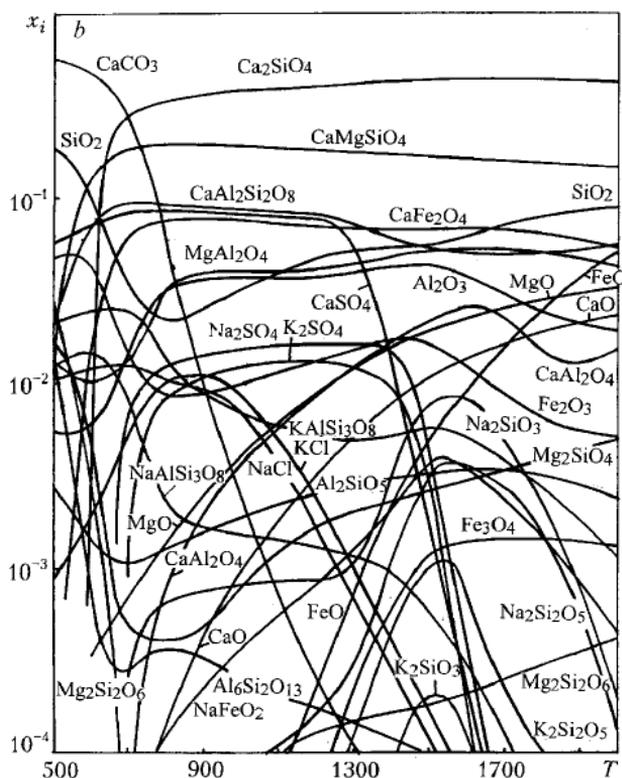
формации для термодинамического расчета с участием этих соединений, с одной стороны, важно задать их наиболее полный набор. Известно, например, что в тройной системе  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  образуется 15 химических соединений [29]: три простых оксида, два тройных соединения ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  и  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ) и 10 двойных соединений ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  и т.д.). Для более сложных систем соответствующая информация может быть получена из различных минералогических источников [30], а также на основании анализа диаграмм состояния рассматриваемых систем [27].



**Рис. 3.1.** Равновесный состав конденсированной фазы продуктов сгорания Кузнецкого угля (мольные доли  $x_i$ ) в зависимости от температуры процесса  $T$  (К) [23]. Коэффициент избытка воздуха  $\alpha = 1,2$ , давление  $p = 0,1$  МПа

Результаты расчета равновесного состава конденсированной фазы продуктов сгорания Кузнецкого угля в интервале температур 500–2000 К при давлении  $p = 0,1$  МПа приведены на рис. 3.1. Минеральная часть данного угля содержит большое количество кремния и алюминия. Поэтому основными золообразующими компонентами в данном случае являются простые оксиды  $\text{SiO}_2$  (во всем температурном интервале) и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (при температуре  $T > 1500$  К), а также муллит ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) и анортит ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ),

причем последний становится основным компонентом при  $T > 1200$  К. Железо представлено оксидом  $Fe_2O_3$ , который при температуре выше 1700 К преобразуется в  $FeO$ . Кальций при низких температурах присутствует в виде сульфата, а при повышении температуры процесса переходит в анортит. Магний при низких температурах входит в состав пироксена ( $2MgO \cdot 2SiO_2$ ) и при повышении температуры переходит в алюминат магния ( $MgO \cdot Al_2O_3$ ). Калий и натрий во всем температурном интервале в форме алюминатов входят в тройные соединения  $K(AlO_2) \cdot 3SiO_2$  и  $Na(AlO_2) \cdot 3SiO_2$ . Сульфаты представлены только сульфатом кальция, а хлориды – небольшим количеством хлоридов натрия и калия в области температур ниже 900 К.



**Рис. 3.2.** Равновесный состав конденсированной фазы продуктов сгорания Бугля (мольные доли  $x_i$ ) в зависимости от температуры процесса  $T$  (К) [23]. Коэффициент избытка воздуха  $\alpha = 1,2$ , давление  $p = 0,1$  МПа

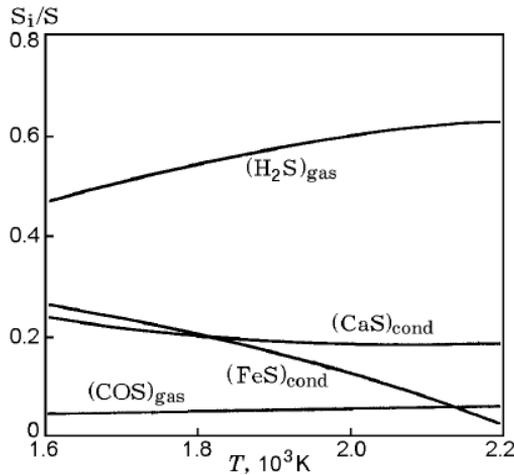
Иная картина наблюдается в конденсированной фазе продуктов сгорания Березовского угля, преобладающим элементом минеральной массы которого является кальций. Результаты расчета равновесных концентраций золообразующих компонентов для данного угля, приведенные на рис. 3.2, показывают, что в области температур ниже 700 К кальций представлен в

основном карбонатом, а при повышении температуры переходит в оксиды: двухкальциевый силикат  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  и монтигеллит  $\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ . Данные оксиды связывают также основную массу кремния и магния. Алюминий представлен анортитом, алюминатом магния  $\text{Mg}(\text{AlO}_2)_2$  и простым оксидом  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Основная масса железа представлена в виде двойного оксида  $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ , который при температуре порядка 2000 К разлагается с образованием  $\text{FeO}$  и  $\text{CaO}$ . Калий и натрий в области температур ниже 1500 К присутствуют в основном в форме сульфатов и хлоридов. При более высоких температурах концентрация этих элементов в конденсированной фазе резко уменьшается, что объясняется их переходом в газовую фазу.

Термодинамический подход широко используется для анализа распределения токсичных элементов, и в частности серы, между различными компонентами в продуктах термического преобразования твердого топлива [30–34]. В твердых топливах сера содержится в виде сульфатов, сульфидов, а также в виде органической серы. Сульфатная сера представлена в основном гипсом ( $\text{CaSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ ). Сульфидная сера находится в виде железного колчедана – дисульфида железа,  $\text{FeS}_2$ . В природе дисульфид железа имеет две формы кристаллической структуры. Из них чаще встречается пирит (кубическая структура). При температурах  $T > 900$  К пирит разлагается на  $\text{FeS}$  и  $\text{S}$ , а при повышении температуры до 1100 К  $\text{FeS}$  разлагается на  $\text{Fe}$  и  $\text{S}$ . В окислительной среде  $\text{Fe}$  и  $\text{S}$  окисляются до  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{SO}_2$ . При недостатке кислорода пиритная сера реагирует с водородом и парами воды с образованием  $\text{H}_2\text{S}$ . Органическая сера в процессе термической деструкции органической массы топлива и выхода летучих практически полностью переходит в газовую фазу в виде  $\text{H}_2\text{S}$  [34].

Процессы превращения серы твердого топлива после ее выхода в газовую фазу достаточно сложны и состоят из гомогенного и гетерогенного реагирования газовых компонентов, содержащих атомы серы. При этом значительная часть летучей серы может связываться щелочными компонентами золы, что является мощным средством снижения выбросов соединений серы в атмосферу [35]. Особенно велик уровень связывания серы золой Канско-Ачинских углей, у которых количество соединений кальция и магния в четыре раза превышает стехиометрическое соотношение [36], необходимое для связывания серы. В качестве примера ниже приводятся результаты термодинамического расчета распределения серы между газовой и конденсированной фазами при кислородной газификации Березовского угля марки Б2-Р Канско-Ачинского бассейна. Исходный состав угля в расчете на рабочую массу принят следующим: влажность  $W = 12,00$ ; зольность  $A = 10,56$ ;  $C = 54,98$ ;  $H = 3,79$ ;  $O = 17,90$ ;  $S = 0,23$ ;  $N = 0,54$ . Состав минеральной части:  $\text{SiO}_2 = 30,0$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 11,0$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 9,0$ ;  $\text{CaO} = 42,0$ ;  $\text{MgO} = 6,0$ ;  $\text{K}_2\text{O} = 1,2$ ;  $\text{Na}_2\text{O} = 0,8$ . Температурная зависимость распределения серы между компонентами системы представлена на рис. 3.3. Видно, что основными компонентами в газовой фазе являются  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{COS}$ , а в конденсированной фазе –  $\text{CaS}$  и  $\text{FeS}$ , причем

роль последнего соединения увеличивается при уменьшении температуры. Следует отметить, что в условиях недостатка кислорода, когда практически весь он идет на газификацию коксового остатка, оксиды серы в газовой фазе не образуются. С увеличением отношения  $O_2/Coal$  до значений порядка единицы основным компонентом, содержащим серу, является  $SO_2$ .

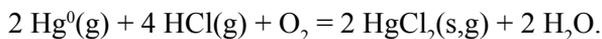


**Рис. 3.3.** Распределение серы между газовыми и конденсированными компонентами при кислородной газификации Березовского угля Б2-Р [32]:  $O_2/Coal = 0,5$ ;  $N_2/Coal = 0,2$ ;  $p = 1$  атм.

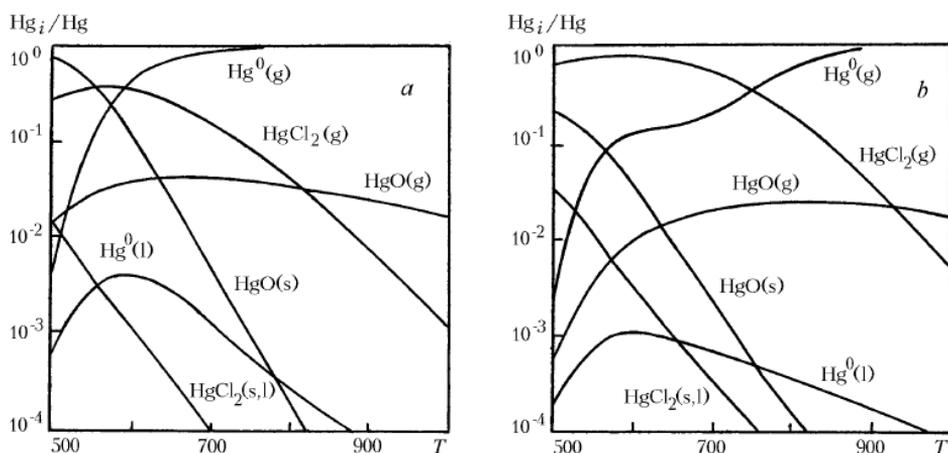
Методы термодинамического анализа играют важную роль при исследовании распределения микропримесей токсичных металлов по компонентам в продуктах термического преобразования твердого топлива [37–39]. Среди микропримесей тяжелых металлов наиболее летучим элементом является ртуть. Соединения ртути присутствуют в продуктах сгорания твердого топлива практически полностью в газовой фазе. Поэтому их основная масса проходит через системы очистки и выбрасывается в окружающую среду. Очистка продуктов сгорания от паров металлической ртути возможна только после ее химического превращения в хорошо растворимые в воде соединения двухвалентной ртути.

Содержание ртути в энергетических углях меняется в пределах от 0,05 до 0,5 мг/кг [26]. При горении топлива ртуть выходит в газовую фазу в виде паров металлической ртути  $Hg^0$ . При среднем количестве этой примеси в исходном угле 0,2 мг/кг концентрация  $Hg^0$  в продуктах сгорания составляет величину порядка 30 мкг/нм<sup>3</sup>. Процесс дальнейшего окисления  $Hg^0$  достаточно сложен и состоит из гомогенного и гетерогенного реагирования газовых компонентов, содержащих атомы Hg. Как показано в [40], при высоких температурах пары металлической ртути достаточно быстро реагируют с  $HCl$ ,  $Cl_2$  и  $O_2$ , более медленно с  $NO_2$ , и практически не вступают во взаимо-

действие с  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ . Основным каналом преобразования  $\text{Hg}^0$  в продуктах сгорания угля является их взаимодействие с  $\text{HCl}$  в присутствии  $\text{O}_2$  [41]. Глобальная кинетическая схема данного процесса может быть представлена в виде:



Здесь и далее буквами *g*, *l* и *s* помечены, соответственно, газообразные, жидкие и твердые компоненты. При низких температурах ( $T \leq 750 \text{ K}$ ) равновесие сдвигается в сторону образования  $\text{HgCl}_2$ , при высоких температурах  $\text{HgCl}_2$  реагирует с  $\text{H}_2\text{O}$  с образованием оксида  $\text{HgO}$ , который затем распадается на  $\text{Hg}^0$  и  $\text{O}$ .



**Рис. 3.4.** Распределение ртути между компонентами в продуктах сгорания Кузнецкого угля в зависимости от температуры процесса  $T$  (K) [41]. Коэффициент избытка воздуха  $\alpha = 1,2$ , давление  $p = 0,1 \text{ МПа}$ , содержание хлора в исходном топливе:  $\text{Cl} = 1,0$  (а) и  $2,0$  (б) г/кг.

На рис. 3.4 приведены результаты расчета равновесного распределения ртути между различными компонентами в зависимости от температуры процесса в продуктах сгорания Кузнецкого угля [42], полученные с помощью программного комплекса «ТЕТРАН». Здесь  $\text{Hg}$  – полное количество ртути в системе,  $\text{Hg}_i$  – количество ртути в отдельных компонентах. Газообразные соединения ртути представлены компонентами  $\text{Hg}$ ,  $\text{HgO}$  и  $\text{HgCl}_2$ . Конденсированная фаза содержит  $\text{Hg}$ ,  $\text{HgO}$ ,  $\text{HgCl}_2$  и  $\text{HgS}$ . Так как важную роль в формировании зольной массы и перераспределении некоторых соединений между газовой и конденсированной фазами играют хлориды [28], в исходный состав угля добавлен хлор в количестве до  $2 \text{ г/кг}$ .

Анализ рис. 3.4 показывает, что при высоких температурах ртуть практически полностью находится в форме  $\text{Hg}^0(\text{g})$ . При понижении температуры в окислительной среде происходит преобразование  $\text{Hg}^0$  в оксид  $\text{HgO}(\text{g})$ , который затем реагирует с основным хлорсодержащим компонентом  $\text{HCl}$

с образованием  $\text{HgCl}_2(\text{g})$ . Концентрация  $\text{HCl}$  является важным параметром процесса. При повышении содержания хлора в исходном топливе до 2 г/кг резко меняется поведение концентрационных кривых: доминирующим компонентом при температурах ниже 750 К становится хлорид  $\text{HgCl}_2(\text{g})$ , который хорошо растворяется в воде и может быть удален из газа в системах мокрой очистки продуктов сгорания от оксидов серы. Из рисунка также видно, что увеличение содержания хлора в газе подавляет процесс конденсации соединений ртути в области низких температур. При дальнейшем увеличении концентрации хлора в системе происходит сдвиг точки равенства концентраций  $\text{Hg}^0(\text{g})$  и  $\text{HgCl}_2(\text{g})$  в область более высоких температур. При содержании хлора в исходном топливе 5 г/кг соответствующая температура достигает 900 К, что согласуется с результатами термодинамического расчета состава продуктов сжигания твердых бытовых отходов, содержащих большое количество хлора [32].

### 3.4. Термодинамический расчет основных узлов установки УТТ

Наиболее эффективной из существующих в мировой практике технологий по термической переработке сланцев является разработанная в Энергетическом институте им. Г.М.Кржижановского (ЭНИИ) технология Galoter по пиролизу низкокалорийных твердых топлив на установках с твердым теплоносителем (УТТ), которая позволяет получать высококалорийное жидкое топливо и горючий полукоксовый газ [43]. Основными узлами установок УТТ являются реактор-пиролизер, в котором происходит смешение топлива с твердым теплоносителем (золой) и выделение летучих продуктов термодеструкции его органической массы, и аэрофонтанная топка, в которой происходит дожигание твердых продуктов пиролиза и нагрев циркулирующего в установке теплоносителя с последующим использованием его физического тепла в реакторе-пиролизере. В настоящем разделе приведены результаты термодинамического расчета свойств коксозольного остатка на выходе из реактора-пиролизера и свойств продуктов его сжигания в аэрофонтанной топке.

Расчет состава и термодинамических свойств продуктов пиролиза сланца в реакторе-пиролизере установки УТТ был проведен применительно к сланцу штата Юта месторождения Green River в США. Исходный химический состав сланца, поступающего в пиролизер, был оценен на основе опытных данных. Карбонатный диоксид углерода пересчитывался на органическую массу. В стандартных обозначениях имеем (масс. %):  $\text{Wr} = 2,0$ ;  $\text{Ar} = 58,25$ ;  $\text{Cr} = 20,64$ ;  $\text{Hr} = 2,04$ ;  $\text{Or} = 15,48$ ;  $\text{Nr} = 0,98$ ;  $\text{Sr} = 0,61$ ;  $\text{Qr} = 1737$  ккал/кг. Состав золы (масс. %):  $\text{SiO}_2 = 46,8$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 8,16$ ;  $\text{MgO} = 8,5$ ;  $\text{CaO} = 24,20$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 3,50$ ;  $\text{TiO}_2 = 3,35$ ;  $\text{P}_2\text{O}_5 = 1,95$ ;  $\text{Na}_2\text{O} = 0,34$ ;  $\text{K}_2\text{O} = 3,00$ .

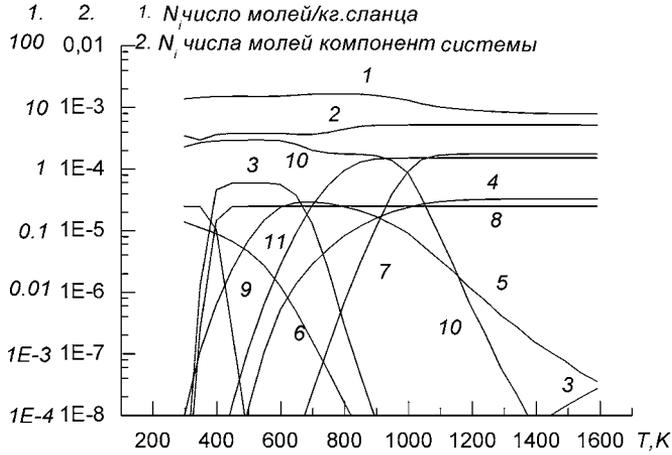
При расчете учитывались следующие основные вещества, которые могут образоваться в продуктах пиролиза: O, H, S, N, C, Si, Al, Fe, Ca, Mg, K, Na, Ti, P, e-, Yl, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, OH, OH-, H<sub>2</sub>O, SO, SO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, NO, CO, CO<sub>2</sub>, SiO, SiO<sub>2</sub>, SiN, SiC, AlO, AlO-, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlC, FeO, FeO<sub>2</sub>, CaO, MgO, K+, KO, K<sub>2</sub>O, Na+, NaO, Na<sub>2</sub>O, TiO, TiO<sub>2</sub>, CH, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H, C\*, Si\*, SiO\*, SiC\*, Al\*, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\*, Fe\*, FeO\*, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\*, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>\*, CaO\*, CaS, CaS\*, CaC<sub>2</sub>\*, Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub>\*, CaSO<sub>4</sub>\*, CaCO<sub>3</sub>\*, MgO\*, MgCO<sub>3</sub>\*, MgSO<sub>4</sub>\*, KH\*, KH, KOH\*, KOH, K<sub>2</sub>O<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>\*, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O\*, K\*, K<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>\*, NaN\*, NaN, NaOH\*, NaOH, Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, Na\*, Na<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O\*, TiO<sub>2</sub>\*, PO, P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>\*, P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>, Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>9</sub>H<sub>4</sub>\*, Al<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>12</sub>H<sub>2</sub>\*, Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>\*, Mg<sub>3</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>12</sub>H\*, Mg<sub>6</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>18</sub>H\*, CaMgC<sub>2</sub>O<sub>6</sub>\*. Здесь звездочками обозначены конденсированные компоненты. Всего учитывалось 211 компонентов. Некоторые компоненты из-за зависимости их свойств от температуры представлялись несколькими сортами веществ. Результаты расчетов мольного состава продуктов пиролиза представлены на рис. 3.5–3.7. На рисунках даны компоненты, которые имеют наибольшее значение.

Были рассчитаны также термодинамические свойства продуктов пиролиза сланца. Эти данные необходимы при оценках тепловых режимов пиролизных установок. В таблице 3.1 приведены результаты расчета энтальпии  $h$  продуктов пиролиза. Увеличение полной энтальпии при нагреве от 298 до 800 К по данным таблицы равно  $h = (-984232E+04) - (-1.10020E+05) = 1160$  кДж/кг сланца. Такое количество тепла должно поступить от горячей золы к 1 кг сланца в пиролизере.

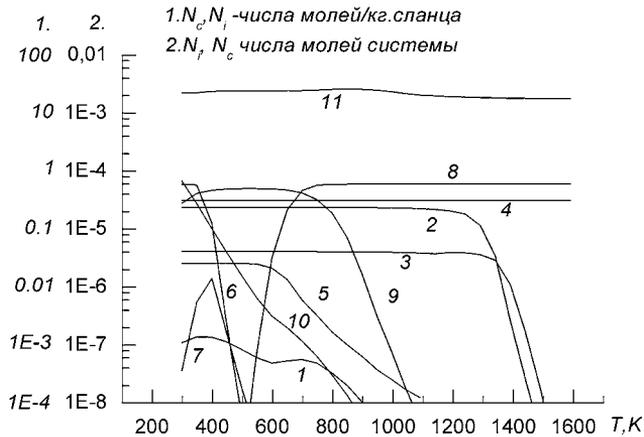


**Рис. 3.5.** Числа молей газовых компонентов в продуктах пиролиза сланца штата Юта месторождения Green River в зависимости от температуры при давлении  $p = 1$  атм.

Обозначения: 1 -  $N_t$  – полное число молей газовых и конденсированных компонентов в системе на кг сланца; 14 -  $N_g$  – полное число молей газовых компонентов в системе на кг сланца;  $N_i$  – числа молей компонента в газовой фазе на кг сланца; компоненты: 2 – K; 3 – Na; 4 – P; 5 – H<sub>2</sub>; 6 – H<sub>2</sub>O; 7 – N<sub>2</sub>; 8 – CO; 9 – CO<sub>2</sub>; 10 – CH<sub>4</sub>; 11 – KOH; 12 – PO; 13 – P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>



**Рис. 3.6.** Числа молей конденсированных компонентов в продуктах пиролиза сланца штата Юта месторождения Green River в зависимости от температуры при давлении  $p = 1$  атм. Обозначения: 1 –  $C^*$ ; 2 –  $SiO_2^*$ ; 3 –  $Al_2O_3^*$ ; 4 –  $Fe^*$ ; 5 –  $FeO^*$ ; 6 –  $Fe_2O_3^*$ ; 7 –  $CaO^*$ ; 8 –  $CaS^*$ ; 9 –  $CaSO_4^*$ ; 10 –  $CaCO_3^*$ ; 11 –  $MgO^*$ . Числа молей даны в единицах моль/кг сланца (шкала 1) и для массы системы 0,1275 г, принятой в расчетах (шкала 2)



**Рис. 3.7.** Числа молей конденсированных компонентов в продуктах пиролиза сланца штата Юта месторождения Green River в зависимости от температуры при давлении  $p = 1$  атм. Обозначения: 1 –  $MgCO_3^*$ ; 2 –  $K_2CO_3^*$ ; 3 –  $Na_2CO_3^*$ ; 4 –  $TiO_2^*$ ; 5 –  $P_4O_{10}^*$ ; 6 –  $Al_2Si_2O_9H_4^*$ ; 7 –  $Al_2Si_4O_{12}H_2^*$ ; 8 –  $Ca_2Al_2Si_7O_{27}^*$ ; 9 –  $Mg_3Si_4O_{12}H_2^*$ ; 10 –  $CaMgC_2O_6^*$ ; 11 –  $N_c$  – полное число молей конденсированных веществ. Числа молей даны в единицах моль/кг сланца (шкала 1) и для массы системы 0,1275 г, принятой в расчетах (шкала 2).

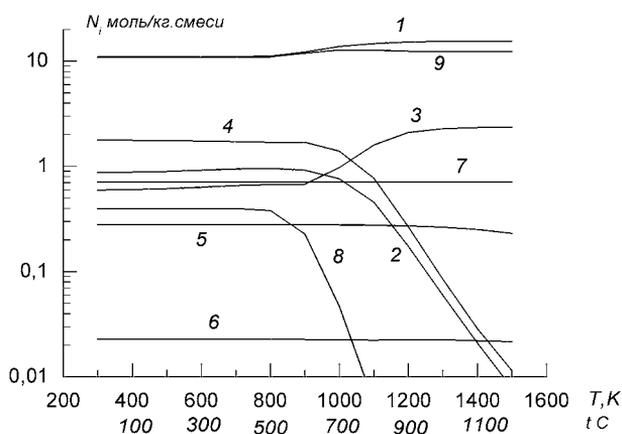
Табл. 3.1. Энтальпия продуктов пиролиза сланца штата Юта месторождения Green River (кДж/кг)

| Температура, К | Полная       | Газовая фаза | Конденсат    |
|----------------|--------------|--------------|--------------|
| 0.298150E+03   | -.110020E+05 | -.959526E+03 | -.100425E+05 |
| 0.348150E+03   | -.109400E+05 | -.105929E+04 | -.988073E+04 |
| 0.398150E+03   | -.108158E+05 | -.134919E+04 | -.946660E+04 |
| 0.448150E+03   | -.107280E+05 | -.146291E+04 | -.926509E+04 |
| 0.498150E+03   | -.106605E+05 | -.145408E+04 | -.920643E+04 |
| 0.548150E+03   | -.105853E+05 | -.143793E+04 | -.914735E+04 |
| 0.598150E+03   | -.104929E+05 | -.143849E+04 | -.905438E+04 |
| 0.648150E+03   | -.103631E+05 | -.153164E+04 | -.883149E+04 |
| 0.698150E+03   | -.101986E+05 | -.165076E+04 | -.854784E+04 |
| 0.748150E+03   | -.100335E+05 | -.166278E+04 | -.837071E+04 |
| 0.798150E+03   | -.984232E+04 | -.159796E+04 | -.824435E+04 |
| 0.848150E+03   | -.963232E+04 | -.150029E+04 | -.813201E+04 |
| 0.898150E+03   | -.939844E+04 | -.137393E+04 | -.802448E+04 |
| 0.948150E+03   | -.909007E+04 | -.123659E+04 | -.785349E+04 |
| 0.998150E+03   | -.873636E+04 | -.113912E+04 | -.759725E+04 |

После нагрева и термического преобразования сланца в пиролизере парогазовая фаза подается в конденсатор. Коксозольный остаток при температуре 800 К подается в аэрофонтанную топку на сжигание с целью повышения температуры золы, используемой далее в качестве теплоносителя. Свойства коксозольного остатка, поступающего из пиролизера в аэрофонтанную топку, можно оценить термодинамическим путем. Исходная информация для термодинамического расчета определялась следующим образом. В массовый состав одного кг продуктов пиролиза сланца добавлялась зола (теплоноситель), содержащаяся в двух кг сланца. Состав золы сланца приведен выше. В качестве массового состава продуктов пиролиза сланца были использованы данные, измеренные на экспериментальной установке при 520 °С (% на сухую массу):  $A^d = 95,34$  (включая 21,23 %  $CO_2$ );  $C^d = 3,15$ ;  $H^d = 0,2$ ;  $O^d = 0,3$ ;  $S^d = 0,5$ ;  $N^d = 0,5$ ;  $Q_u^d = 336$  ккал/кг. Пересчет  $CO_2$  на органическую массу дает следующий элементный состав продуктов пиролиза сланца:  $A^d = 74,11$ ;  $C^d = 8,94$ ;  $H^d = 0,2$ ;  $O^d = 15,74$ ;  $S^d = 0,5$ ;  $N^d = 0,5$ . Полученный результат нормировался на один кг смеси (продукты пиролиза сланца и зола). В результате был получен следующий элементный состав одного кг коксо-зольного остатка, поступающего из пиролизера в аэрофонтанную

топку при температуре 800 К:  $A = 89,72$ ;  $C = 3,56$ ;  $H = 0,08$ ;  $O = 6,26$ ;  $S = 0,2$ ;  $N = 0,2$ ;  $Q = 133,3$  ккал/моль.

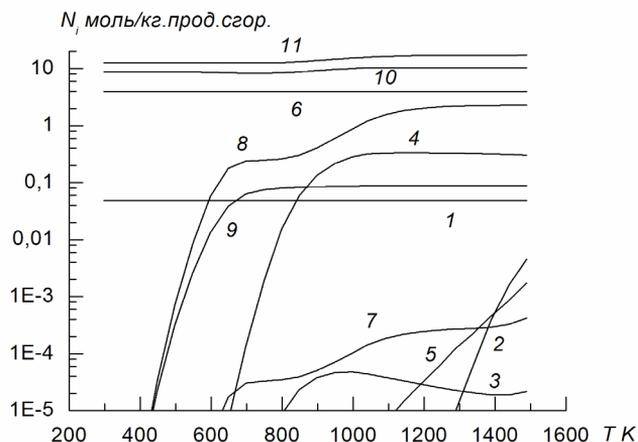
Термодинамический расчет свойств коксозольного остатка, поступающего в аэрофонтанную топку на сжигание, проводился с помощью программного комплекса «ТЕТРАН». Результаты расчета приведены на рис. 3.8. Видно, что в минеральной составляющей остатка содержится значительное количество кальцита  $CaCO_3$  и геленита  $Ca_2Al_2SiO_7^*$ . Геленит представляет собой алюминистую разновидность мелилита, которая имеет высокую температуру плавления (порядка 1860 К) и является весьма устойчивой в рассматриваемом диапазоне температур. При температурах около 700–800 °С кальцит разлагается, превращаясь в  $CaO$ .



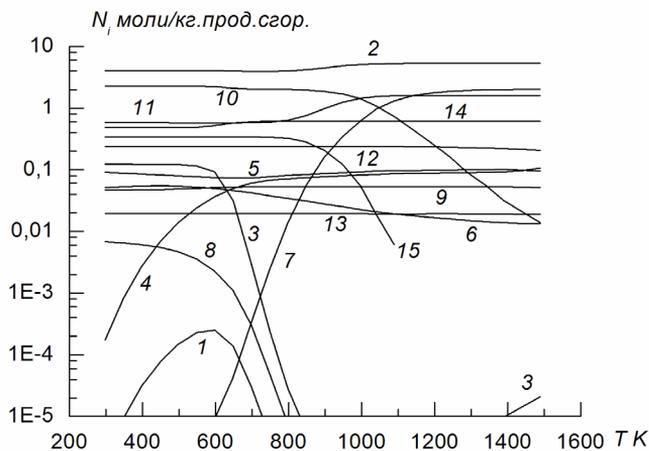
**Рис. 3.8.** Результаты термодинамического расчета мольного состава коксозольного остатка, поступающего из пиролизера. Обозначения: 1 –  $N_i$  – полное число молей в системе; 2 –  $C^*$ ; 3 –  $CaO^*$ ; 4 –  $CaCO_3^*$ ; 5 –  $K_2CO_3^*$ ; 6 –  $Na_2CO_3^*$ ; 7 –  $Ca_2Al_2SiO_7^*$ ; 8 –  $Mg_3Si_4O_{12}H_2^*$ ; 9 –  $N^*$  – число молей в конденсированной фазе

Принципиально важным параметром процесса термической переработки сланца в установке УТТ является температура золы, покидающей аэрофонтанную топку. Она должна быть такой, чтобы, будучи добавленной в пиролизер, обеспечивала бы процесс пиролиза поступающего туда сланца. Для оценки этой величины был проведен термодинамический расчет процесса сжигания коксозольной смеси в аэрофонтанной топке при коэффициенте избытка воздуха, равном единице. На рис. 3.9 и 3.10 приведены результаты расчета по составу продуктов сгорания смеси. Одновременно была рассчитана энтальпия продуктов сгорания, которая позволяет оценить температуру сгорания с помощью методики, описанной в [44]. При этом используется выражение (3.10), в соответствии с которым энтальпия продуктов сгорания топлива при температуре  $T$  равна начальной энтальпии смеси топлива и окислителя. На рис. 3.11 представлены результаты расчета

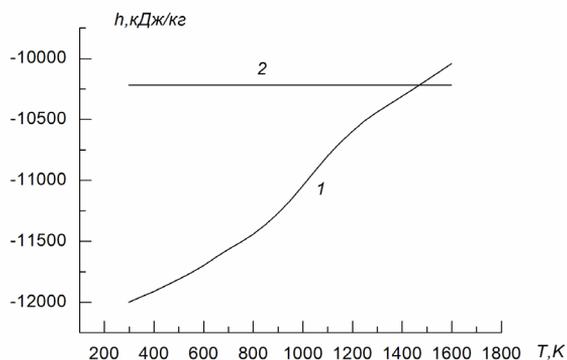
энтальпии сгорания коксозольного остатка в аэрофонтанной топке и исходная энтальпия. Точка пересечения этих графиков соответствует температуре сгорания, которая в данном случае равна 1470 К.



**Рис. 3.9.** Числа молей газовых компонент продуктов сгорания коксозольного остатка в воздухе при коэффициенте избытка воздуха, равном единице. Обозначения: 1 – Ar; 2 –  $O_2$ ; 3 –  $H_2$ ; 4 –  $H_2O$ ; 5 –  $SO_2$ ; 6 –  $N_2$ ; 7 – CO; 8 –  $CO_2$ ; 9 –  $P_4O_{10}$ ; 10 – Nk; 11 – Nt



**Рис. 3.10.** Числа молей конденсированных компонент продуктов сгорания коксозольного остатка в воздухе при коэффициенте избытка воздуха, равном единице. Обозначения: 1 –  $C^*$ ; 2 –  $SiO_2^*$ ; 3 –  $Al_2O_3^*$ ; 4 –  $FeO^*$ ; 5 –  $Fe_2O_3^*$ ; 6 –  $Fe_3O_4^*$ ; 7 –  $CaO^*$ ; 8 –  $CaS^*$ ; 9 –  $CaSO_4^*$ ; 10 –  $CaCO_3^*$ ; 11 –  $MgO^*$ ; 12 –  $K_2CO_3^*$ ; 13 –  $Na_2CO_3^*$ ; 14 –  $Ca_2Al_2SiO_7^*$ ; 15 –  $Mg_3Si_4O_{12}H_2^*$



**Рис. 3.11.** Энтальпия продуктов сжигания коксозольного остатка в аэрофонтанной топке при коэффициенте избытка воздуха, равном единице, (кривая 2) и суммарная исходная энтальпия коксозольного остатка, нагретого до 500 °С, и воздуха (прямая 1)

**Табл. 3.2.** Энтальпия продуктов сжигания коксозольного остатка в аэрофонтанной топке (кДж/кг)

| Температура, К | Полная       | Газовая фаза | Конденсат    |
|----------------|--------------|--------------|--------------|
| 0.298150E+03   | -.119992E+05 | 0.330835E-02 | -.119992E+05 |
| 0.398150E+03   | -.119120E+05 | 0.115692E+02 | -.119236E+05 |
| 0.498150E+03   | -.118136E+05 | 0.220335E+02 | -.118356E+05 |
| 0.598150E+03   | -.117009E+05 | -.249192E+02 | -.116760E+05 |
| 0.698150E+03   | -.115659E+05 | -.221466E+03 | -.113445E+05 |
| 0.798150E+03   | -.114447E+05 | -.263357E+03 | -.111813E+05 |
| 0.898150E+03   | -.112736E+05 | -.338282E+03 | -.109353E+05 |
| 0.998150E+03   | -.110450E+05 | -.522306E+03 | -.105226E+05 |
| 0.109815E+03   | -.108038E+05 | -.752445E+03 | -.100514E+05 |
| 0.119815E+03   | -.106016E+05 | -.890776E+03 | -.971079E+04 |
| 0.129815E+03   | -.104405E+05 | -.926097E+03 | -.951440E+04 |
| 0.139815E+03   | -.103102E+05 | -.917424E+03 | -.939278E+04 |
| 0.149815E+03   | -.101811E+05 | -.895527E+03 | -.928564E+04 |
| 0.159815E+03   | -.100422E+05 | -.872866E+03 | -.916937E+04 |
| 0.998150E+03   | -.873636E+04 | -.113912E+04 | -.759725E+04 |

Результаты расчета энтальпии  $h$  продуктов сжигания коксозольного остатка в аэрофонтанной топке приведены в таблице 3.2. Их анализ показывает, что наибольший вклад в энтальпию дает конденсированная фаза. Из данных таблицы легко определить тепловую энергию, приобретаемую

конденсированной фазой (золой) в процессе сжигания. Имеем:  $\Delta h_{cond} = h_{cond}(1470\text{K}) - h_{cond}(800\text{K}) = 1841,9$  кДж/кг золы. Учитывая, что на 1 кг сланца в пиролизер добавляется зола, по массе содержащаяся в 2 кг сланца (1,5108 кг золы), то в пиролизер на 1 кг сланца поступает тепловая энергия, равная 2782 кДж/кг сланца. С другой стороны, из таблицы 3.1 имеем:  $\Delta h_{pyro} = h_{pyro}(800) - h_{pyro}(298) = 1160$  кДж/кг сланца. Поэтому избыток тепловой энергии, поступающей в пиролизер на пиролиз одного кг сланца, составляет  $2782 - 1160 = 1622$  кДж/кг сланца.

### Литература к главе III

1. **Smith W.R. and Missen R.W.** Chemical reaction. Equilibrium analysis. Theory and algorithms. New York: John Wiley, 1982.
2. **Полак Л.С., Гольденберг М.Я., Левицкий А.А.** Вычислительные методы в химической кинетике. М.: Наука, 1984.
3. **Behar F., Lorant F., and Mazeas L.** Elaboration of a new compositional kinetic schema for oil cracking// Organic Geochemistry. 2008. Vol. 39, No. 6. Pp. 764–782.
4. **Maffei T., Frassoldati A., Cuoci A., Ranzi E., and Faravelli T.** Predictive one step kinetic model of coal pyrolysis for CFD applications// Proceedings of the Combustion Institute. 2013. Vol. 34. Pp. 2401–2410.
5. Турбулентные течения реагирующих газов/ Под ред. П. Либби и Ф. Вильямса. М.: Мир, 1983.
6. **Smoot L.D. and Smith P.J.** Coal combustion and gasification. New York: Plenum Press, 1985.
7. **Кузнецов В.Р., Сабельников В.А.** Турбулентность и горение. М.: Наука, 1986.
8. **Волков Э.П., Зайчик Л.И., Першуков В.А.** Моделирование горения твердого топлива. М.: Наука, 1994.
9. **Алемасов В.Е., Дрегалин А.Ф., Тишин А.П., Худяков В.А.** Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания. Т.1-V. М.: ВИНТИ, АН СССР, 1971–1978.
10. **Синярев Г.Б., Ватолин Н.А., Трусов В.Г., Моисеев Г.К.** Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. М.: Наука, 1982.
11. **Spencer F.E. and Orning A.A.** An algorithm for calculating multiphase chemical equilibrium// Bureau of Mines. Rep. 7786. Pittsburgh, 1973.
12. **Рождественский И.Б., Олевинский К.К., Шевелев В.П.** Состав и термодинамические функции реагирующей газовой или гетерогенной системы// Теплофизика высоких температур. 1969. Т.7, № 1. С. 42–47.
13. **Гурвич Л.В.** ИВТАНТЕРМО-автоматизированная система данных о термодинамических свойствах веществ// Вестник АН СССР. 1983. № 3. С. 54–65.

14. **Герасимов Г.Я., Жегульская Н.А., Рождественский И.Б., Самуйлов Е.В., Шевелева Н.А.** Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания и конверсии органических топлив// Математическое моделирование. 1998. Т. 10, № 8. С. 3–16.
15. **Пригожин Л., Дефей Р.** Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966.
16. **Самуйлов Е.В.** О безразличных состояниях химически реагирующих гетерогенных систем// Изв. РАН, Энергетика. 2007. № 1. С. 139–148.
17. **Самуйлов Е.В.** Химическая термодинамика и безразличные состояния// Изв. РАН, Энергетика. 2012. № 1. С. 12м27.
18. **Рождественский И.Б., Гутов В.Н., Жегульская Н.А.** Коэффициенты аппроксимации термодинамического потенциала для веществ, образованных атомами Al, B, C, Ca, Cl, F, H, K, Li, Mg, N, Na, O, P, S, Si, Ti в температурном интервале до 6000 К// Теплофизические свойства химически реагирующих гетерогенных смесей. М.: ЭНИН, 1973. Вып.7. С. 88–121.
19. JANAF Thermochemical Tables. Sec. Ed. NBS-37. Washington, 1971; Suppl. 1974, 1975, 1978, 1982.
20. **Haas J.L., Robinson G.R., Hemingway B.S.** Thermodynamic tabulations for selected phases in the system CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O at 101.325 kPa (1 atm) between 273.15 and 1800 K// Journal of Physical and Chemical Reference Data. 1981. Vol. 10, No. 3. Pp. 575–670.
21. **Самуйлов Е.В., Шевелева Н.А.** Термодинамические свойства продуктов сгорания углей// Теплоэнергетика. 2006. № 10. С. 69–73.
22. **Корценштейн Н.М., Самуйлов Е.В.** Взаимодействие процессов объемной конденсации и термической эмиссии электронов в многокомпонентной реагирующей системе// Изв. РАН, Энергетика. 2005. № 3. С. 169–185.
23. **Самуйлов Е.В., Шевелева Н.А.** Термодинамические свойства продуктов сгорания углей// Теплоэнергетика. 2006. № 10. С. 69–73.
24. **Герасимов Г.Я.** Термодинамическое исследование поведения золообразующих компонентов при сжигании угля// Инженерно-физический журнал. 2003. Т. 76, № 1. С. 84–88.
25. **Белосельский Б.С., Соляков В.К.** Энергетическое топливо. М.: Энергия, 1980.
26. Ценные и токсичные элементы в товарных углях России: Справочник. М.: Недра, 1996.
27. **Вдовченко В.С., Мартынова М.И., Новицкий Н.В., Юшина Г.Д.** Энергетическое топливо СССР (ископаемые угли, горючие сланцы, торф, мазут и горючий природный газ): Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1991.
28. **Yan R., Gauthier D., Flamant G., and Badie J.M.** Thermodynamic study of the behavior of minor coal elements and their affinities to sulfur during coal combustion// Fuel. 1999. Vol. 78, No. 15. Pp. 1817–1829.
29. **Пашенко А.А., Мясников А.А., Мясникова Е.А.** и др. Физическая химия силикатов. М.: Высшая школа, 1986.

30. **Берри Л., Мейсон Б., Дитрих Р.** Минералогия: Теоретические основы. Описание минералов. Диагностические таблицы. М.: Недра, 1987.
31. Минералы: Диаграммы фазовых равновесий: Справочник/ Под ред. Ф. В. Чухрова, И. А. Островского, В. В. Лапина. Вып. 2. М.: Наука, 1974.
32. **Verhulst D., Buekens A., Spencer P.J., and Eriksson G.** Thermodynamic behavior of metal chlorides and sulfates under the conditions of incineration furnaces// *Environmental Science and Technology*. 1996. Vol. 30, No. 1. Pp. 50–56.
33. **Герасимов Г.Я., Богачева Т.М.** Термодинамический анализ процесса формирования соединений серы при кислородной газификации угля// *Инженерно-физический журнал*. 2001. Т. 74, № 3. С. 193–197.
34. **Nicols K.M., Hedman P.O., Smoot L.D., and Blackham A.U.** Fate of coal sulfur in laboratory-scale coal gasifier// *Fuel*. 1989. Vol. 68, No. 2. Pp. 243–248.
35. **Attar A.** Chemistry, thermodynamics and kinetics of reactions of sulfur in coal-gas reactions: a review// *Fuel*. 1978. Vol. 57, No. 4. Pp. 201–212.
36. **Внуков А.К.** Защита атмосферы от выбросов энергообъектов: Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1992.
37. **Frandsen F., Dam-Johansen K., and Rasmussen P.** Trace elements from combustion and gasification of coal – An equilibrium approach// *Progress in Energy and Combustion Science*. 1994. Vol. 20, No. 2. Pp. 115–138.
38. **Thompson D. and Argent B.B.** Thermodynamic equilibrium study of trace element mobilization under pulverized fuel combustion conditions// *Fuel*. 2002. Vol.81, No.3. Pp. 345–361.
39. **Liu S., Wang Y., Yu L., and Oakey J.** Thermodynamic equilibrium study of trace element transformation during underground coal gasification// *Fuel Processing Technology*. 2006. Vol. 87, No. 3. Pp. 209–215.
40. **Hall B., Schager P., and Lindqvist O.** Chemical reactions of mercury in combustion flue gas// *Water, Air, and Soil Pollution*. 1991. Vol. 56, No. 1. Pp. 3–14.
41. **Galbreath K.C. and Zygarlicke C.J.** Mercury specification in coal combustion and gasification flue gases// *Environmental Science and Technology*. 1996. Vol. 30, No. 8. Pp. 2421–2426.
42. **Герасимов Г.Я.** Термодинамический анализ поведения микропримесей токсичных металлов в продуктах сгорания угля// *Инженерно-физический журнал*. 2004. Т. 77, № 1. С. 28–32.
43. **Volkov E. and Stelmakh G.** The stages of research on creating commercial units for processing oil shales fines. Development of the “GALOTER” process in 1944-1999// *Oil Shale*. 1999. Vol. 16, No. 2. Pp. 161–185.
44. **Самуйлов Е.В., Корценштейн Н.М., Лебедева Л.Н., Шевелева Н.А.** Энтальпии образования энергетических углей из элементов в стандартных состояниях// *Химия твердого топлива*. 2003. №1. С. 42–57.

## Глава IV

# КИНЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА

Энерготехнологическая переработка твердого топлива представляет собой комплекс сложных физико-химических процессов, определяющими стадиями которого является термическое разложение органической массы топлива и взаимодействие твердого углерода с кислородом, диоксидом углерода, водяным паром или другими газами. В процессе термического разложения из твердого топлива выделяются летучие вещества в виде газообразных и жидких продуктов: углеводородов, оксидов углерода, смол, пирогенетической воды, кислот, азото- и серосодержащих соединений. Определение количества вышедших летучих и их состава в зависимости от таких параметров процесса, температура и скорость нагрева представляют собой достаточно сложную задачу, для решения которой используются кинетические модели разного уровня сложности [1].

Наиболее простые модели пиролиза твердого топлива являются чисто эмпирическими и описывают процесс пиролиза одной или несколькими параллельными реакциями первого порядка [2, 3]. Также эмпирическими являются модели типа DAEM (distributed activation energy models) [4, 5], которые включают стандартный разброс энергии активации в качестве дополнительного параметра. Более высокий уровень сложности имеют модели, рассматривающие структуру химических связей в органической массе твердого топлива. К наиболее известным из них относятся модели типа CPD (chemical percolation devolatilization) [6, 7], FLASHCHAIN [8, 9] и FG-DVC (functional group – devolatilization vaporization cross-linking) [10]. Эти модели включают описание структуры органической массы топлива, химических связей между структурными элементами, а также реакций деполимеризации, разрыва поперечных связей и формирования неконденсирующихся газов, смолы и коксового остатка. В недавней работе [11] разработана многостадийная кинетическая модель пиролиза угля, рассматривающая его органическую массу в виде набора ароматических кластеров с различными функциональными группами на периферийных позициях, которые соединены друг с другом мостиковыми связями и боковыми цепочками. Диффузионно-кинетическая модель [12] рассматривает как процесс разрыва химических связей между элементами органической массы топлива, так и диффузию образовавшихся летучих через пористую структуру топлива с отложением углерода внутри пор.

В данной главе проанализированы наиболее распространенные модели пиролиза углей и сланцев и примеры их применения. Достаточно подробно рассмотрен процесс высокоскоростного пиролиза прибалтийского сланца-кукерита и его описание с помощью модели функциональных групп. Приведен обзор современных работ по кинетике газификации коксового остатка. Рассмотрены также особенности моделирования пиролиза крупных угольных частиц и газификации коксового остатка.

## 4.1. Простейшие кинетические модели пиролиза

Простейшие кинетические модели пиролиза твердого топлива рассматривают общую потерю массы топлива за счет термического распада его органической массы. Кинетические параметры этих моделей подбираются таким образом, чтобы дать количественную интерпретацию имеющимся экспериментальным данным по пиролизу конкретных типов углей или сланцев. Значения этих параметров не связаны со строением топлива и его элементным составом и не могут быть использованы для моделирования пиролиза углей и сланцев различных типов.

В наиболее простой и распространенной одностадийной модели пиролиза угля [2] термическое разрушение органической массы угля является реакцией первого порядка, а скорость реакции пропорциональна количеству летучих, остающихся в угле:

$$dV / dt = k(V_{\infty} - V), \quad k = A \exp(-E / RT), \quad (4.1)$$

где  $V$  – количество выделившихся летучих,  $V_{\infty}$  – максимальное количество выделившихся летучих. С помощью модели удалось правильно описать ряд экспериментальных результатов. Тем не менее зависимость параметров модели  $V_{\infty}$ ,  $A$  и  $E$  от сорта угля ограничивает пределы ее применимости.

В двухстадийной кинетической модели [3] пиролиз описывается двумя параллельными необратимыми реакциями первого порядка, причем изменение  $V$  определяется кинетическим уравнением вида:

$$dV / dt = (\alpha_1 k_1 + \alpha_2 k_2)(V_{\infty} - V) \exp\left[-\int_0^t (k_1 + k_2) dt\right], \quad (4.2)$$

где  $\alpha_i$  – массовые стехиометрические коэффициенты для первой и второй реакции,  $k_i$  – константы скорости реакций. Как и в первом случае, константы скорости имеют аррениусовский вид, причем особенностью модели является то, что энергия активации первой реакции  $E_1$  меньше  $E_2$ . Модель успешно применена для описания экспериментальных данных [2, 3].

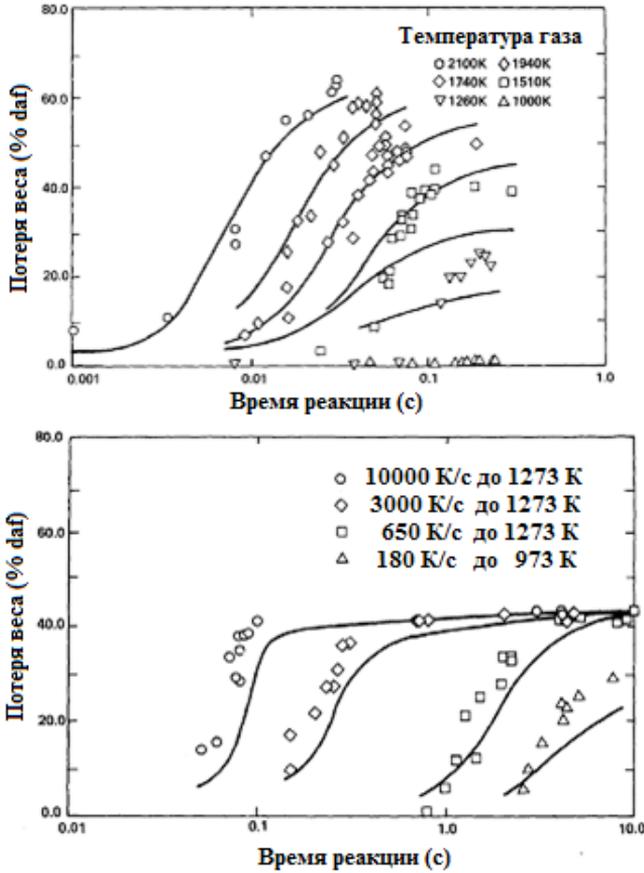
В кинетических моделях типа DAEM [13] пиролиз рассматривается как последовательность бесконечного числа параллельных независимых реакций с одинаковым предэкспоненциальным множителем  $A$  и непрерывно распределенными энергиями активации  $E$ , подчиняющимися закону Гаусса с коэффициентом уширения  $\sigma$ . Кинетика процесса описывается кинетическим уравнением вида:

$$(V_{\infty} - V) / V_{\infty} = \int_0^{\infty} \exp[-A \int_0^t \exp(-E / RT) dt] f(E) dE, \quad (4.3)$$

$$f(E) = (\sigma \sqrt{2\pi})^{-1} \exp[-(E - E_0)^2 / 2\sigma^2].$$

Модель позволила правильно описать экспериментальные данные [13], а также более поздние результаты [4], полученные при различных скоростях

нагрева и конечных температурах (см. рис. 4.1). Модель использует лишь четыре параметра:  $V_{\infty}$ ,  $A$ ,  $E_0$  и  $\sigma$ , которые во всех расчетах для данного сорта угля были одинаковы.



**Рис. 4.1.** Сравнение расчетных (DAEM модель) и экспериментальных данных по пиролизу лигнита при различных конечных температурах и скоростях нагрева [4]. Параметры модели:  $V_{\infty} = 63.5$  вес.%,  $A = 1,67 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$ ,  $E_0 = 3,15 \cdot 10^5 \text{ Дж/моль}$ ,  $\sigma = 10^5 \text{ Дж/моль}$

Дальнейшее развитие работ по моделированию процесса термической деструкции угля характеризуется попытками разработать модели, описывающие не только общую потерю массы угля за счет распада его органической массы, но и выход отдельных компонентов. В [14] на основании экспериментальных данных по пиролизу лигнита получены кинетические параметры выхода основных летучих компонентов. Модель включает восемь компонентов, выход которых в газовую фазу описывается пятнадцатью независимыми параллельными реакциями первого порядка. Кинетика выхода каждого компонента описывается уравнением типа (4.1), причем для

каждого компонента используется от одного до трех наборов величин  $V_{\infty}$ ,  $A$ , и  $E$ . На рис. 4.2 приведены экспериментальные и расчетные данные [14] по выходу основных летучих компонентов из лигнита штата Монтана (США), полученные при различных скоростях нагрева и максимальных температурах  $T_{max}$  (образцы нагревались с постоянной скоростью до  $T_{max}$  и затем охлаждались со скоростью 200 К/с). Как видно из рисунка, с помощью построенной кинетической модели удалось достаточно хорошо описать выход индивидуальных компонентов.

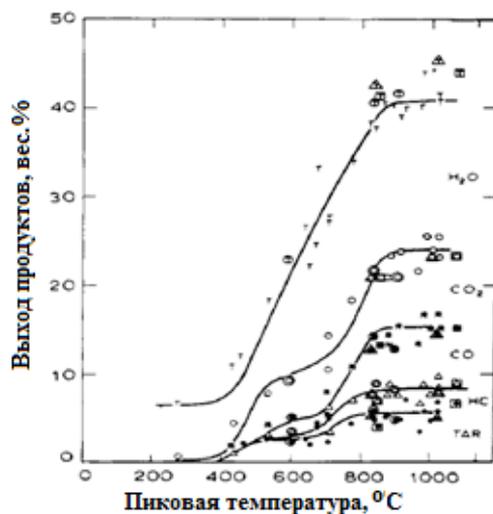


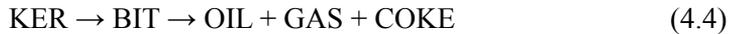
Рис. 4.2. Сравнение расчетных (многокомпонентная модель) и экспериментальных данных по пиролизу лигнита [14]. Давление  $p = 1$  атм (гелий), скорости нагрева от 270 до 10000 К/с.

Несмотря на значительный прогресс в понимании структуры керогена сланцев и механизмов его деполимеризации при высоких температурах, моделирование процесса термической деструкции до настоящего времени ограничивается, как правило, простейшими кинетическими моделями, описывающими конверсию исходной макромолекулы в целом без конкретизации образующихся продуктов. Это в первую очередь одностадийные модели с одной [15–16] или несколькими [17–18] химическими реакциями первого порядка. Двухстадийные и многостадийные модели учитывают превращение керогена в битум с последующим выделением из него газа и сланцевого масла и образованием коксового остатка [19–22]. Для определения кинетических параметров моделей (энергия активации и предэкспоненциальный множитель в константах скорости реакций) при изотермическом пиролизе применяется в основном метод прямой аппроксимации в координатах Аррениуса [16]. В неизотермических условиях используются также интегральные и дифференциальные методы [16, 23], процедура Фридмана [18, 24], метод максимальной скорости [18] и другие.

В ряде работ делаются попытки разработки общих принципов построения моделей пиролиза, в которых для воспроизводства структуры керогена используется множество его химических характеристик [25–27]. Химические изменения, происходящие в керогене при его нагреве, описываются с помощью набора элементарных реакций, полученных на основе экспериментов с модельными веществами. Тем не менее, несмотря на то, что эти модели базируются на более детальном представлении о строении органической массы сланца и процессах, происходящих при ее термическом разрушении, они мало пригодны для практического применения.

При нагреве частиц сланца кероген (KER) переходит в пластическое состояние – битум (BIT), впоследствии распадающийся на смесь жидких углеводородов, газ (GAS) и коксовый остаток (COKE) [28]. Из смеси жидких углеводородов обычно выделяют более тяжелую составляющую – сланцевое масло (OIL) и более легкую составляющую – газовый бензин (BEN). В отличие от керогена, который не растворяется в органических растворителях, битум представляет собой нелетучее вещество, растворимое в бензоле.

В простейшем случае процесс термического разложения керогена можно представить в виде двух последовательных реакций первого порядка:



Определим степень конверсии керогена  $\alpha$  как долю керогена, которая подверглась термическому разложению к моменту времени  $t$ :

$$\alpha = (Y_0 - Y) / (Y_0 - Y_\infty), \quad (4.5)$$

где  $Y_0$  – начальный вес керогена,  $Y$  – вес керогена в момент времени  $t$  и  $Y_\infty$  – вес керогена к моменту завершения процесса пиролиза. Как показывают многочисленные экспериментальные данные, реакция первого порядка по концентрации достаточно хорошо описывает процесс разложения керогена для различных типов сланца (см., например, [16]). Для такой реакции изменение величины  $\alpha$  во времени может быть описано кинетическим уравнением:

$$d\alpha / dt = A \cdot \exp(-E / RT) \cdot (1 - \alpha), \quad (4.6)$$

где  $A$  – предэкспонентный множитель,  $E$  – энергия активации,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – температура.

В условиях *изотермического* разложения керогена уравнение (4.6) может быть проинтегрировано, что дает выражение:

$$\ln(1 - \alpha) = -k(t - t_0), \quad (4.7)$$

где  $t_0$  – время начала *изотермического* разложения. Таким образом, для реакции разложения первого порядка по концентрации зависимость  $\ln(1 - \alpha)$  от  $(t - t_0)$  представляет собой прямую линию с наклоном, равным  $-k$ . Используя далее аррениусовы координаты, можно определить предэкспонентный множитель  $A$  и энергию активации  $E$ . В *неизотермических* условиях

уравнение (4.6) может быть модифицировано введением скорости нагрева  $\beta = dT/dt$ :

$$d\alpha / dT = (A / \beta) \cdot \exp(-E / RT) \cdot (1 - \alpha). \quad (4.8)$$

Выражение (4.8) применяется для оценки кинетических параметров процесса разложения керогена при постоянной скорости нагрева  $\beta$ . Обычно используются три метода оценки: прямой метод аррениусовых координат, интегральный метод и дифференциальный метод. Во всех методах предполагается, что реакция разложения керогена описывается простым кинетическим уравнением первого порядка (4.6).

В **прямом методе аррениусовых координат** уравнение (4.8) преобразуется в следующую форму:

$$\ln[(1 - \alpha)^{-1} d\alpha / dT] = \ln(A / \beta) - E / RT. \quad (4.9)$$

Величины  $A$  и  $E$  для разложения определенного типа керогена вычисляются с помощью (4.9) путем нанесения экспериментальных значений  $\ln[(1 - \alpha)^{-1} d\alpha / dT]$  на график в зависимости от обратной температуры  $1/T$ .

В интегральном методе предэкспонентный множитель  $A$  и энергия активации  $E$  процесса разложения оцениваются из зависимости полной конверсии керогена от температуры. Преобразуя и интегрируя (4.8), имеем:

$$\int_0^{\alpha} (1 - \alpha)^{-1} d\alpha = (A / \beta) \cdot \int_{T_0}^T \exp(-E / RT) dT, \quad (4.10)$$

где  $T_0$  – начальная температура процесса. Интегрирование в (4.10) с использованием экспоненциальной интегральной функции дает:

$$-\ln(1 - \alpha) = (A / \beta) \cdot [T \cdot \exp(-E / RT) + (E / R) \cdot E_i(-E / RT)]. \quad (4.11)$$

Здесь использован тот факт, что температура  $T_0$  достаточно мала и степень конверсии при данной температуре незначительна. Поэтому нижний предел интегрирования в правой части (4.10) заменяется нулем. Экспоненциальный интеграл  $E_i(-E/RT)$  может быть приближенно записан в виде:

$$E_i(-E / RT) = -\frac{\exp(-E / RT)}{E / RT} \cdot \left(1 - \frac{1!}{E / RT} + \frac{2!}{(E / RT)^2} - \dots\right). \quad (4.12)$$

Если использовать первые три члена разложения в выражении (4.12), данное выражение может быть приближенно записано в виде:

$$-\ln(1 - \alpha) \approx (ART^2 / \beta E) \cdot (1 - 2RT / E) \cdot \exp(-E / RT). \quad (4.13)$$

Разделив обе части уравнения (4.13) на  $RT^2(1 - 2RT/E)/\beta$  и взяв логарифм, получим следующее выражение:

$$\ln[-\beta \cdot \ln(1 - \alpha) / RT^2] - \ln(1 - 2RT / E) \approx \ln(A / E) - E / RT. \quad (4.14)$$

Величины  $A$  и  $E$  могут быть получены повторением процедуры среднеквадратичной подгонки уравнения (4.14) к экспериментальным данным. При первом использовании процедуры с приближенным значением параметра  $E$  левая часть уравнения (4.14) наносится на график, как линейная функция величины  $1/T$ . При этом величина  $(-E/R)$  определяется из наклона аппроксимирующей прямой линии, а величина  $(A/E)$  – из пересечения прямой с осью абсцисс. Полученное значение энергии активации подставляется затем в левую часть уравнения (4.14) и, соответственно, определяется более точное значение данного параметра процесса. Итерационная процедура повторяется до тех пор, пока не будет получено точное значение данной величины. Степень конверсии керогена  $\alpha$  для данного процесса получается затем из уравнения (4.13):

$$\alpha = \{1 - \exp[-(ART^2 / \beta E) \cdot (1 - 2RT / E) \cdot \exp(-E / RT)]\}. \quad (4.15)$$

В *дифференциальном методе* кинетические параметры  $E$  и  $A$  определяются из зависимости мгновенной скорости конверсии от температуры процесса. Подставляя уравнение (4.15) в уравнение (4.8) и взяв логарифм, имеем:

$$\ln(d\alpha / dt) = \ln A - E / RT - (ART^2 / \beta E) \cdot (1 - 2RT / E) \cdot \exp(-E / RT). \quad (4.16)$$

Величины  $E$  и  $A$  могут быть получены подгонкой (4.16) к экспериментальным данным, используя в качестве независимых переменных величины  $(1/T)$  и  $T^2 \cdot \exp(-E/RT) \cdot (1-2RT/E)/\beta$  и применяя повторение среднеквадратичной процедуры. Вторая переменная на первом шаге вычисляется с приближенным значением параметра  $E$ . После нахождения нового значения параметра  $E$  с использованием процедуры среднеквадратичной подгонки, переменная  $T^2 \cdot \exp(-E/RT) \cdot (1-2RT/E)/\beta$  вычисляется заново, и процедура повторяется до полной сходимости итерационного процесса.

В общем случае кинетическое уравнение, описывающее одностадийную реакцию термического разложения керогена, записывается в виде:

$$d\alpha / dt = A \cdot \exp(-E / RT) \cdot f(\alpha), \quad (4.17)$$

где  $f(\alpha)$  – функция степени конверсии керогена. Обзор кинетических моделей с различными видами функции  $f(\alpha)$  приведен в [29]. Случай  $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$ , где  $n$  – порядок реакции, рассмотрен в [30]. Кинетическая модель, моделирующая пиролиз керогена в виде последовательности параллельных реакций первого порядка, применена в [31] для описания экспериментов по термическому разложению некоторых китайских сланцев.

## 4.2. Модель функциональных групп

Как уже отмечалось выше, процесс термического разложения органической массы твердого топлива можно представить в виде совокупности большого числа взаимосвязанных между собой элементарных реакций, характеризующихся разрывом химических связей в макромолекуле керогена и выходом соответствующих функциональных групп в газовую фазу. Результатом данного процесса является высвобождение метана из метиловых ( $-\text{CH}_3$ ) групп,  $\text{CO}$  из эфирных ( $-\text{O}-$ ) и карбонильных ( $>\text{C}=\text{O}$ ) групп,  $\text{CO}_2$  из карбоксильных и сложноэфирных ( $-\text{COO}-$ ) групп,  $\text{H}_2\text{O}$  из гидроксильных ( $-\text{OH}$ ) групп, углеводородов из алифатических ( $-\text{CH}_2-$ ) групп и  $\text{H}_2\text{S}$  из соединений типа тиола (меркаптана). Отрыв крупных молекулярных фрагментов приводит к выходу в газовую фазу высокомолекулярных алифатических и ароматических углеводородов и асфальтенов (смолы). За счет наличия гидроароматических структур кероген сланца обладает свойством донора водорода. Донорский водород идет на стабилизацию свободных радикалов и образование  $\text{H}_2$ .

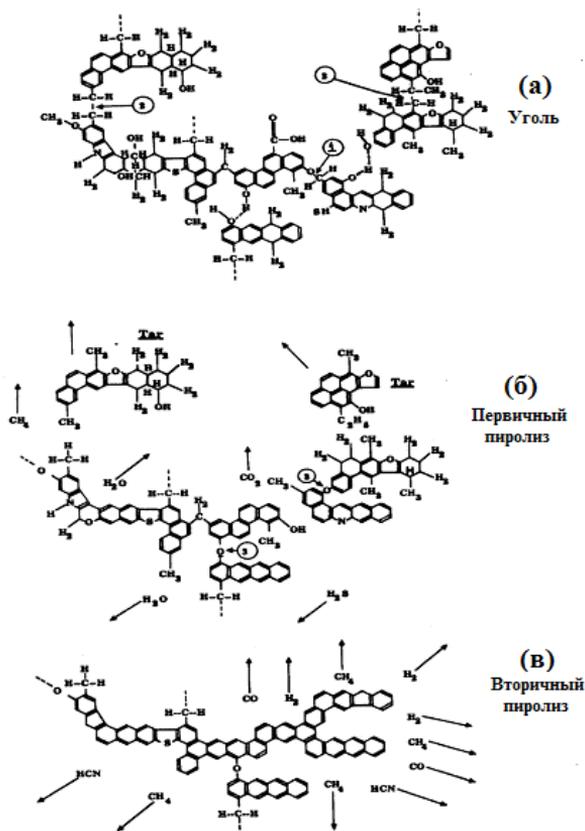
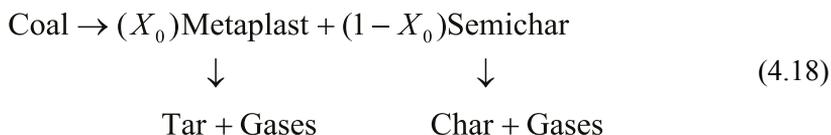


Рис. 4.3. Основные стадии процесса термической деструкции гипотетической молекулы угля [32]

Основные стадии процесса применительно к термической деструкции органической массы угля можно проиллюстрировать изображенной на рис. 4.3 схемой разложения гипотетической молекулы угля [32]. На схеме показана исходная структура молекулы (Pittsburgh Seam bituminous coal), формирование смолы и легких углеводородов на этапе первичного пиролиза и конденсация ароматических кластеров с образованием кокса на этапе вторичного пиролиза. При нагреве угля до температур порядка 200–400 °С в нем происходит ряд процессов, предшествующих стадии первичного пиролиза. К ним относятся: разрыв водородных связей, испарение и перенос нековалентно связанных «гостевых» молекул ( $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ ), а также процесс низкотемпературного установления перекрестных связей в углях с содержанием кислорода более 10%. На стадии первичного пиролиза происходит разрыв наиболее слабых связей, помеченных на рис. 4.3 цифрами 1 и 2, с образованием крупных молекулярных фрагментов (деполимеризация), которые абстрагируют водород из гидроароматических и алифатических структур, там самым увеличивая концентрацию ароматического водорода. Наиболее легкие фрагменты выходят затем из угольной частицы в виде компонентов смолы. Тяжелые фрагменты включаются в процесс реполимеризации с образованием коксового остатка. На стадии первичного пиролиза происходит также отщепление функциональных групп с образованием газовых компонентов ( $\text{CO}_2$ , легкие углеводороды и некоторое количество  $\text{CH}_4$  и  $\text{H}_2\text{O}$ ). Стадия вторичного пиролиза характеризуется дополнительным формированием газовых компонентов, выходом метана из метиловых групп,  $\text{HCN}$  из гетероатомов азота,  $\text{CO}$  из эфирных мостиков и  $\text{H}_2$  за счет конденсации ароматических структур.

Данная схема процесса легла в основу модели функциональных групп (FG-DVC), предложенной в [33] для описания процесса пиролиза углей. Общую структуру модели можно представить в следующем виде:



Термин «метапласт» в (4.18) является условным обозначением, не имеющим отношения к размягчению органической массы угля при нагревании, и в основной интерпретации модели означает «фракция, потенциально формирующая смолу». Аналогично термин «полукокс» означает «фракция, потенциально не формирующая смолу». Выход отдельных компонентов в газовую фазу описывается набором параллельных реакций первого порядка, кинетика выхода определяется уравнениями вида (4.1).

Модель рассматривает органическую массу угля как ансамбль, состоящий из функциональных групп, которые сгруппированы в тесно связанные ароматические кластеры, соединенные слабыми алифатическими и эфир-

ными мостиковыми связями (см. рис. 2.5 и 4.3). Модель использует следующие основные допущения:

1. Выход функциональных групп из органической массы угля в процессе ее термической деструкции происходит независимо друг от друга, скорость выхода зависит от функциональной группы, но не чувствительна к классу угля.

2. Одновременно с производством легких газовых компонентов и выходом их в окружающую среду происходит термическое разрушение мостиковой структуры органической массы с высвобождением крупных молекулярных фрагментов (смолы), которые имеют состав функциональных групп, характерный для исходного угля.

3. Для стабилизации свободных радикальных связей во фрагментах смолы, а также в легких углеводородных и других газовых компонентах используется донорский водород (гидроароматический или алифатический). Когда донорский водород полностью расходуется, выделение смолы и легких углеводородов прекращается.

Первое допущение базируется на характерных особенностях процесса, которые наблюдаются для различных типов углей. В частности, константы скорости выхода отдельных компонентов и уменьшение концентрации функциональных групп в зависимости от времени или температуры похожи для всех углей, хотя количественные характеристики компонентов или состав функциональных групп могут заметно меняться от одного угля к другому [34]. Максимальный выход компонентов изменяется в зависимости от сорта угля, но если этот выход рассматривать в нормализованном виде (доля максимального выхода), то поведение концентраций компонентов в процессе пиролиза для различных типов углей имеет похожий характер. Второе допущение относительно того, что смола состоит из минимально нарушенных фрагментов исходного угля, основывается на подобии двух материалов, наблюдаемых при исследовании их элементного состава, а также FTIR и NMR спектров [35].

Модель включает несколько дополнительных допущений. В частности, считается, что в условиях, когда продукты пиролиза остаются в высокотемпературной зоне (например, в реакторе со спутным потоком), процесс пиролиза функциональных групп продолжается с теми же скоростями, что и в исходной массе угля. Максимальный выход отдельных компонентов базируется на связи этих величин с исходной структурой органической массы угля, полученной в основном с помощью различных спектроскопических методов (см. раздел 2.3). В модели не учитывается химия газофазных реакций, реакции между газом и коксовым остатком, крекинг ароматических ядер смолы с образованием легких молекул, возможная зависимость скорости выхода смолы от класса угля. Эти ограничения несколько суживают область применимости модели.

Математическое описание модели дано в работах [32–34, 36]. Предполагается, что разложение органической массы угля протекает в виде двух

конкурирующих процессов, изображенных на схеме (4.18). При этом выход легких газовых компонентов определяется, с одной стороны, разложением фрагментов макромолекулы угля, формирующих полукокс, а с другой – разложением фрагментов макромолекулы, формирующих смолу и имеющих тот же состав, что и исходная макромолекула. Этот процесс показан на рис. 4.4, где исходная макромолекула органической массы угля представлена в виде прямоугольника с измерениями  $X$  и  $Y$ . Измерение  $Y$  делится на фракции в соответствии с химическим составом органической массы угля, причем величины  $Y_{i0}$  представляют собой начальные концентрации функциональных групп (карбоксильные, гидроксильные, ароматический водород и т.д.) с суммой, равной единице.

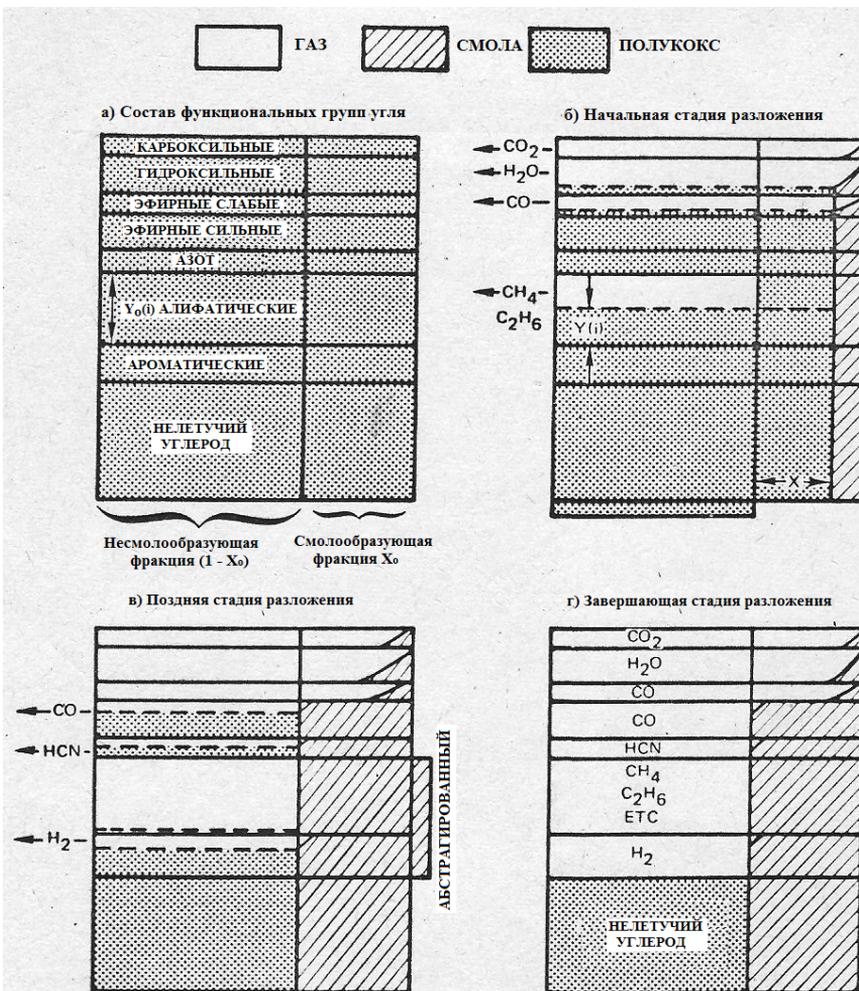


Рис. 4.4. Процесс термического разложения органической массы угля в соответствии с моделью функциональных групп

Выход фракции  $i$  в газовую фазу (карбоксильной в  $\text{CO}_2$ , гидроксильной в  $\text{H}_2\text{O}$ , ароматического водорода в  $\text{H}_2$  и т.д.) описывается кинетическим уравнением первого порядка по концентрации вида (4.1) с константой скорости  $k_i$ , дающим для концентрации функциональной группы в органической массе угля  $Y_i$  после интегрирования выражение:  $Y_i = Y_{i0} \exp(-k_i t)$ . Измерение  $X$  подразделяется на фракцию  $X_0$ , потенциально формирующую смолу, и фракцию  $(1 - X_0)$ , потенциально не формирующую смолу. Изменение величины  $X$  с течением времени также описывается кинетическим уравнением первого порядка и вычисляется по формуле:  $X = X_0 \exp(-k_{tar} t)$ . Массовая концентрация компонента  $i$  в коксовом остатке  $W_i(\text{char})$  в момент времени  $t$  определяется по формуле:

$$W_i(\text{char}) = (1 - X_0 + X)Y_i. \quad (4.19)$$

Соответствующая величина для смолы и газа может быть получена интегрированием:

$$W_i(\text{tar}) = \int_X^{X_0} Y_i dX = \int_X^{X_0} Y_{i0} (X / X_0)^{k_i / k_{tar}} dX = k_{tar} (Y_{i0} X_0 - Y_i X) / (k_i + k_{tar}), \quad (4.20)$$

$$W_i(\text{gas}) = Y_{i0} - W_i(\text{char}) - W_i(\text{tar}). \quad (4.21)$$

Модель функциональных групп требует для своей реализации задания исходных концентраций функциональных групп  $Y_{i0}$  для конкретного угля и кинетических параметров процесса. В таблице 4.1 приведены исходные составы функциональных групп углей различных степеней метаморфизма, полученные в основном с помощью метода ИК-Фурье спектроскопии (FTIR) [32]. Кинетические параметры модели с учетом гауссовского распределения энергии активации приведены в таблице 4.2. Они получены в экспериментах по пиролизу различных углей в реакторах разного типа (фиксированный слой, спутный поток, кипящий слой и т.д.) при скоростях нагрева угольных частиц от 0,5 К/с (медленный нагрев) до 20000 К/с (высокоскоростной нагрев). Дополнительно в модели учитываются реакции разложения парафинов на олефины и водород с константой скорости  $k_{OL} = 0,15 \cdot 10^{12} \exp(-27600/T) \text{ c}^{-1}$  и олефинов на ацетилен и водород с константой скорости  $k_{AC} = 0,21 \cdot 10^8 \exp(-22000/T) \text{ c}^{-1}$  [36]. Скорость выхода продуктов пиролиза и соответственно, состав образующейся газовой фазы существенно зависит от условий нагрева угольных частиц. Условия нагрева (зависимость температуры частиц от времени) либо задаются, либо определяются численно (или аналитически) путем решения задачи о теплообмене частиц с окружающей средой.

Табл. 4.1. Элементный состав и состав функциональных групп (daf) шести углей США [32]

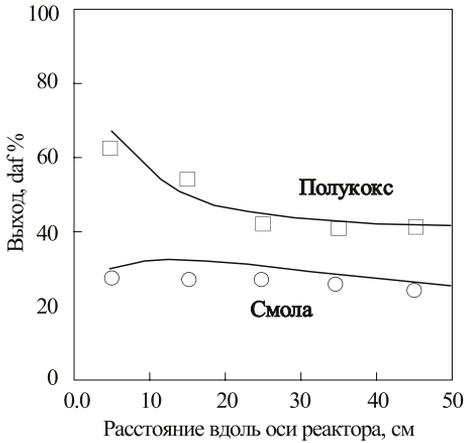
| Функциональная группа       | Zap North Dakota lignite | Gillette subbituminous | Montana subbituminous | Illinois No. 6 bituminous | Kentucky No. 9 bituminous | Pittsburgh No. 8 bituminous |
|-----------------------------|--------------------------|------------------------|-----------------------|---------------------------|---------------------------|-----------------------------|
| C                           | 0,665                    | 0,720                  | 0,724                 | 0,736                     | 0,817                     | 0,821                       |
| H                           | 0,048                    | 0,047                  | 0,049                 | 0,047                     | 0,056                     | 0,056                       |
| N                           | 0,011                    | 0,012                  | 0,012                 | 0,014                     | 0,019                     | 0,017                       |
| S(organic)                  | 0,011                    | 0,005                  | 0,012                 | 0,038                     | 0,024                     | 0,024                       |
| O                           | 0,265                    | 0,216                  | 0,203                 | 0,165                     | 0,084                     | 0,082                       |
| Total                       | 1,000                    | 1,000                  | 1,000                 | 1,000                     | 1,000                     | 1,000                       |
| CO <sub>2</sub> extra loose | 0,065                    | 0,018                  | 0,035                 | 0,022                     | 0,000                     | 0,000                       |
| CO <sub>2</sub> loose       | 0,030                    | 0,053                  | 0,035                 | 0,022                     | 0,006                     | 0,006                       |
| CO <sub>2</sub> tight       | 0,005                    | 0,028                  | 0,030                 | 0,030                     | 0,005                     | 0,005                       |
| H <sub>2</sub> O loose      | 0,061                    | 0,031                  | 0,051                 | 0,045                     | 0,011                     | 0,011                       |
| H <sub>2</sub> O tight      | 0,033                    | 0,031                  | 0,051                 | 0,000                     | 0,011                     | 0,011                       |
| CO ether loose              | 0,060                    | 0,080                  | 0,055                 | 0,060                     | 0,055                     | 0,050                       |
| CO ether tight              | 0,044                    | 0,043                  | 0,013                 | 0,063                     | 0,026                     | 0,022                       |
| HCN loose                   | 0,006                    | 0,007                  | 0,005                 | 0,010                     | 0,026                     | 0,009                       |
| HCN tight                   | 0,012                    | 0,015                  | 0,015                 | 0,016                     | 0,009                     | 0,022                       |
| NH <sub>3</sub>             | 0,001                    | 0,000                  | 0,001                 | 0,000                     | 0,000                     | 0,000                       |
| CH <sub>x</sub> aliphatic   | 0,095                    | 0,158                  | 0,127                 | 0,081                     | 0,183                     | 0,190                       |
| CH <sub>4</sub> extra loose | 0,000                    | 0,000                  | 0,000                 | 0,011                     | 0,020                     | 0,020                       |
| CH <sub>4</sub> loose       | 0,016                    | 0,026                  | 0,022                 | 0,011                     | 0,015                     | 0,015                       |
| CH <sub>4</sub> tight       | 0,009                    | 0,017                  | 0,012                 | 0,022                     | 0,015                     | 0,015                       |
| H aromatic                  | 0,017                    | 0,012                  | 0,013                 | 0,016                     | 0,012                     | 0,012                       |
| Methanol                    | 0,000                    | 0,000                  | 0,000                 | 0,000                     | 0,000                     | 0,000                       |
| CO extra tight              | 0,090                    | 0,031                  | 0,000                 | 0,000                     | 0,020                     | 0,020                       |
| C nonvolatile               | 0,440                    | 0,044                  | 0,520                 | 0,550                     | 0,562                     | 0,562                       |
| S organic                   | 0,011                    | 0,005                  | 0,012                 | 0,038                     | 0,024                     | 0,024                       |
| Total                       | 1,000                    | 1,000                  | 1,000                 | 1,000                     | 1,000                     | 1,000                       |

Табл. 4.2. Кинетические параметры выхода функциональных групп из угля [32]

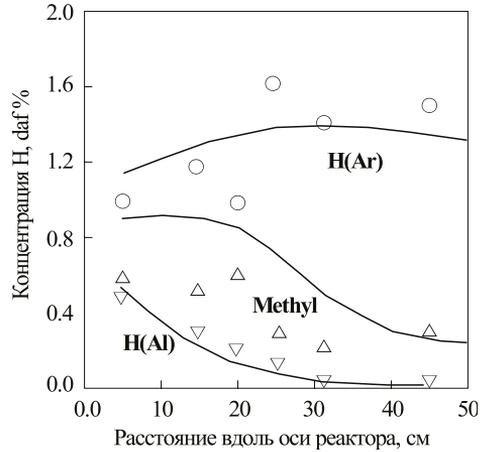
| Функциональная группа       | $A, \text{с}^{-1}$ | $E, \text{К}$ | $\sigma, \text{К}$ |
|-----------------------------|--------------------|---------------|--------------------|
| CO <sub>2</sub> extra loose | 0,56·1018          | 22500         | 1500               |
| CO <sub>2</sub> loose       | 0,65·1017          | 33850         | 1500               |
| CO <sub>2</sub> tight       | 0,11·1016          | 38315         | 2000               |
| H <sub>2</sub> O loose      | 0,22·1019          | 30000         | 1500               |
| H <sub>2</sub> O tight      | 0,17·1014          | 32700         | 1500               |
| CO ether loose              | 0,14·1019          | 40000         | 6000               |
| CO ether tight              | 0,15·1016          | 40500         | 1500               |
| HCN loose                   | 0,17·1014          | 30000         | 1500               |
| HCN tight                   | 0,69·1013          | 42500         | 4750               |
| NH <sub>3</sub>             | 0,12·1013          | 27300         | 3000               |
| CH <sub>x</sub> aliphatic   | 0,84·1015          | 30000         | 1500               |
| CH <sub>4</sub> extra loose | 0,84·1015          | 30000         | 1500               |
| CH <sub>4</sub> loose       | 0,75·1014          | 30000         | 2000               |
| H aromatic                  | 0,34·1012          | 30000         | 2000               |
| Methanol                    | 0,10·1015          | 40500         | 6000               |
| CO extra tight              | 0,00               | 30000         | 0                  |
| C nonvolatile               | 0,20·1014          | 45500         | 1500               |
| S organic                   | 0,00               |               |                    |
| Tar                         | 0,86·1015          | 27500         | 1500               |

Константа скорости:  $k = A \exp[-(E \pm \sigma)/T]$ .

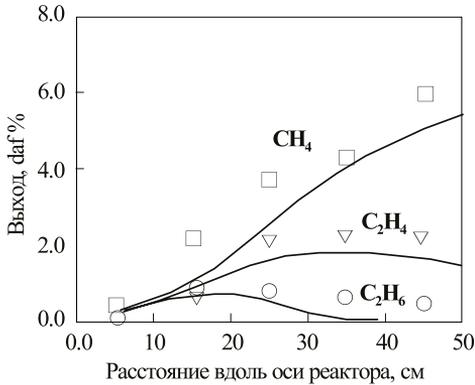
Выход функциональных групп в газовую фазу определяется разрывом соответствующих связей, прикрепляющих функциональные группы к кольцевым кластерам. В одну и ту же функциональную группу могут входить различные структурные элементы, имеющие разные энергии связи. Например, азот топлива, выходящий в газовую фазу в основном в виде HCN, в органической массе топлива может присутствовать в составе пиррольных, пиролиновых, пиридиновых колец, а также аминных группировок. Это, с одной стороны, приводит к зависимости  $A_i$  и  $E_i$  от сорта угля, а с другой стороны, дает недостаточно строгое описание процесса выхода летучих при использовании для каждой функциональной группы лишь одного значения  $E_i$ . В связи с этим можно рассматривать выход отдельных функциональных групп как последовательность большого числа параллельных независимых реакций с величиной  $E_p$ , имеющей гауссовское распределение (см. выражение (4.3)).



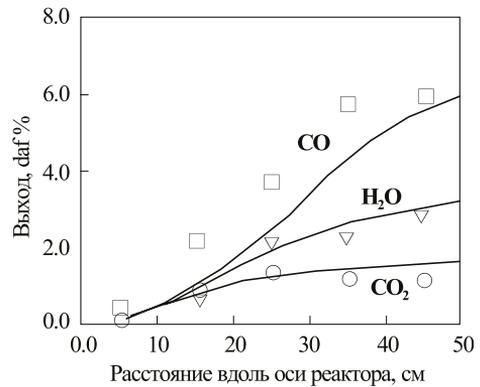
**Рис. 4.5.** Сравнение расчетных и экспериментальных данных по выходу полукокса и смолы при пиролизе битуминозного угля Pittsburgh Seam в реакторе со спутным потоком при  $T = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  [36]



**Рис. 4.6.** Измеренный и вычисленный состав водородсодержащих функциональных групп при пиролизе битуминозного угля Pittsburgh Seam в реакторе со спутным потоком при  $T = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  [36]



**Рис. 4.7.** Выход углеводородных компонентов при пиролизе битуминозного угля Pittsburgh Seam в реакторе со спутным потоком при  $T = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  [36]

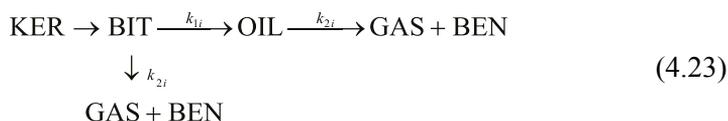


**Рис. 4.8.** Выход неуглеводородных компонентов при пиролизе битуминозного угля Pittsburgh Seam в реакторе со спутным потоком при  $T = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  [36]

Модель функциональных групп успешно применена для описания процесса пиролиза угля в различных типах реакторов. На рис. 4.5–4.8 представлены результаты численного моделирования процесса для битуминозного Pittsburgh Seam угля и их сравнение с экспериментальными данными применительно к реактору со спутным потоком [36]. Наблюдается достаточно хорошее согласие между вычисленными и измеренными величинами для выхода полукокса, смолы, углеводородных компонентов, CO, CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O.

Приведенные данные получены при температуре процесса  $T = 1100$  °С. При более низких температурах ( $T = 800$  °С) теоретический выход функциональных групп немного быстрее, чем наблюдаемый в эксперименте. Это может быть объяснено особенностями смешения частиц топлива с несущим газовым потоком при различных температурах.

Модель функциональных групп хорошо зарекомендовала себя и при описании пиролиза сланца [37]. Анализ экспериментальных данных по выходу основных продуктов высокоскоростного пиролиза прибалтийского сланца-кукерсита [19] позволяет предложить следующую глобальную кинетическую схему процесса:



В соответствии с этой схемой выход  $i$ -го летучего компонента  $G_i$  для сланцевого масла определяется из системы кинетических уравнений:

$$\begin{aligned} dY_i / dt &= -k_{1i}Y_i - k_{2i}Y_i, & dG_i/dt &= k_{1i}Y_i - k_{2i}G_i; \\ Y_i|_{t=0} &= Y_{i0}, & G_i|_{t=0} &= 0. \end{aligned} \quad (4.24)$$

Предполагается, что выход каждого компонента в газовую фазу и его разложение на легкие составляющие описываются отдельными константами скорости. Интегрирование системы (4.24) применительно к условиям изотермического пиролиза, когда константы скорости не зависят от времени, позволяет получить аналитическое выражение для зависимости  $G_i = G_i(t)$ :

$$G_i = Y_{i0} \exp(-k_{2i}t)[1 - \exp(-k_{1i}t)]. \quad (4.25)$$

Для компонентов газа и газового бензина в предположении, что их образование происходит как при отщеплении соответствующих функциональных групп от макромолекулы битума, так и при разложении компонентов сланцевого масла, аналитическое выражение для величин  $G_i$  имеет вид:

$$G_i = Y_{i0}[1 - \exp(-k_{2i}t)]. \quad (4.26)$$

Кинетические параметры модели применительно к высокоскоростному пиролизу сланца-кукерсита получены в [37] путем подгонки расчетных кривых, описывающих динамику процесса в изотермических условиях, к экспериментальным данным. Для определения начального содержания функциональных групп в органической массе сланца были использованы данные по распределению углерода и кислорода по структурным единицам, приведенные в табл. 2.3.

С целью определения состава продуктов пиролиза при разных температурах процесса и выявления режима с получением максимального выхода сланцевого масла в [37] проведена серия опытов по высокоскоростному пиролизу сланца. Для опытов был выбран прибалтийский сланец-кукерсит, который хорошо изучен в лабораторных и промышленных условиях и широко используется в сланцеперерабатывающей промышленности. Средний состав керогена в опытных образцах сланца: С = 67,6; Н = 8,2; О = 19,0; S = 4,8; N = 0,4 мас.%. Среднее содержание керогена в сланце равно 0,426 кг/ (кг сухого сланца).

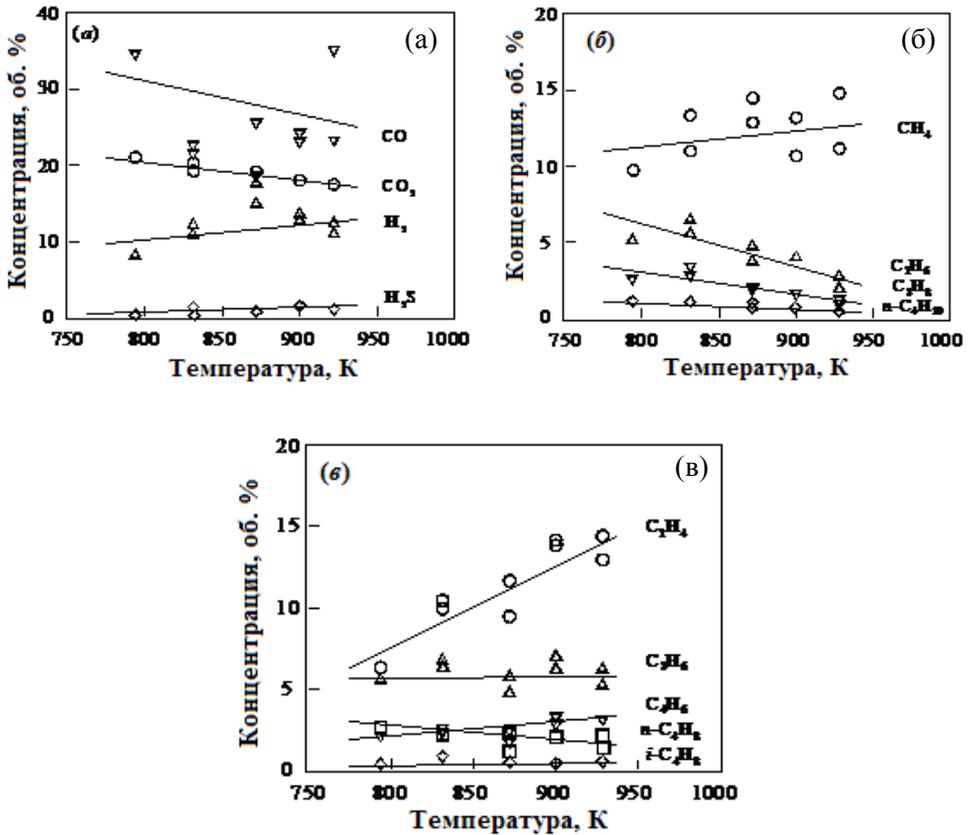


Рис. 4.9. Состав полукоксового газа: (а) неуглеводородные компоненты; (б) парафины; (в) олефины

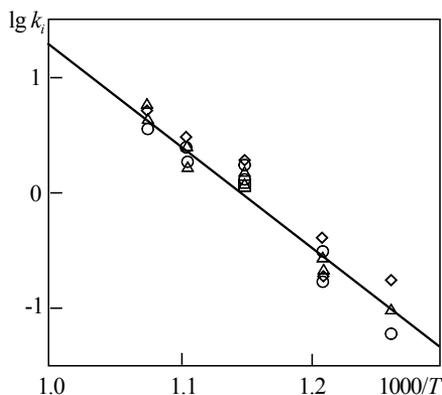
Газ пиролиза, выделенный в экспериментах, состоит из предельных и непредельных углеводородов, углекислого газа, водорода и СО и является высококалорийным горючим с низшей теплотой сгорания порядка 33 МДж/м<sup>3</sup>. На рис. 4.9 приведены усредненные по серии экспериментов выходы компонентов газа, полученные при разных температурах. Анализ рисунка показы-

вает, что состав газа по мере увеличения  $T$  изменяется в небольших пределах. Характерным является высокое содержание непредельных углеводородов, которое при  $T = 930 \text{ K}$  достигает 26,5 об.%.  
 Для определения констант скорости  $k_{2i}$  выхода газовых компонентов из битума и сланцевого масла выражение (4.26) переписывается в виде:

$$k_{2i} = -\ln(1 - G_i / Y_{i0}) / t. \quad (4.27)$$

Величины  $G_i$ , входящие в соотношение (4.27), легко вычисляются на основании данных рис. 4.9. Время процесса  $t$  в каждой серии экспериментов фиксировано и в зависимости от температуры процесса ( $T = 790\text{--}930 \text{ K}$ ) меняется от 0,26 до 0,22 с. При известных значениях величин  $Y_{i0}$  формула (3.35) позволяет построить экспериментальную зависимость  $k_{2i} = k_{2i}(T)$ .

Как уже отмечалось выше, при термической деструкции керогена и разложении сланцевого масла образование молекулярного водорода происходит в основном за счет рекомбинации атомов H, высвобождающихся из гидроароматических структур при их ароматизации. Одна гидроароматическая структурная единица (циклическая  $>\text{C}_2\text{H}_2$  группа) выделяет при ароматизации один атом водорода. Метан образуется при отщеплении от макромолекул метиловых ( $-\text{CH}_3$ ) групп, оксид углерода – за счет выделения эфирных ( $-\text{O}-$ ) и карбонильных ( $>\text{C}=\text{O}$ ) групп. На основании данных табл. 2.3 и элементного состава керогена можно оценить исходное содержание функциональных групп  $Y_{i0}$  в керогене для данных газовых компонентов:  $\text{H}_2 = 0,0024$ ;  $\text{CH}_4 = 0,0161$ ;  $\text{CO} = 0,0463 \text{ кг/ (кг сухого сланца)}$ .

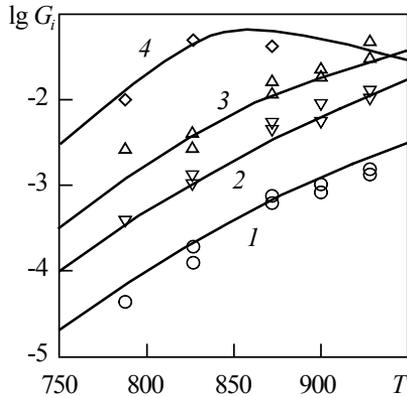


**Рис. 4.10.** Зависимости Аррениуса для различных газовых компонентов при пиролизе прибалтийского сланца: (O) – H<sub>2</sub>; (◊) – CO; (Δ) – CH<sub>4</sub>. Точки – экспериментальные данные, прямая – результат аппроксимации.  $k_p$ , с<sup>-1</sup>;  $T$ , K

На рис. 4.10 приведено распределение величин  $k_{2i}$  для рассмотренных выше газовых компонентов, построенное в координатах Аррениуса. Как видно из рисунка, разброс данных при фиксированных температурах незна-

чителен и дает основания для аппроксимации их одной константой скорости  $k_2 = 1,7 \cdot 10^{10} \exp(-20480/T) \text{ с}^{-1}$ . Это подтверждается результатами сравнения экспериментальных и вычисленных значений величин  $G_p$ , приведенными на рис. 4.11. Идентификация величин  $Y_{i0}$  для других газовых компонентов затруднена из-за сложности структуры макромолекулы керогена и механизмов ее разрушения. Тем не менее относительное постоянство состава газа при разных температурах позволяет использовать полученное значение  $k_2$  для всех газовых компонентов.

Сланцевое масло, полученное в условиях высокоскоростного пиролиза [37], представляет собой вязкую темно-коричневую жидкость с резким запахом. Его выход растет при увеличении температуры процесса, достигает максимума в диапазоне температур 850–900 К и далее уменьшается, что является следствием разложения OIL на GAS и BEN, как это указано на схеме (4.23). При определении состава сланцевого масла оно сначала обесфеноливалось и далее разделялось методом препаративной хроматографии [38]. Результаты анализа приведены в таблице 2.2. Видно, что концентрация фенолов имеет максимум при  $T = 830 \text{ К}$ . Содержание алифатических и ароматических углеводородов уменьшается при повышении температуры, а доля асфальтенов и других тяжелых составляющих увеличивается.



**Рис. 4.11.** Сравнение расчетных (линии) и экспериментальных (точки) данных по выходу различных компонентов: (1, O) –  $\text{H}_2$ ; (2,  $\nabla$ ) –  $\text{CH}_4$ ; (3,  $\Delta$ ) –  $\text{CO}$ ; (4,  $\diamond$ ) – фенолы.  
 $G_p$ , кг/(кг сухого сланца);  $T$ , К

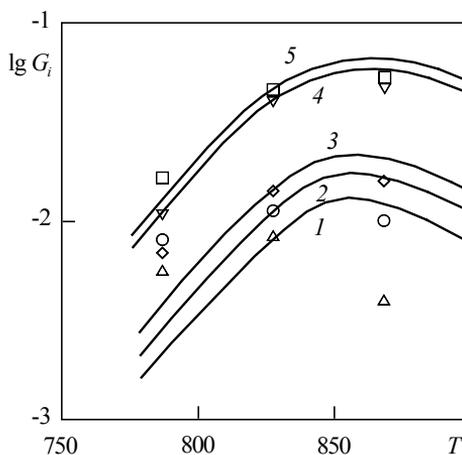
Таким образом, состав сланцевого масла при изменении температуры процесса меняется в более широких пределах, чем состав газа. Тем не менее в первом приближении выход его компонентов можно описать единой константой скорости:  $k_1 = 6,3 \cdot 10^{13} \exp(-25600/T) \text{ с}^{-1}$  [19, 39]. Следует отметить, что получаемое сланцевое масло обладает высокой активностью, и во время анализа при соприкосновении со щелочами и кислотами образует большие количества нерастворимых объемных осадков, что искажает соотношение между его компонентами.

Состав фенолов, выделенных из сланцевого масла, изучался в [37] методом газожидкостной хроматографии. Основными представителями фракции являются фенол, крезолы, ксиленолы, нафтолы и алкилрезорцины с длиной боковой цепи от  $C_4$  до  $C_9$ . При  $T = 790$  К фракция в основном состоит из алкилрезорцинов, а относительная концентрация простых фенолов незначительна. С повышением температуры картина несколько меняется, и при  $T = 790$  К преимущество резорцинов уже не наблюдается.

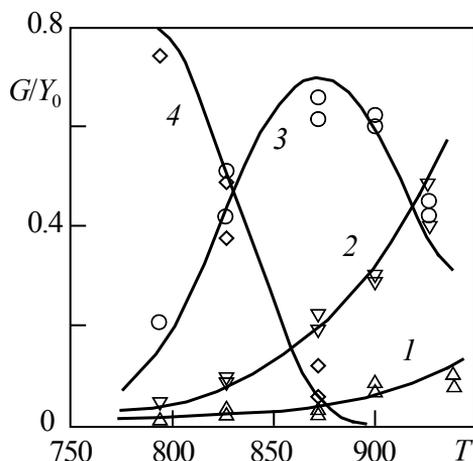
Образование фенолов происходит при отрыве от макромолекулы керогена ароматических фрагментов, содержащих гидроксильную группу (циклическая -ОН группа). На основании данных таблицы 2.3 и элементного состава керогена рассматриваемого сланца можно оценить величину  $Y_{i0}$  для фенолов:  $Y_{i0} = 0,102$  кг/ (кг сухого сланца), если в качестве их типичного представителя выбрать гептилрезорцин  $C_6H_4(OH)_2(CH_2)_6CH_3$ . На рис. 4.11 экспериментальные значения величины  $G_i$  для фенолов сравниваются с расчетной кривой, полученной с помощью формулы (4.25). Наблюдается достаточно хорошее согласие приведенных данных, что говорит об адекватности описания процесса выхода фенолов с помощью модели функциональных групп.

Для других компонентов сланцевого масла идентификация величин  $Y_{i0}$  затруднена. В [37] сделана попытка восстановить значения этих величин на основании экспериментальных данных, приведенных в таблице 2.2. На рис. 4.12 экспериментальные выходы  $G_i$  компонентов сланцевого масла сравниваются с их расчетными значениями. Расчет проведен по формуле (4.25) с использованием величин  $Y_{i0}$ , полученных при условии, что измеренные и вычисленные значения величин  $G_i$  совпадают при  $T = 830$  К. Анализ рисунка показывает, что удовлетворительное согласие наблюдается только для гетероатомных соединений и асфальтенов, входящих в состав сланцевого масла.

Газовый бензин состоит из парафинов (от *n*-пентана до *n*-нонана и 2,7-диметиллоктана), олефинов (от бутена-1 до нонена-1) и аренов (от бензола до 1-метил-4-этилбензола). Средние концентрации данных составляющих фракции равны, соответственно, 15; 35 и 50 мас.%. При увеличении температуры массовое содержание парафинов и аренов уменьшается, а соответствующая величина для олефинов возрастает. Уменьшение содержания ароматических соединений происходит в основном за счет снижения концентрации более тяжелых алкильных производных бензола. Выход газового бензина возрастает примерно в 3 раза при увеличении температуры пиролиза от 830 до 930 К. Кинетика выхода компонентов газового бензина описывается константой скорости  $k_2$ . Как показывают результаты измерений, отношение  $G_{gas}/G_{ben} = 4$ . Поэтому при рассмотрении кинетики выхода фракции в целом следует использовать константу скорости, равную  $0,2 k_2$ .



**Рис. 4.12.** Выходы компонентов сланцевого масла: (1,  $\Delta$ ) – моноциклические арены; (2,  $\circ$ ) – алифатические углеводороды; (3,  $\diamond$ ) – полициклические арены; (4,  $\nabla$ ) – асфальтены; (5,  $\square$ ) – гетероатомные соединения. Линии – результаты расчета; точки – данные измерений.  
 $G_p$ , кг/(кг сухого сланца);  $T$ , К



**Рис. 4.13.** Массовые концентрации различных фракций в продуктах пиролиза сланца-кукерсита: (1,  $\Delta$ ) – газ; (2,  $\nabla$ ) – газовый бензин; (3,  $\circ$ ) – сланцевое масло; (4,  $\diamond$ ) – неразложившаяся часть битума. Точки – экспериментальные данные [37], линии – результаты расчета.  $T$ , К

Несмотря на то, что модель функциональных групп не в состоянии предсказать покомпонентный выход всех составляющих продуктов высокоскоростного пиролиза сланца, полученные в [37] данные позволяют достаточно хорошо описать кинетику процесса в целом. На рис. 4.13 экспериментальные значения концентраций основных продуктов пиролиза сланца сравниваются с их расчетными зависимостями от температуры, полученными с помощью глобальной кинетической модели (4.23). Анализ рисунка показывает, что органическая масса коксового остатка с ростом температуры быстро уменьшается и при температуре выше 900 К становится ничтожно малой величиной. Это позволяет сделать вывод о том, что в условиях высокоскоростного пиролиза практически все органическое вещество сланца переходит в летучие продукты. Рост выхода газового бензина с увеличением температуры связан, очевидно, с разложением тяжелой части сланцевого масла, что подтверждается уменьшением общего выхода масла при  $T \geq 870$  К. Максимальный выход жидких продуктов пиролиза достигается в интервале температур 850–900 К и составляет величину порядка 70%. Таким образом, с точки зрения теплового КПД процесса данный температурный интервал является наилучшим в исследованном диапазоне.

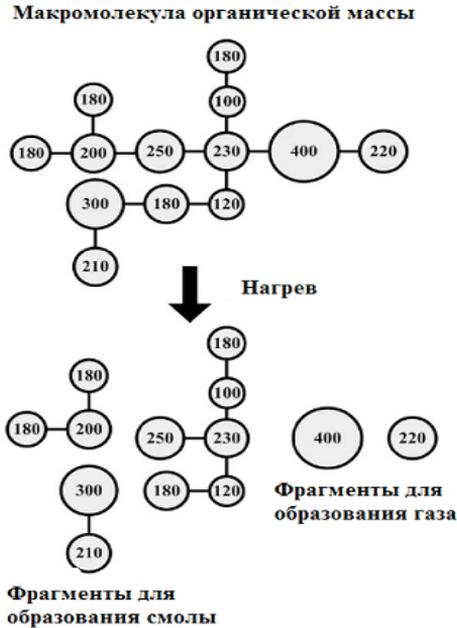
Следует отметить, что наблюдаемые на рис. 4.13 заниженные значения расчетных концентраций сланцевого масла при температурах выше 900 К могут быть объяснены, с одной стороны, самоингибирующим действием

пиролитических реакций [40], которое снижает константу скорости разложения при увеличении степени конверсии. С другой стороны, в одну и ту же функциональную группу, как правило, входят различные структурные элементы, имеющие разные энергии связи и, соответственно, разные скорости термического разложения [41].

### 4.3. Диффузионно-кинетическая модель

В реальных условиях процесс пиролиза частиц твердого топлива включает как химические реакции разложения молекулярной структуры органической массы топлива, так и диффузию летучих продуктов пиролиза внутри пор частиц с одновременным протеканием вторичных химических реакций, которые включают последующее разложение продуктов пиролиза с отложением некоторого количества коксового остатка на стенках пор. Взаимное влияние диффузии и химических реакций позволяет объяснить ряд явлений, которые не могут быть описаны с помощью чисто кинетических моделей. Ниже рассмотрена так называемая диффузионно-кинетическая FD (fragmentation and diffusion) модель пиролиза органической массы частиц твердого топлива, разработанная в работе [42] для моделирования процесса термического разложения угля и выхода летучих продуктов пиролиза в окружающую среду. Модель использует рассмотренное выше представление об органической массе твердого топлива, как о совокупности структурных единиц и функциональных групп, которые используются для описания химических реакций при ее термическом разложении. Достаточно подробно рассмотрены химические реакции между коксовым остатком и летучими продуктами пиролиза, описание которых сильно упрощено в других моделях пиролиза. Данная модель имеет универсальный характер и может быть приспособлена для описания пиролиза как угольных, так и сланцевых частиц.

Органическая масса твердого топлива в данной модели представляется совокупностью структурных элементов, которые имеют одинаковое химическое строение и связаны друг с другом ковалентными связями [43]. Большинство первичных и вторичных химических реакций относятся к деполимеризации и разрушению структурных элементов. При нагреве частицы топлива до температуры пиролиза макромолекула органической массы топлива распадается на много фрагментов, каждый из которых состоит из одного или нескольких структурных элементов, как это показано на рис. 4.14. Кружки на рисунке представляют структурные элементы, а цифры внутри кружка указывают на молекулярный вес элемента. В дальнейшем из этих фрагментов выделяются легкие газы и смола. Продукты пиролиза образуются в основном внутри частиц топлива за исключением небольшого количества, выделяющегося на внешней границе. Выделившиеся газы и компоненты смолы, находящиеся при температуре пиролиза в газообразном состоянии, движутся по порам частицы наружу. При этом только те ком-



**Рис. 4.14.** Иллюстрация термического разложения макромолекулы твердого топлива на фрагменты, содержащие один или несколько структурных элементов

поненты газа и смолы, которые покидают частицу, могут рассматриваться, как реальные продукты пиролиза. Концепция структурных элементов была использована в [42] для описания термического разложения органической массы твердого топлива на фрагменты и диффузии этих фрагментов по порам наружу.

В рассматриваемой FD модели, как и в модели функциональных групп FG-DVC [36], макромолекула угля рассматривается состоящей из различных структурных единиц, суммарный молекулярный вес которых равен весу макромолекулы. Предполагается, что молекулярный вес структурных единиц распределен по закону Гаусса со средним молекулярным весом  $M_{av}$  и стандартным отклонением  $\sigma$ , полученными с помощью  $^{13}\text{C}$  NMR измерений [36, 44]. При известном элементном составе органической массы угля C, O, H и содержании летучих продуктов  $V_m$  средний молекулярный вес ароматических кластеров  $M_{cl}$  и боковых цепочек  $M_{\delta}$  в макромолекуле можно приближенно оценить по формулам:

$$M_{cl} = 1301 + 16.39\text{C} - 0.1875\text{C}^2 - 454.8\text{H} + 51.71\text{H}^2 - 10.07\text{O} + 0.0768\text{O}^2 + 1.36V_m - 0.03136V_m^2, \quad (4.28)$$

$$M_{\delta} = 422 - 8.647\text{C} - 0.04639\text{C}^2 - 8.473\text{H} + 1.182\text{H}^2 + 1.154\text{O} - 0.0434\text{O}^2 + 0.5568V_m - 0.006546V_m^2.$$

Так как химическая структура макромолекулы угля может быть представлена в виде совокупности ароматических кластеров, каждый из которых связан 3–6 связями с другими кластерами и боковыми цепочками, средний молекулярный вес макромолекулы может быть приближенно равен:  $M_{av} = M_{cl} + M_{\delta}$ . Стандартное отклонение  $\sigma$  предполагается равным 250. Молекулярные веса структурных единиц, показанные числами внутри кружков на рис. 4.14, базируются на распределении Гаусса.

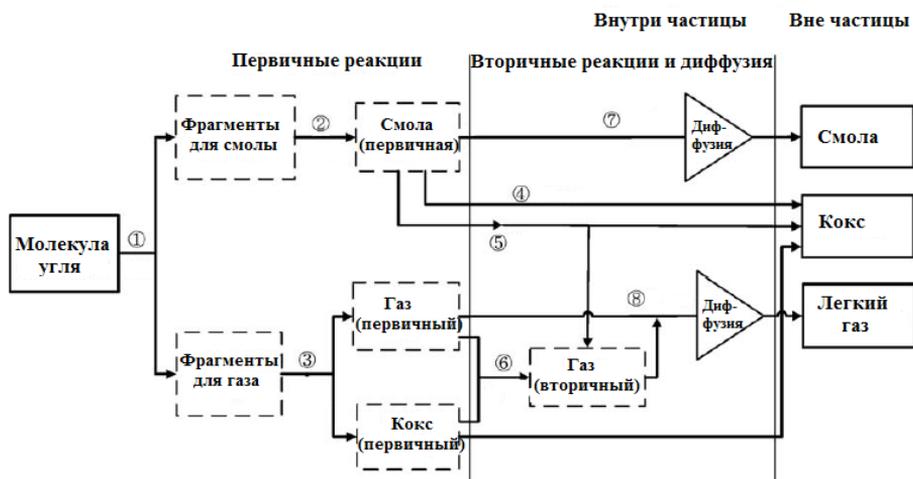


Рис. 4.15. Схематическая диаграмма диффузионно-кинетической модели пиролиза твердого топлива [42]

Схематическая диаграмма диффузионно-кинетической модели, представленной в [42], приведена на рис. 4.15. Модель рассматривает макромолекулу органической массы топлива, состоящую примерно из 2500 структурных единиц, суммарная масса которых равна массе макромолекулы. Предполагается, что макромолекула на начальном этапе процесса пиролиза распадается на два вида фрагментов (реакция 1): фрагменты, формирующие в дальнейшем смолу (первичная реакция 2), и фрагменты, приводящие к образованию легких газов и коксового остатка (первичная реакция 3). Иными словами, в реакции 1 исходная макромолекула, также рассматриваемая как совокупность фрагментов, распадается на более мелкие фрагменты, которые в дальнейшем распадаются на еще более мелкие фрагменты. В этой итерационной процедуре число фрагментов  $N_f$  в момент времени  $t$  может быть описано обыкновенным дифференциальным уравнением первого порядка:

$$dN_f / dt = k_d (N_m - N_f), \quad (4.29)$$

где  $N_m$  – максимальное число фрагментов, равное 2500, а  $k_d$  – константа скорости реакции, представленная в аррениусовой форме:  $k_d = A_d \exp(-E_d/RT)$ .

В рассматриваемом случае для предэкспоненциального множителя  $A_d$  принято значение  $0,90 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$ , а для энергии активации  $E_d$  – величина 47 кДж/моль. Количество фрагментов в момент времени  $t$  получается путем решения уравнения (4.29), которое определяет число меньших фрагментов, получаемых при распаде крупных фрагментов на предыдущем шаге по времени. Количество структурных элементов во вновь образующихся фрагментах определяется на основе функции плотности вероятности с равномерным распределением и с общим числом структурных элементов, равным их числу в исходных фрагментах. Новые фрагменты могут формировать смолу в соответствии с первичной реакцией 2, легкие газы в соответствии с первичной реакцией 3, либо непрерывно распадаться на более мелкие фрагменты. Если новый фрагмент содержит только один структурный элемент, этот фрагмент рассматривается как формирующий легкий газ и кокс, что на рис. 4.15 обозначено указанием: «фрагменты для газа». Если новый фрагмент имеет более одного структурного элемента и его молекулярный вес меньше максимального молекулярного веса для смолы  $M_{tar-max}$ , данный фрагмент рассматривается, как формирующий смолу и обозначен указанием: «фрагменты для смолы». Величина  $M_{tar-max}$  полагается равной 850 атомным единицам массы, так как экспериментальное значение данной величины для лигнита и битуминозных углей лежит в интервале от 800 до 1000 [45]. Если молекулярный вес нового фрагмента больше величины  $M_{tar-max}$ , он распадается впоследствии на более мелкие фрагменты.

Фрагменты, формирующие смолу, обозначаются индексом  $i$  с массой рассматриваемого фрагмента  $W_{tar}^i$ . Эти фрагменты непрерывно разлагаются на первичную смолу в реакции 2. Масса смолы, образующейся из данного фрагмента, обозначается  $w_{tar}^i$  и определяется из уравнения:

$$dw_{tar}^i / dt = k_{tar} (W_{tar}^i - w_{tar}^i), \quad (i = 1 \div N_f^{tar}), \quad (4.30)$$

где  $k_{tar}$  – константа скорости реакции, выражаемая в аррениусовой форме:  $k_{tar} = A_{tar} \exp(-E_{tar}/RT)$ , где  $A_{tar} = 0,43 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$  и  $E_{tar} = 50,149 \text{ кДж/моль}$ . Величина  $N_f^{tar}$  представляет собой общее число фрагментов для смолы.

Органическая масса твердого топлива состоит из функциональных групп и фиксированного углерода, причем энергетические характеристики топлива меняются при изменении состава функциональных групп. Данная часть FD модели во многом совпадает с рассмотренной выше моделью функциональных групп FG-DVC [36], в которой состав функциональных групп определяется на основании имеющейся экспериментальной информации по спектроскопическим характеристикам органической массы топлива. При пиролизе угля обычно рассматривается 16 функциональных групп, которые в процессе выхода в газовую фазу формируют 8 газовых компонентов:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CmHn}$ ,  $\text{NH}_3$  и  $\text{HCN}$  [43]. Исходный состав функциональных групп углей различных степеней метаморфизма и кинетические параметры их вы-

хода приведены в таблицах 4.1 и 4.2. В диффузионно-кинетической модели предполагается, что структурные единицы состоят из функциональных групп и фиксированного углерода, причем состав функциональных групп совпадает с соответствующим составом для исходного угля.

Фрагменты, формирующие газ, обозначаются индексом  $h$  с массой рассматриваемого фрагмента  $W_{gas}^h$ . Масса  $j$ -го компонента газа, образующегося из  $l$ -й функциональной группы (см. таблицу 4.1), которая содержится в  $h$ -м фрагменте, обозначается  $m_{h,j,l}$  и определяется из уравнения (4.31), записанного для реакции 3:

$$dm_{h,j,l} / dt = k_{gas}^l (n_l W_{gas}^h - m_{h,j,l}), \quad h = 1 \div N_f^{gas}, j = 1 \div 8, \quad (4.31)$$

где  $n_l$  – масса  $l$ -й функциональной группы;  $k_{gas}^l$  – константа скорости реакции для  $l$ -й функциональной группы, выражаемая в аррениусовой форме с кинетическими параметрами из таблицы 4.2;  $N_f^{gas}$  – общее число фрагментов для газа.

Большинство первичных газов и смола образуются внутри пор частицы твердого топлива. Перед тем как летучие продукты разложения органической массы топлива выйдут из пор наружу, они претерпевают различные превращения во вторичных химических реакциях. Вторичные реакции для смолы включают ее связывание с коксовым остатком за счет сшивающих реакций 4 [46], а также ее разложение на легкие газовые компоненты и кокс в реакции 5 [47]. Некоторые компоненты первичного газа реагируют с коксовым остатком по каналу 6 (реакции газификации). Образование сажи в данной модели не рассматривается, так как этот процесс протекает при высоких температурах. В приближении реакции первого порядка по концентрации компонентов кинетические уравнения для полимеризации смолы с образованием кокса и ее разложения на фрагменты с последующим образованием легких газов и кокса могут быть записаны в следующем виде:

$$dw_{poly} / dt = A_{poly} \exp(-E_{poly} / RT) w_{tar}, \quad (4.32)$$

$$dw_{decomp} / dt = A_{decomp} \exp(-E_{decomp} / RT) w_{tar}, \quad (4.33)$$

где  $w_{tar}$  – массовая концентрация смолы внутри пор,  $w_{poly}$  и  $w_{decomp}$  – масса концентрации смолы, участвующая в реакциях полимеризации и разложения, соответственно. Для кинетических параметров данных вторичных реакций приняты следующие значения:  $A_{poly} = 0,24 \cdot 10^8 \text{ c}^{-1}$ ,  $E_{poly} = 62,04 \text{ кДж/моль}$ ,  $A_{decomp} = 0,3 \cdot 10^8 \text{ c}^{-1}$ ,  $E_{decomp} = 105,6 \text{ кДж/моль}$ . Решение уравнения (4.33) дает выход газа и кокса, аналогичный реакции 3.

Табл. 4.3. Кинетические параметры вторичных химических реакций [42]

| Реакция  | $A_s, \text{c}^{-1}$  | $E_s, \text{к Дж/моль}$ | $K_p(T)$                                       |
|--|-----------------------|-------------------------|--|
| $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$                    | $2,566 \cdot 10^{10}$ | 255,0                   | $\exp[-(0,00149T^2 - 177,153T + 172,423)/RT]$  |
| $\text{C} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + \text{H}_2$ | $2,866 \cdot 10^{10}$ | 255,5                   | $\exp[-(-0,00351T^2 - 133,521T + 131,285)/RT]$ |
| $\text{C} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_4$                   | $2,866 \cdot 10^{10}$ | 255,5                   | $\exp[-(0,0107T^2 + 79,790T - 74,873)/RT]$     |
| $2\text{C} + 2\text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_4$         | $2,866 \cdot 10^{10}$ | 355,5                   | $\exp[-(0,00991T^2 + 52,795T + 52,467)/RT]$    |
| $2\text{C} + \text{NH}_3 = \text{HCN} + \text{H}_2$      | $2,866 \cdot 10^{10}$ | 355,5                   | $\exp[-(-0,00515T^2 - 134,554T + 181,083)/RT]$ |

Основные вторичные реакции внутри пор, в которых участвуют выделившиеся из органической массы угля газовые компоненты, включают гетерогенные реакции связанного углерода с  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2$ . Кинетические параметры этих реакций  $A_s$  и  $E_s$  приведены в таблице 4.3. Все реакции являются обратимыми. Константы скорости обратных реакций вычисляются через константы скорости прямых реакций с использованием констант равновесия  $K_p$ . В отличие от большинства предыдущих моделей, в данную модель включены также гомогенные реакции  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$  и  $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$ . Первую реакцию можно рассматривать как комбинацию первой и второй реакций из таблицы 4.3, а вторую – как комбинацию второй и третьей.

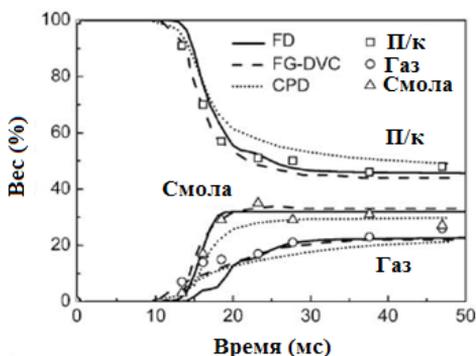
Выделившиеся газы и смола диффундируют по порам наружу. Диффузионный процесс протекает одновременно с вторичными химическими реакциями и показан на рис. 4.15 каналами 7 и 8. При рассмотрении диффузионного процесса в пористой структуре угольной частицы важно различать соответствующие диффузионные режимы [48]. В молекулярном режиме, характерном для макропор, диффузия молекул в порах определяется столкновениями молекул газа друг с другом, а соответствующие диффузионные потоки описываются законом Фика. Диффузия в микропорах, когда средняя длина свободного пробега молекул в выделившемся газе превышает средний диаметр пор, соответствует режиму Кнудсена и описывается диффузионным уравнением [49]:

$$dq_i / dt = -D_{\text{Кн}} A \nabla c_i = D(3q_i / r_p^2), \quad D_{\text{Кн}}(T, M_i) = 9.7 \cdot 10^3 r_s (T / M_i)^{1/2}, \quad (4.34)$$

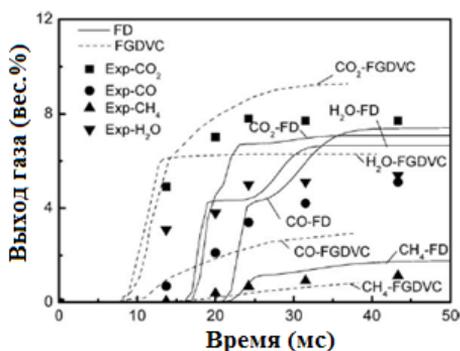
Здесь  $q_i$  – число молей компонента  $i$ , который относится либо к газу, либо к смоле;  $c_i$  – концентрация компонента  $i$ ;  $A$  – площадь поверхности частицы;  $r_p$  – радиус частицы;  $M_i$  – молекулярный вес компонента  $i$ ;  $r_s$  – средний радиус микропор и  $D_{\text{Кн}}$  – кнудсеновский коэффициент диффузии. Следует отметить, что пористая структура угольной частицы меняется по мере протекания процесса пиролиза и простого выражения для описания изменения структурных параметров в настоящее время не существует [50]. Выражение для коэффици-

ента диффузии (4.34) не содержит явно давление, которое влияет на процесс диффузии через концентрации газовых компонентов на поверхности частицы.

Процесс диффузии между поверхностью частицы и окружающей средой описывается с помощью пленочной диффузионной модели [51]. Уравнение сохранения энергии включает конвективный и радиационный теплообмен, теплосодержание частиц и тепловой эффект химических реакций. Размер частиц влияет на теплоперенос, в основном через конвективный коэффициент, что, в свою очередь, влияет на температуру частицы и, соответственно, протекание процесса пиролиза. Размер частиц влияет также на процесс пиролиза через диффузию в порах: в частицах большего размера время пребывания выделившихся газофазных компонентов и смолы больше и, соответственно, влияние вторичных химических реакций более значительно.



**Рис. 4.16.** Сравнение расчетных [42] и экспериментальных [47] данных по выходу полукокса, смолы и газа при пиролизе битуминозного угля Illinois No. 6



**Рис. 4.17.** Выход газовых компонентов при пиролизе лигнита Zap North Dakota. Точки — экспериментальные данные, кривые — результаты расчета с использованием FD и FG-DVC моделей

Диффузионно-кинетическая модель FD успешно применена для численного моделирования процесса пиролиза углей, имеющих различные степени метаморфизма в реакторах различных типов. На рис. 4.16 результаты расчета по изменению концентрации полукокса, смолы и газа в процессе пиролиза битуминозного угля Illinois No. 6 сравниваются с экспериментальными данными [47], а также с результатами расчета с использованием модели функциональных групп FG-DVC и CPD (chemical percolation devolatilization) модели. Эксперименты проведены в подогреваемом трубчатом реакторе с пиковой температурой 1073 К и скоростью нагрева 104 К/с. Элементный состав угля, состав функциональных групп и кинетические параметры модели приведены в таблицах 4.1–4.3. Как видно из рисунка 4.16, все модели пиролиза дают примерно одинаковые результаты и хорошо согласуются с экспериментальными данными. На рис. 4.17 показано изменение концентраций различных газовых компонентов по мере протекания процесса в рассматриваемом реакторе для лигнита Zap North Dakota. Рас-

четные данные с использованием моделей FD и FG-DVC дают несколько отличные результаты, особенно на начальной стадии процесса, и не совсем точно следуют экспериментальным данным. Тем не менее результаты численного моделирования с помощью диффузионно-кинетической модели на конечной стадии процесса вполне удовлетворительно воспроизводят данные измерений по компонентному составу газовой фазы.

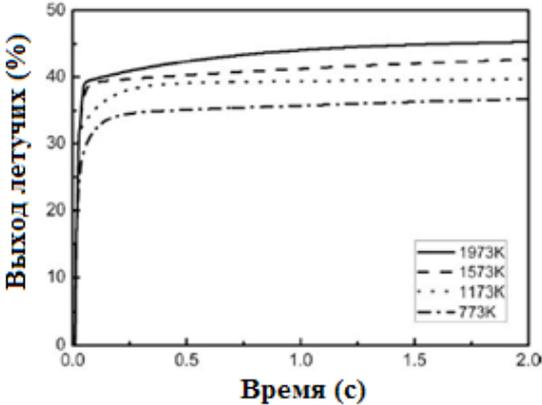


Рис. 4.18. Рассчитанный выход летучих при пиролизе лигнита Zap North Dakota в зависимости от конечной температуры процесса [42]

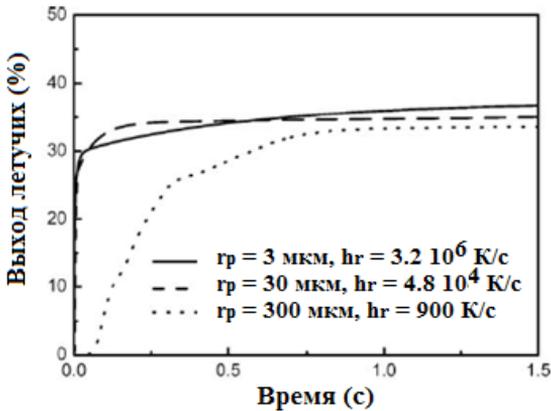


Рис. 4.19. Рассчитанный выход летучих при пиролизе лигнита Zap North Dakota в зависимости от размера частиц топлива и скоростей их нагрева [42]

Влияние размера частиц угля на изменение выхода летучих при пиролизе лигнита Zap North Dakota показано на рис. 4.19. Диаметр частиц в расчете варьируется от 3 до 300 мкм, конечная температура и время процесса равны, соответственно, 1073 К и 1,5 с. Модель предсказывает небольшое уменьшение выхода летучих при росте размера частицы угля. Более крупные частицы нагреваются с меньшей

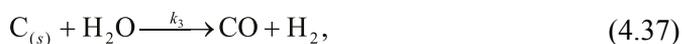
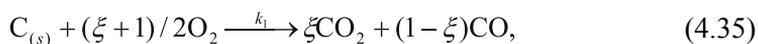
На рис. 4.18 показана временная зависимость выхода летучих продуктов пиролиза из лигнита Zap North Dakota в подогреваемом трубчатом реакторе при различных конечных температурах процесса. Видно, что более высокие температуры характеризуются увеличенным количеством газа и смолы, которое на завершающей стадии процесса возрастает от 37% до 46% при росте конечной температуры от 773 до 1973 К. Это объясняется тем, что при повышенных температурах происходит сдвиг равновесия во вторичных химических реакциях в сторону образования больших концентраций легких газовых компонентов. С ростом температуры увеличивается также коэффициент диффузии, определяемый по формуле (4.34), что ведет к более высоким скоростям выхода летучих из частицы и, соответственно, к меньшей их потере во вторичных химических реакциях.

скоростью. Это ведет к тому, что время пребывания вышедших из органической массы угля летучих в порах частицы продлевается, тем самым увеличивая роль вторичных химических реакций и ограничивая производство нового количества летучих.

Таким образом, результаты численного моделирования процесса пиролиза угля с использованием диффузионно-кинетической FD модели показали, что диффузия смолы в порах угольных частиц может существенно влиять на количество вышедших летучих. Первичные продукты пиролиза при диффузии в порах участвуют во вторичных химических реакциях, что объясняет повышенный выход летучих при высоких температурах и отвечает на вопрос о том, почему угли одного класса имеют разные выходы летучих при одних и тех же внешних условиях. С помощью модели удалось понять некоторые механизмы процесса термической деструкции органической массы угля, связанные с комбинированным влиянием диффузии в порах и вторичными химическими реакциями, а также достаточно точно предсказать конечный выход продуктов пиролиза в окружающую среду.

#### 4.4. Газификация коксового остатка

После завершения процесса пиролиза остается пористая коксовая частица, содержащая золу, которая в дальнейшем участвует в высокотемпературных реакциях горения или газификации. Теория гетерогенных химических реакций, связанных с термическим преобразованием коксового остатка, основана на ранних работах как отечественных, так и зарубежных исследователей и достаточно подробно отражена в монографиях [52–55]. При рассмотрении газификации коксовой частицы принято считать, что на внешней поверхности частицы и на поверхности внутренних пор протекают следующие итоговые гетерогенные реакции, обобщенно представляющие многостадийные адсорбционно-десорбционные механизмы химических превращений твердого углерода  $C(s)$  при его взаимодействии с газовыми компонентами:



где  $\xi$  – коэффициент, зависящий от соотношения выхода  $CO$  и  $CO_2$  при его окислении. При выходе  $CO$  этот коэффициент равен единице, при выходе  $CO_2$   $\xi = 0$  и для  $CO/CO_2 = 1$   $\xi = 0.33$ . Реакция окисления  $C_{(s)}$  (4.35) является

экзотермической и обычно протекает быстрее, чем реакции (4.36) – (4.38), которые являются эндотермическими. Реакция метанирования (4.38) обычно значительно медленнее, чем все другие реакции.

Газификация коксовой частицы является сложным многостадийным процессом, состоящим из различных физических и химических явлений [56]. К ним в первую очередь относятся: (а) диффузия газовых компонентов из внешнего объема газа к поверхности частицы; (б) диффузия внутрь пористой структуры частицы; (в) гетерогенное реагирование, включающее адсорбцию газовых компонентов на поверхности частицы, поверхностную реакцию и десорбцию продуктов реакции; (г) ингибирование реакции слоем золы и (д) термическая закалка. Моделирование этих индивидуальных процессов с учетом взаимодействия между ними является важным для строгого описания конверсии кокса. Тем не менее большинство исследований газификации кокса в различных технологических установках с применением методов вычислительной гидродинамики пользуется упрощенными моделями (см., например, [57, 58]). Во всех этих исследованиях рассматривается глобальная кинетическая модель реакции, пренебрегающая изменением пористой структуры частицы в процессе газификации, и только некоторые недавние работы учитывают диффузию реагентов внутри пористой структуры частицы [59, 60]. Достаточно подробный обзор работ по кинетическим моделям, которые описывают газификацию коксовых частиц, представлен в [61], где кинетика газификации в атмосфере  $\text{CO}_2$  и водяного пара рассмотрена как в кинетическом режиме (низкие температуры процесса), так и диффузионном режиме (высокие температуры).

Рассмотрим определение скорости газификации коксового остатка на основе квазистационарной диффузионно-кинетической теории, базирующейся на стационарных решениях уравнений диффузии и энергии для одиночной коксовой частицы. Реагирование в пористом материале коксовой частицы происходит достаточно сложно [53]. Реакции (4.35) – (4.38) протекают на поверхности пор различной формы и размера при сложном течении газов через них. Учет формы, размера пор, распределения газов по порам очень труден. Однако частицу более или менее однородной структуры с мелкими порами можно представить как сплошную, наделенную определенными реакционными свойствами. Содержание газов в ней характеризуется определенной концентрацией, газы обладают диффузионной способностью внутри частицы, конвективный перенос отсутствует. Применительно к реакции (4.35) уравнение, описывающее изменение массового содержания углерода в системе  $m_c$  (кг  $\text{C}/\text{м}^3$ ), может быть записано в виде:

$$dm_c / dt = -\beta \rho_{\text{O}_2} S k_{\text{eff}}, \quad k_{\text{eff}}^{-1} = k_d^{-1} + k_r^{-1}, \quad (4.39)$$

где  $\beta$  – стехиометрический коэффициент,  $\rho_{\text{O}_2}$  – парциальная плотность кислорода в системе (кг/ $\text{м}^3$ ),  $S$  – реакционная поверхность углерода в единице

объема системы ( $\text{м}^2/\text{м}^3$ )  $k_{\text{eff}}$  – эффективный коэффициент реакции ( $\text{м}/\text{с}$ ),  $k_d$  – коэффициент диффузионного газообмена ( $\text{м}/\text{с}$ ),  $k_r$  – коэффициент реакционного газообмена ( $\text{м}/\text{с}$ ). Стехиометрический коэффициент  $\beta$  в выражении (4.39) равен отношению веса прореагировавшего углерода к весу израсходованного кислорода. В простейшем случае, когда можно пренебречь влиянием вторичных химических реакций, выражение для этого коэффициента имеет вид:  $\beta = (12/32)(1 + \zeta)$ .

Коэффициент диффузионного газообмена  $k_d$ , играющий определяющую роль при внешнем диффузионном режиме газификации коксовой частицы, когда скорость химического реагирования твердого углеродного остатка угольной частицы после выхода летучих продуктов ее пиролиза значительно превышает скорость поступления реагентов в зону реакции, имеет вид:  $k_d = D\text{Nu}_{\text{diff}} / 2r_p$ . Здесь  $D$  – коэффициент диффузии во внешнем пространстве коксовой частицы ( $\text{м}^2/\text{с}$ ),  $\text{Nu}_{\text{diff}}$  – диффузионный критерий Нуссельта. Зависимость коэффициента диффузии газовых компонентов от температуры среды выражается соотношением:  $D = D_0(T/273)^m$ . В практических расчетах часто принимаются значения:  $D_0 = 0,18 \cdot 10^{-4}$  и  $m = 1,75 \div 2$ . Для обтекания коксовой частицы потоком газа с малыми значениями чисел Рейнольдса  $\text{Re}$  экспериментально полученные формулы для определения  $\text{Nu}_{\text{diff}}$  в общем виде описываются зависимостью:  $\text{Nu}_{\text{diff}} = 2 + 0,6\text{Re}^{1/2}\text{Pr}^{1/3}$ . Для мелких, не выделяющих газ коксовых частиц критерий Нуссельта может быть принят равным 2.

Выражение для коэффициента реакционного газообмена  $k_r$  применительно к реакции окисления углерода (4.35) имеет достаточно сложный вид при наличии внутрипорового реагирования в коксовой частице. В условиях хорошего подвода кислорода ко всем частям углеродной поверхности для этой величины имеем [53]:

$$k_r = k + \sqrt{k_{\text{int}} D_{\text{int}}} [\text{cth}(r_p \sqrt{k_{\text{int}} / D_{\text{int}}}) - (r_p \sqrt{k_{\text{int}} / D_{\text{int}}})^{-1}]. \quad (4.40)$$

Здесь  $k$  – константа чисто кинетического окисления углерода ( $\text{м}/\text{с}$ ),  $k_{\text{int}} = kS_{\text{int}}$  – константа внутреннего реагирования ( $1/\text{с}$ ),  $S_{\text{int}}$  – внутренняя поверхность в единице объема ( $\text{м}^2/\text{м}^3$ ),  $D_{\text{int}}$  – коэффициент диффузии в порах коксовой частицы ( $\text{м}^2/\text{с}$ ),  $r_p$  – радиус частицы ( $\text{м}$ ).

Для области низких температур, которая характеризуется полным проникновением кислорода внутрь частицы, соотношение (4.40) сводится к более простому выражению:  $k_r = k(1 + S_{\text{int}} r_p / 3)$ . Отсюда видно, что в данной области температур коэффициент реакционного газообмена  $k_r$  отличается от константы скорости чисто кинетического окисления углерода  $k$  постоянным для данной реагирующей системы коксовых частиц множителем, характеризующим структурные особенности частиц. Для сильнопористых и достаточно крупных коксовых частиц внутренняя поверхность реагирования  $S_{\text{int}}$  велика и  $k_r = kS_{\text{int}} r_p / 3$ , т.е. коэффициент реакционного реагирования

пропорционален радиусу частицы. Для мелких частиц с небольшим количеством пор в единице объема частицы произведение  $S_{int} r_p$  мало по сравнению с единицей, и реагирование углерода с кислородом протекает в чисто кинетическом режиме.

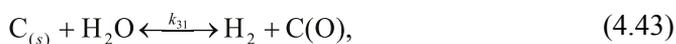
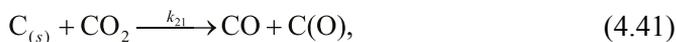
В области высоких температур при условии хорошего подвода кислорода значение коэффициента реакционного газообмена  $k_r$  также приближается к значению константы скорости  $k$ . Для частиц малого размера (около 10 мкм) существует практически только внешний кинетический режим, когда внутреннее реагирование не играет роли [62]. Величина константы скорости  $k$  обычно выражается в аррениусовском виде:  $k = A \exp(-E/RT)$ , где  $A$  – предэкспоненциальный множитель,  $E$  – энергия активации,  $R$  – универсальная газовая постоянная и  $T_p$  – температура коксовой частицы. Определению кинетических параметров  $A$  и  $E$  для процесса газификации кокса посвящено много работ. При этом надо иметь в виду, что в некоторых случаях наблюдавшиеся значения этих параметров отражали не только химическую природу процесса, но и явления диффузии, внутреннего реагирования, выделения и термического преобразования летучих продуктов пиролиза угольных частиц. В таблице 4.4 приведены данные по кинетическим параметрам газификации коксов отечественных углей из обзорного отчета, выполненного в ЭНИНе им. Г.М. Кржижановского [63].

**Табл. 4.4.** Кинетические параметры реакций газификации коксов углей [63]

| Наименование коксов                                  | $A \cdot 10^{-4}$ , м/с | $E$ , ккал/моль | Размер частиц, мм |
|--|-------------------------|-----------------|-------------------|
| Реакция $C + O_2$ при температуре $T = 500-1500$ °C  |                         |                 |                   |
| Бурый уголь  | 1,3                     | 24,5            | -                 |
| Каменный уголь Д, Г, Ж                               | 1,1                     | 26,5            | -                 |
| Каменный уголь СС, Т                                 | 2,7                     | 30,5            | -                 |
| Антрацит   | 1,3                     | 27,3            | -                 |
| Реакция $C + O_2$ при температуре $T = 300-500$ °C   |                         |                 |                   |
| Бурый уголь  | $3,4 \cdot 10^8$        | 45,7            | 12                |
| Каменный уголь                                       | $3,7 \cdot 10^4$        | 43,5            | 12                |
| Антрацит   | $4,0 \cdot 10^3$        | 41,5            | -                 |
| Реакция $C + CO_2$ при температуре $T = 700-1000$ °C |                         |                 |                   |
| Богословский Б2                                      | 1,3                     | 36,0            | 3,0               |
| Челябинский Б3                                       | 5,0                     | 40,5            | 3,0               |
| Ирша-Бородинский                                     | 17,5                    | 43,0            | 0,75              |
| Черногорский Д                                       | 1,2                     | 39,0            | 3,0               |

| Наименование коксов                                  | $A \cdot 10^{-4}$ , м/с | Е, ккал/моль | Размер частиц, мм |
|--|-------------------------|--------------|-------------------|
| Кизиловский Г, Ж                                     | 8,1                     | 43,2         | 3,0               |
| Буланахский Г6                                       | 9,0                     | 44,0         | 3,0               |
| Кузнецкий Д  | 21,7                    | 52,9         | 0,75              |
| Реакция $C + H_2O$ при температуре $T = 700-1000$ °C |                         |              |                   |
| Ирша-Бородинский                                     | 0,55                    | 38,0         | 0,6               |
| Печорский  | 1,05                    | 37,1         | 2,0               |
| Кузнецкий Д  | 3,6                     | 43,4         | 0,75              |

Рассмотренный выше глобальный кинетический механизм газификации коксового остатка является упрощенной моделью процесса. В действительности обобщенные гетерогенные химические реакции (4.35) – (4.38) представляют собой серию процессов адсорбции и десорбции газовых реагентов на активных центрах поверхности коксовой частицы. Для описания кинетики процесса в этом случае широко используется механизм Ленгмюра-Хиншельвуда, когда в реакции участвуют только адсорбированные частицы, а скорость реакции пропорциональна долям поверхности, занятым адсорбированными частицами. В частности, реакции (4.36) и (4.37) могут быть записаны в следующем виде:



Для скоростей соответствующих гетерогенных реакций имеем [64]:

$$r_{CO_2} = k_{21} p_{CO_2} / (1 + k_{-21} / k_{22} p_{CO} + k_{21} / k_{22} p_{CO_2}), \quad (4.45)$$

$$r_{H_2O} = k_{31} p_{H_2O} / (1 + k_{-31} / k_{32} p_{H_2} + k_{31} / k_{32} p_{H_2O}). \quad (4.46)$$

В предположении, что реакции газификации (4.36) и (4.37) протекают независимо друг от друга, т.е. адсорбция кислорода происходит на отдельных активных центрах для каждой реакции, общая скорость реакции  $r_{mix}$  равна сумме выражений (4.45) и (4.46). Данному вопросу посвящено много публикаций, но до настоящего времени не ясно, насколько строго выполняется это предположение [65].

При построении кинетических моделей газификации коксового остатка учитывается также поправки к скоростям реакций, учитывающие ингибирование процесса газовыми компонентами CO и H<sub>2</sub>, эффекты изменения пористой структуры и плотности частицы, а также изменение ее размеров [56]. Для описания поверхностного режима гетерогенного процесса обычно используются три модели: модель сжимающейся частицы, модель сжимающегося реагирующего ядра и комбинированная модель. Модель сжимающейся частицы эквивалентна модели сегрегирующейся золы, в которой зола в процессе расходования углерода отделяется и осыпается с частицы. При этом размер частицы уменьшается, а ее плотность остается неизменной. Модель сжимающегося реагирующего ядра представляет собой вариант модели прочного золowego каркаса и предполагает существование резкой границы между содержащим углерод ядром и прогрессирующей по мере протекания реакции золовой оболочкой. При объемном реагировании в результате расходования углерода происходит изменение внутренней поверхности частицы. Для описания динамики процесса при наличии гетерогенных химических реакций в литературе предложено несколько моделей структуры пористого материала [66]. Наиболее перспективными являются статистические модели, основанные на представлении структуры в виде ансамбля хаотически расположенных пор различного размера. Описание эволюции такой системы пор в процессе гетерогенного реагирования осуществляется на основе теории случайных процессов или с использованием кинетического уравнения для функции плотности вероятности распределения пор по размерам [67].

#### 4.5. Пиролиз крупных угольных частиц

Основным этапом при создании математической модели пиролиза угля является описание поведения отдельной частицы топлива, помещенной в высокотемпературную область. Изменение граничных условий на поверхности частицы позволяет использовать такую модель для расчета различных энергетических устройств: камер сгорания, реакторов-газификаторов, реакторов-пиролизеров и др. Построению математических моделей, описывающих пиролиз угольных частиц с учетом их внутренней структуры, посвящено большое количество работ (см., например, [68–70]). Как правило, они громоздки и сложны для численной реализации. Достаточно простая и удобная для практических расчетов математическая модель пиролиза одиночной частицы угля, позволяющая на основе элементного состава угля представить протекание процесса и определить состав образующихся продуктов, разработана в [71]. Модель учитывает теплообмен частицы с окружающей средой, кинетику покомпонентного выхода летучих продуктов пиролиза, а также реакции крекинга и отложения смолы при ее движении во внутривеществе частицы [72].

Экспериментальные исследования процесса пиролиза, проведенные для различных классов углей при различных скоростях нагрева, диаметрах частиц и давлениях в окружающей среде, показывают, что для небольших частиц (размером меньше 500 мкм) и скоростей нагрева порядка  $10^3$ – $10^4$  К/с ни распределение продуктов пиролиза по компонентам, ни скорость их выхода из органической массы угля существенно не зависят от диаметра частиц [32]. Продукты пиролиза, образующиеся внутри частиц, мигрируют через поры наружу. При рассмотрении массопереноса внутри угольных частиц используются различные модели. Для пластичных углей, которые при нагревании размягчаются, спекаются и набухают, частицы можно представить в виде жидких капель, внутри которых образуются пузыри [36]. Частицы, не переходящие при нагревании в пластическое состояние, обычно описываются как бимодальная структура (микропоры и макропоры), причем выход летучих наружу происходит через макропоры, средний диаметр которых порядка нескольких микрон. Ниже рассматриваются достаточно крупные угольные частицы, пластические свойства которых при нагревании не меняются.

Уравнение неразрывности, описывающее поведение  $i$ -го компонента летучих продуктов пиролиза внутри пористой частицы топлива, в сферической системе координат может быть записано в виде [49, 73]:

$$\begin{aligned} \partial(\rho \epsilon y_i) / \partial t + r^{-2} \partial(r^2 N_i) / \partial r = R_i, \quad N_i = y_i N, \\ R_i = G_i(r, t) \rho_s (1 - \epsilon_0) (1 - A^c / 100) + A_{sec} \exp(-E_{sec} / T) \rho \epsilon y_{tar} \xi_i. \end{aligned} \quad (4.47)$$

Здесь  $\rho$  – плотность газа;  $\epsilon$  – пористость частицы;  $y_i$  – массовая доля  $i$ -го газового компонента, выделившегося из органической массы угля в процессе пиролиза;  $r$  – радиальная координата внутри частицы;  $N_i$  – массовый поток  $i$ -го газового компонента летучих из частицы;  $R_i$  – скорость образования  $i$ -го газового компонента летучих в единице объема частицы;  $N$  – полный массовый поток летучих из частицы;  $G_i$  – скорость выхода функциональных групп из органической массы угля;  $\rho_s$  – плотность твердого вещества частицы;  $A^c$  – зольность сухой массы угля;  $A_{sec}$  и  $E_{sec}$  – кинетические параметры вторичных химических реакций;  $y_{tar}$  – массовая доля смолы в летучих;  $\xi_i$  – массовые доли компонентов в продуктах термического разложения смолы.

Для кинетических параметров вторичных химических реакций можно принять следующие значения:  $A_{sec} = 10^{13} \text{ с}^{-1}$  и  $E_{sec} = 32700 \text{ К}$  [68]. Оценки показывают, что среднемассовая скорость движения летучих внутри частицы  $v_0 = N/\rho \epsilon$  много меньше скорости звука. Поэтому при рассмотрении течения газа во внутривещном пространстве частицы можно ограничиться квазистационарным режимом и первый член в уравнении (4.47) не учитывать. Массовые потоки  $N_i$ , входящие в уравнение (4.47), зависят от градиентов концентраций  $y_i$  и градиента давления  $p$  [73]. Пренебрежем влиянием диффузии на  $N_i$ . Это допущение, вообще говоря, неверно при газификации и горении твердого топлива, поскольку там решающую роль играют диффу-

зионные процессы. При пиролизе значение диффузии газовых компонентов друг относительно друга относительно невелико, основную роль играет массовый поток продуктов пиролиза во внутривещном пространстве частицы, возникающий за счет перепада давления [44]. В этом случае уравнение для определения распределения давления  $p = p(r, t)$  внутри частицы будет иметь вид:

$$N = -\rho\varepsilon(a^2 / 8\eta)\partial p / \partial r, \quad (4.48)$$

$$\rho = p \sum_i y_i / \mu_i / (RT). \quad (4.49)$$

Здесь  $a$  – средний радиус пор;  $\eta$  – вязкость газа;  $\mu_i$  – молекулярные веса компонентов летучих. Граничные условия для уравнений (4.47) и (4.48) с учетом принятых допущений записываются в виде:

$$N_i(r, t)|_{r=0} = 0, \quad p(r, t)|_{r=r_0} = p_a.$$

Суммарный выход  $V_i(t)$  компонента  $i$  из частицы в окружающую среду за время  $t$  определяется по формуле:

$$V_i(t) = \int_0^t 3N_i(r_0, t)(\rho_s r_0)^{-1} dt.$$

При рассмотрении твердого вещества частицы можно считать, что тепловым эффектом реакций пиролиза, конвективным переносом тепла газовыми компонентами, а также влиянием изменения массы частицы на формирование температурного поля можно пренебречь [72]. В этом случае уравнения материального и энергетического баланса для частицы топлива могут быть записаны в виде:

$$\partial[\rho_s(1 - \varepsilon)] = -\sum_i R_i, \quad (4.50)$$

$$\rho_s c_s \partial T / \partial t = \lambda_s r^{-2} \partial(r^2 \partial T / \partial r) / \partial r. \quad (4.51)$$

Следует отметить, что в упрощенной системе уравнений (4.47) – (4.51), описывающей процесс выхода летучих, уравнение теплопроводности (4.51) не связано с другими соотношениями и может быть решено отдельно. В книге [74] приведены результаты численного решения уравнения (4.51) с граничными условиями:

$$-\lambda_s \partial T(r, t) / \partial r|_{r=r_0} = (\text{Nu} \lambda_a / 2r_0)[T(r_0, t) - T_a],$$

$$\partial T(r, t) / \partial r|_{r=0} = 0$$

и начальной температурой  $T(r, 0) = T_0$ . Ниже приведена аппроксимация этих результатов аналитическими формулами, которые позволяют просто и достаточно точно получить поле температур внутри частицы:

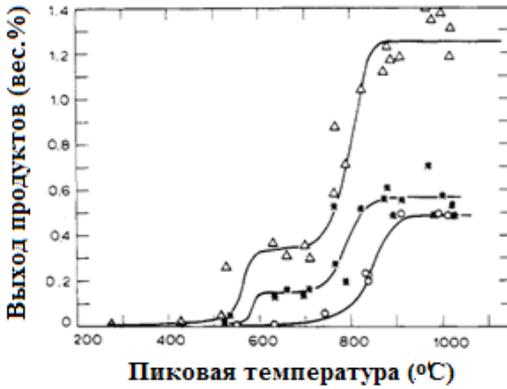
$$\begin{aligned}
 T(r, t) - T_a &= \sin(\beta r / r_0)(\beta r / r_0)^{-1} [1 + 0.1 \text{Bi}(r / r_0)^{10}]^{-1} [T(0, t) - T_a], \\
 T(0, t) - T_a &= \exp(-\beta^2 \alpha t / r_0^2)(T_0 - T_a); \\
 \beta &= \pi / 2 + \arctg(1.67 \lg \text{Bi}); \quad \text{Bi} = \text{Nu} \lambda_a / 2 \lambda_s; \\
 \alpha &= \lambda_s / \rho_s c_s; \quad \text{Nu} = 2 + 0.6 \text{Re}^{0.5} \text{Pr}^{0.333}.
 \end{aligned}
 \tag{4.52}$$

Здесь  $T_a$  и  $\lambda_a$  – температура и теплопроводность окружающей среды;  $\lambda_s$ ,  $\rho_s$  и  $c_s$  – теплопроводность, плотность и теплоемкость твердого вещества частицы, соответственно; Nu – число Нуссельта; Bi – число Био; Re – число Рейнольдса; Pr – число Прандтля.

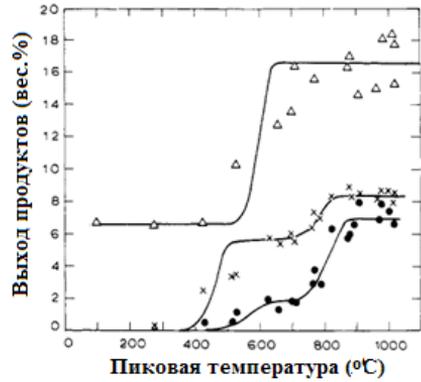
Для описания кинетики разложения органической массы угля можно воспользоваться рассмотренной выше моделью функциональных групп типа ДАЕМ с непрерывно распределенными энергиями активации  $E_i$ , подчиняющимися закону Гаусса с коэффициентом уширения  $\sigma_i$ . Рассмотрим пористую сферическую частицу угля с постоянным радиусом  $r_0$  (модель прочного золотого каркаса), помещенную в высокотемпературную область. Кинетика выхода функциональных групп из частицы в газовую фазу в процессе термической деструкции органической массы описывается системой дифференциальных уравнений [75]:

$$\begin{aligned}
 dY_i(r, t) &= -G_i(r, t), \quad Y_i(r, 0) = Y_{i0}, \\
 G_i(r, t) &= Y_{i0} \int_0^\infty A_i \exp\{-E / T(r, t) - A_i \int_0^t \exp[-E / T(r, t)] dt\} f_i(E) dE, \quad (4.53) \\
 f_i(E) &= [\sigma_i (2\pi)^{1/2}]^{-1} \exp[-(E - E_i)^2 / 2\sigma_i^2].
 \end{aligned}$$

Кинетические параметры выхода различных функциональных групп из органической массы угля приведены в таблице 4.2. При определении исходных концентраций функциональных групп  $Y_{i0}$  (кг/кг органической массы угля) предполагается, что весь кислород в структуре угля находится в группах –COOH, –CO и –OH. В качестве основного параметра, определяющего степень метаморфизма угля, принято содержание углерода  $C^{\text{daf}}$  в сухой беззольной массе угля. Распределение кислорода по этим группам для различных марок углей в зависимости от  $C^{\text{daf}}$  проведено на основе экспериментальных данных и подробно рассмотрено в разделе 2.3. Смола состоит из минимально нарушенных фрагментов исходного угля. Поэтому можно считать, что соотношение функциональных групп в смоле примерно такое же, как и в исходном угле. В этом случае для массовых долей  $\xi_i$  компонента  $i$  в продуктах термического разложения смолы имеем:  $\xi_i = Y_{i0} / (1 - \text{Tar})$ ,  $\xi_{\text{tar}} = -1$ . Начальные значения концентраций функциональных групп  $Y_{i0}$  (массовые доли, daf) определяются зависимостями (2.8). Исходное содержание смолы  $\text{Tar}$  вычисляется по формуле (2.9).



**Рис. 4.20.** Выход метана, этилена и водорода при пиролизе лигнита штата Монтана при различных пиковых температурах. Точки – экспериментальные данные [14]: (Δ) – CH<sub>4</sub>, (■) – C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, (O) – H<sub>2</sub>; кривые – результаты расчета



**Рис. 4.21.** Выход паров воды, оксида и диоксида углерода при пиролизе лигнита штата Монтана при различных пиковых температурах. Точки – экспериментальные данные [14]: (Δ) – H<sub>2</sub>O, (x) – CO<sub>2</sub>, (•) – CO; кривые – результаты расчета.

По приведенной кинетической модели процесса проведен тестовый расчет кинетики выхода летучих. В качестве примера выбран лигнит штата Монтана с влажностью  $W = 6,8$ ,  $A = 9,9$  и элементарным составом:  $C^{\text{daf}} = 71,2$ ,  $H^{\text{daf}} = 4,6$ ,  $O^{\text{daf}} = 21,8$ ,  $N^{\text{daf}} = 1,1$ ,  $S^{\text{daf}} = 1,3$ . На рис. 4.20 и 4.21 приведено сравнение результатов расчета с экспериментальными данными [14] по выходу основных летучих компонентов, которые получены при разных максимальных температурах  $T_{\text{max}}$  (образцы нагревались с постоянной скоростью 1000 К/с до  $T_{\text{max}}$  и затем охлаждались со скоростью 200 К/с). Как видно из рисунков, с помощью построенной кинетической модели удалось достаточно хорошо описать выход индивидуальных компонентов.

С помощью предложенного алгоритма вычисления полей величин  $N_i, p, \rho, \varepsilon$  и  $T$  внутри частицы твердого топлива совместно с кинетической моделью выхода летучих из органической массы можно рассчитать динамику процесса пиролиза крупных угольных частиц. В качестве первого шага вычислительной процедуры определяется поле температур  $T(r, t)$  в соответствии с выражением (4.52) и далее по формулам (4.53) вычисляются скорости выхода функциональных групп во внутривещное пространство частицы  $G_i(r, t)$ . Следующим шагом является нахождение по формулам (4.50), (4.47) и (4.48) пористости  $\varepsilon(r, t)$ , начиная с исходного распределения  $\varepsilon(r, 0) = \varepsilon_0$ , а также массовых потоков  $N_i(r, t)$  и давления  $p(r, t)$ . Концентрации газовых компонентов  $y_i(r, t)$  определяются далее из соотношения  $y_i = N_i/N$ . В качестве примера для расчета выбран битуминозный уголь с влажностью  $W = 1,5$ ,  $A = 28,9$  и элементарным составом:  $C^{\text{daf}} = 83,9$ ,  $H^{\text{daf}} = 5,3$ ,  $O^{\text{daf}} = 8,3$ ,  $N^{\text{daf}} = 1,7$ ,  $S^{\text{daf}} = 0,8$ . Для плотности, теплопроводности и теплоемкости частиц

угля использованы следующие значения:  $\rho_s = 1,5 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>,  $\lambda_s = 0,15$  Вт/(м·К),  $c_s = 2,4 \cdot 10^3$  Дж/(кг·К) [76]. Вязкость и теплопроводность окружающей среды (воздуха) вычислялись по формулам:  $\eta = 1,34 \cdot 10^{-6} T_a^{1/2}$  кг/(м·с),  $\lambda_a = 2,11 \cdot 10^{-3} T_a^{1/2}$  Вт/(м·К) [77]. Предполагается, что увеличение пористости частицы происходит за счет роста радиуса микропор [73], т.е. радиус макропор  $a$ , через которые происходит выход летучих наружу, в процессе пиролиза не меняется. Для  $a$  принято значение  $4 \cdot 10^{-7}$  м.

На рис. 4.22 приведено распределение температуры  $T(r, t)$ , давления  $p(r, t)$  и пористости  $\varepsilon(r, t)$  внутри пористой угольной частицы радиуса  $r_0 = 2,5 \cdot 10^{-3}$  м при  $p_a = 0,1$  МПа и  $T_a = 1400$  К. Видно, что прогрев частицы и соответственно процесс пиролиза длятся около минуты. При этом давление внутри частицы возрастает до величины порядка 0,3 МПа и затем падает до  $p_a$ . На рис. 4.23 проводится сравнение результатов расчета по суммарному выходу летучих продуктов пиролиза  $V$  в зависимости от времени процесса с экспериментальными данными [78] для частиц различной крупности при разных температурах окружающей среды. Наблюдается достаточно хорошее согласие результатов расчета и эксперимента.

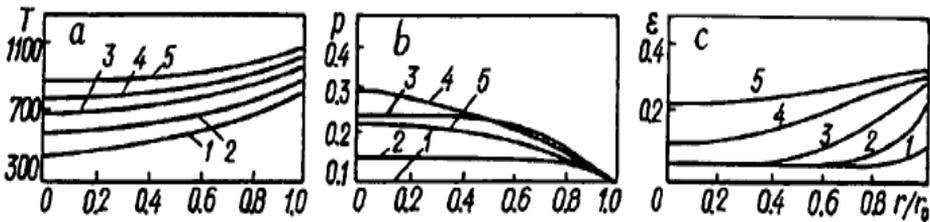


Рис. 4.22. Распределение температуры (а), давления (б) и пористости (с) внутри частицы битуминозного угля радиуса  $r_0 = 2,5 \cdot 10^{-3}$  м. Время процесса:  $t = 10$  (1), 20 (2), 30 (3), 40 (4) и 50 (5) с. Начальная температура частицы  $T_0 = 300$  К, температура и давление окружающей среды:  $T_a = 1400$  К,  $p_a = 0,1$  МПа

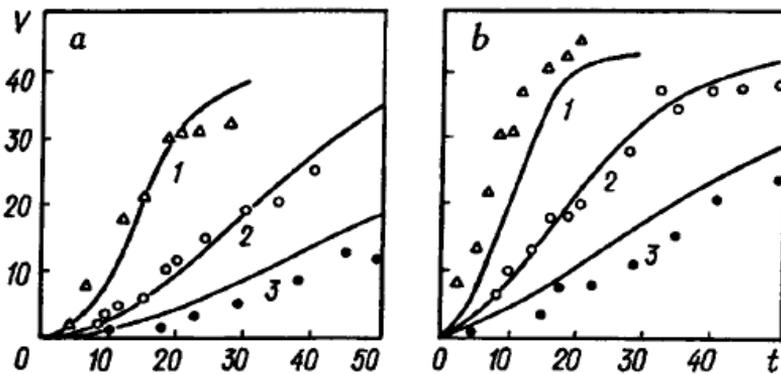


Рис. 4.23. Сравнение расчетных и экспериментальных данных по суммарному выходу летучих в зависимости от времени процесса для битуминозного угля:  $r_0 = 1,5 \cdot 10^{-3}$  м (1); 2,5 (2); 3,5 (3).  $T_0 = 300$  К;  $T_a = 1400$  К (а), 1700 (б)

## 4.6. Модель газификации углеродной частицы

Газификация одиночных частиц при определенных условиях происходит при интенсивном проникновении газовых реагентов через пористую структуру частицы [53, 62, 73], т.е. важными оказываются процессы диффузии и преобразования компонентов внутри частицы. При этом происходит изменение пористой структуры частицы. Описанию теории пористой структуры, а также результатов измерений свойств пористых структур, и в частности, структур коксовых частиц, посвящены, например, работы [79–81]. Кинетика поверхностного реагирования многостадийна и требует для своего описания привлечения теории Ленгмюра-Хиншельвуда, а также представлений об активных центрах, на которых происходят химические реакции. Изучение кинетики поверхностного реагирования при горении и газификации с учетом активных центров проводилось, например, в работах [82–85]. Моделирование процессов газификации, горения и пиролиза частиц при той или иной форме учета различных сторон упомянутых процессов проводилось многими исследователями. Разработанная в [86] математическая модель процесса газификации одиночной углеродной частицы в среде диоксида углерода учитывает пористую структуру частицы, процессы диффузии, кинетику газификации на поверхности пор по модели Ленгмюра-Хиншельвуда, а также реагирование на активных углеродных центрах. Остановимся подробнее на этой модели.

Система уравнений диффузии газовых реагентов в частице при учете их реагирования с углеродом частицы и между газовыми реагентами в упрощенной форме имеет вид:

$$\varepsilon N \partial x_i / \partial t + r^{-2} \partial (r^2 J_i^r) / \partial r = k_i - x_i \sum_j k_j, \quad (4.54)$$

где  $t$  – время,  $r$  – радиус частицы,  $\varepsilon$  – пористость частицы, меняющаяся в процессе выгорания;  $x_i$  – мольная доля газового компонента  $i$ ;  $J_i^r$  – радиальный поток компонента  $i$ , кмоль/(м<sup>2</sup>·с);  $r$  – расстояние от центра частицы, м;  $k_i$  – скорость изменения концентрации  $i$ -го реагента за счет химических реакций, кмоль/(м<sup>3</sup>·с);  $N$  – плотность газа, кмоль/м<sup>3</sup>. Плотность газа предполагается постоянной.

При записи диффузионных уравнений в виде (4.54) использованы представления о бимодальном распределении размеров пор. Крупные макропоры играют роль каналов, по которым газообразные компоненты движутся внутрь частицы; поверхностное реагирование в основном происходит на поверхности микропор. Пористость частицы  $\varepsilon$  определяется прежде всего объемом пор, т.е. объемом макропор; поверхностное реагирование зависит от внутренней поверхности пор, то есть поверхности микропор. Такие предположения высказывались, например, в [85, 87]. Представленная физическая модель позволяет использовать для описания процессов в части-

це модель пористой структуры, называемую моделью «запыленного газа» [73, 79]. Согласно этой модели концентрации, диффузионные потоки компонентов, полный поток и градиенты концентраций и давления, помимо уравнений переноса, связаны между собой сложной системой уравнений, являющейся аналогом системы уравнений Стефана-Максвелла для многокомпонентных газовых смесей (вид упомянутой системы приведен в [73]). Решение системы уравнений диффузии совместно с системой уравнений модели «запыленных газов» представляется весьма сложной задачей. С учетом того, что некоторые постоянные, входящие в систему уравнений, известны недостаточно точно, система уравнений для диффузионных потоков в [86] упрощена. Предполагается, что кнудсеновские коэффициенты диффузии всех компонентов одинаковы, одинаковы также бинарные коэффициенты диффузии для газовой фазы. В результате принято, что диффузионные потоки компонентов выражаются следующим образом:

$$J_i^r = -ND_{eff} \partial x_i / \partial r, \quad D_{eff} = (\varepsilon / \tau)(D_{Kn}^{-1} + D_{AB}^{-1})^{-1}. \quad (4.55)$$

Здесь  $D_{Kn}$  – кнудсеновский коэффициент диффузии,  $D_{AB}$  – бинарный коэффициент диффузии,  $\tau$  – коэффициент, характеризующий извилистость пор. Полный диффузионный поток  $J_r$  при этом равен нулю; равна нулю также та часть полного потока, которая выражается через градиент давления, поскольку давление принято постоянным. Поэтому в уравнениях диффузии (4.54) опущен член  $J^r \partial x_i / \partial r$ . Следующий важный вопрос – это конкретизация правых частей уравнений (4.54). Для этого необходимо записать уравнения химической кинетики. Поэтому далее будет рассматриваться конкретный процесс – газификация углеродных частиц диоксидом углерода.

Согласно современным представлениям процесс газификации углерода диоксидом углерода включает цепочку реакций на поверхности пор. Согласно [85] внутри частицы реализуется цепочка поверхностных реакций на активных центрах, которая имеет вид:



где  $C_f$ ,  $C(O)_L$  и  $C(O)_S$  – соответственно, свободные активные углеродные центры, атом кислорода, соединенный с атомом углерода подвижной ионной связью, и атом кислорода, образующий неподвижную карбонильную связь с атомом углерода. Как отмечалось в [83], реакции (4.58) и (4.59) при

невысоких температурах процесса, которые далее и будут рассматриваться, идут медленно и в таких условиях могут не учитываться. Из опытных данных известно также, что обратная реакция в (4.56) маловероятна. Поэтому далее будем рассматривать только прямую реакцию (4.56) и реакцию (4.57).

Обозначим далее через  $\Phi_L$  и  $\Phi_f$  концентрации комплексов  $C(O)_L$  и свободных активных углеродных центров на поверхности пор  $C_p$  кмоль/м<sup>2</sup>. Введем далее величину  $\Phi_0$  – полную концентрацию активных центров с аналогичной размерностью (исключая при этом из  $\Phi_0$ , в соответствии со сделанными выше предположениями, концентрацию активных центров, занятых комплексами  $C(O)_S$ ), а также мольные доли свободных ( $x_f$ ) и занятых ( $x_L$ ) активных центров, удовлетворяющие условию нормировки:  $x_f + x_L = 1$ . Через  $N_{CO_2}$  и  $N_{CO}$  обозначим концентрации молекул диоксида углерода и оксида углерода, кмоль/м<sup>3</sup>. Тогда скорости изменения концентраций  $CO_2$  и  $CO$  за счет химических реакций будут иметь вид:

$$k_{CO_2} = -k_1\Phi_0(1 - x_L)N_{CO_2}S, \quad (4.60)$$

$$k_{CO} = k_1\Phi_0(1 - x_L)N_{CO_2}S + k_2\Phi_0x_LS, \quad (4.61)$$

где  $S$  – текущая площадь поверхности пор на единицу объема, м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>;  $k_1$ ,  $k_2$  – константы скоростей реакций соответственно, имеющие следующую размерность:  $k_1$  – м/с,  $k_2$  – 1/с. Для мольной доли  $x_L$  необходимо записать дополнительное кинетическое уравнение. В соответствии с (4.56), (4.57) это будет уравнение:

$$dx_L / dt = k_1(1 - x_L)N_{CO_2} - k_2x_L. \quad (4.62)$$

Так как выгорание углерода происходит только за счет реакции (4.57), уравнение кинетики для углеродного материала можно записать в виде:

$$-dN_C / dt = k_2\Phi_0x_LS, \quad (4.63)$$

где  $N_C$  – концентрация углеродного материала, кмоль/м<sup>3</sup>, являющаяся функцией  $r$  и  $t$ .

Для характеристики процесса выгорания частиц часто используют другую величину – полную степень конверсии:  $X_{tot} = (m_0 - m_C)/m_0$ , где  $m_0$  и  $m_C$  – начальная и текущая масса частицы. Кроме того, будем пользоваться понятием локальной степени конверсии  $X$ , которая так же, как и  $N_C$ , зависит от  $r$  и  $t$ . Уравнение для локальной степени конверсии имеет вид:

$$-dX / dt = k_2\Phi_0x_LSM_C / \rho_0, \quad (4.64)$$

где  $\rho_0/M_C = N_{CO}$  – исходное удельное число молей углерода;  $M_C$  – молекулярная масса углерода, кг/кмоль;  $\rho_0$  – начальная плотность углеродной частицы,

кг/м<sup>3</sup>. При этом изменение массы частицы (кг) и полная степень конверсии определяются по формулам:

$$\Delta M(t) = 4\pi\rho_0 \int_0^{R_p} X(r,t)r^2 dr, \quad X_{tot} = \Delta M(t)/M_0. \quad (4.65)$$

В работе [87] описаны, в частности, эксперименты по газификации коксовых частиц размером 30÷60 мкм, для которых диффузионное торможение процессов газификации несущественно. Поэтому результаты из [87], такие, как конверсия, концентрации занятых активных центров, константы скоростей реакций, для крупных частиц имеют локальное значение. Опытные данные по газификации в [87] описываются с помощью уравнения для степени конверсии, которое по упомянутой причине, мы повторим здесь в форме соотношения для локальных величин:

$$dX / dt = akN_{CO_2}^n (1 - X). \quad (4.66)$$

Константа скорости  $k$ , (м<sup>3</sup>/кмоль)<sup>n</sup>·с<sup>-1</sup>, является функцией только температуры и характеризует изучаемую разновидность углеродного материала. Показатель степени  $n$  зависит от давления. Коэффициент  $a$  характеризует изменение поверхности пор в процессе выгорания (равен отношению поверхности пор на единицу массы при некоторой степени конверсии к первоначальной доступной поверхности пор на единицу исходной массы). При этом текущая поверхность пор на единицу массы равна  $S_g = aS_{g0}$ , м<sup>2</sup>/кг, где  $S_{g0}$  начальная поверхность пор. Начальная поверхность пор, отнесенная к начальному объему частицы, равна  $S = \rho_0 S_{g0}$ , м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>, а  $S_g = aS_0/\rho_0$ . Умножая обе части последнего соотношения на текущую плотность частицы  $\rho$ , получим  $S = a(1 - X)S_0$ , так как  $\rho/\rho_0 = 1 - X$ . Произведение  $a(1 - X)$  обычно обозначается коэффициентом  $m_1$ . Таким образом,  $S = m_1 S_0$ . Здесь и далее величины  $\rho$ ,  $m_1$ ,  $a$ ,  $S$  имеют смысл локальных величин. Другая часто используемая форма записи уравнения (4.66) имеет вид:

$$dX / dt = (1 - X)k_g, \quad (4.67)$$

где  $k_g$  – скорость, измеряемая в кг/(кгС·с), кгС – килограмм текущей массы частицы малого радиуса.

Таким образом, получена полная система уравнений (4.54), (4.61) – (4.62), (4.64) для определения величин  $N_{CO}$ ,  $N_{CO_2}$ ,  $x_L$  и  $X$  в зависимости от  $r$  и  $t$  в частице, а также некоторые другие соотношения, которые будут использоваться ниже.

Остановимся на начальных и граничных условиях. Для их конкретизации рассмотрим условия экспериментов [53, 82], в которых, в частности, определялись константы скоростей используемой в модели системы химических реакций. Эксперименты проводились на углеродных частицах ра-

диусом  $R_p = 7,5$  мм. Как показывают опытные данные, размер частицы при не слишком больших временах опыта и невысоких температурах остается практически неизменным. В процессе опыта температура частицы с помощью аппаратуры высокочастотного подогрева поддерживается постоянной во всем объеме. Частица обдувается потоком гелия в течение длительного времени с тем, чтобы очистить ее от всяких включений. Затем вместо He подается поток  $\text{CO}_2$  и измеряется потеря массы частицей из-за ее газификации. По истечении некоторого времени вместо  $\text{CO}_2$  снова включается поток He и проводятся измерения объемов  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$ , выходящих из частицы, в зависимости от времени. По прошествии очень короткого промежутка времени, в течение которого из частицы выходили  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$  (задержка выхода газа определяется только диффузионным сопротивлением), фиксируется только поток  $\text{CO}$ , образующийся в результате идущей с запозданием реакции  $\text{C}(\text{O})_L \rightarrow \text{C}_f + \text{CO}$ . Общее количество вышедшего  $\text{CO}$  определяет собою количество комплексов  $\text{C}(\text{O})_L$ , занимающих активные центры к моменту прекращения подачи  $\text{CO}_2$ . Скорость обдува частицы потоком  $\text{CO}_2$  или He невелика. Расход составляет 1,7 л/мин. Диаметр канала превосходит диаметр частицы в два раза. Обычно при расчете выгорания мелких частиц диаметром 200 мкм, движущихся вместе с потоком, принимают во внимание диффузионные, тепловые и кинетические процессы, происходящие в сферическом слое около частицы, радиус которого равен двум радиусам частицы (см., например, [73]). При этом на границе частицы задаются граничные условия для потоков вещества, тепла, концентраций, и лишь на внешней границе газового слоя задаются граничные условия по концентрациям компонентов, температуре и давлению во внешнем потоке. В нашем случае упомянутый выше слой мал по сравнению с размером частицы, и поэтому на границе частицы задаются концентрации веществ во внешнем потоке.

Итак, сформулированы следующем граничные условия:

$$\left. \begin{aligned} \partial x_i / \partial t \Big|_{r=0} = 0, \quad r \geq R_p : \begin{cases} x_{\text{He}} = 1, & t = 0 \div t_1, \\ x_{\text{CO}_2} = 1, & t = t_1 \div t^*, \\ x_{\text{He}} = 1, & t = t^* \div \infty, \end{cases} \end{aligned} \right\}$$

где  $x_{\text{He}}, x_{\text{CO}_2}$  – мольные доли соответствующих компонентов. В каждом интервале значений  $t$  все остальные концентрации, кроме тех, что равны единице, равны нулю; радиус частицы  $R_p = \text{const}$  при всех  $t$ . Начальные условия:

$$t = 0 : \quad x_{\text{He}}(r) = 1, \quad x_{\text{CO}_2} = x_{\text{CO}} = \Phi_L = 0.$$

Расход  $\text{CO}$  с поверхности частицы в момент времени  $t$  рассчитывается по формуле  $g_{\text{CO}} = 1,978 \cdot 10^{-2} J_{\text{CO}}^{Rp}$  (кг/с), где  $J_{\text{CO}}^{Rp}$  – поток  $\text{CO}$  с поверхности частицы в момент времени  $t$ . Аналогичные граничные условия можно записать для газификации мелких частиц в слое (см., например, описание экспериментов в [83, 88]).

Известен ряд работ, например, [82, 83], в которых содержится информация о кинетике процесса газификации по механизму (4.56), (4.57). Наиболее полные экспериментальные данные содержатся в работах [83, 88], которые и использовались для расчетов. Отметим, что в [83, 88] процесс газификации исследовался на мелких углеродных частицах радиусом в 0,1 мм. Согласно представленным выше результатам, можно выделить величины, зависящие только от температуры и вида материала, и величины, зависящие от температуры, вида материала и степени конверсии. Прямого соответствия констант, полученных в [83, 88] и введенных выше, нет. Поэтому были проведены соответствующие перерасчеты. Константа  $k_2(T)$  была определена по [83] и равна  $k_2 = 6,92 \cdot 10^{12} \exp(-335000/RT) \text{ с}^{-1}$ . Константа  $k_1(T)$  получена по [88] из соотношения  $k_1^H/k_2^H = 1,33 \cdot 10^3 \exp(-48000/RT) \text{ бар}^{-1}$ . В приведенных выражениях энергия активации в показателе экспоненты дана в кДж/кмоль,  $R = 8,31 \text{ кДж/(кмоль}\cdot\text{К)}$ . Индексом Н отмечены величины из [83, 88]. Полученная константа  $k_1^H$  была преобразована к размерности  $\text{м}^3/(\text{кмоль}\cdot\text{с})$ . Поскольку при этом в предэкспоненциальном множителе появился дополнительный множитель  $T$ , окончательную зависимость от  $T$  аппроксимировали экспонентой. В результате имеем:  $k_1 = 4,509 \cdot 10^{17} \exp(-373950/RT) \text{ м}^3/(\text{кмоль}\cdot\text{с})$ . Полное число активных центров при малой степени конверсии по [88] (без учета комплексов  $\text{C}(\text{O})_s$ ) равно  $c^0(T) = 9,36 \cdot 10^{-8} \exp(148000/RT)$ , ммоль/моль. Эта величина была преобразована к виду  $\Phi_0 = 5,195 \cdot 10^{-15} \exp(148000/RT)$ , кмоль/м<sup>2</sup>. При этом использовалось значение  $S_{g_0} = 1500 \text{ м}^2/\text{кг}$  [88]. Предполагалось, что изменение числа активных центров при изменяющихся степенях конверсии пропорционально изменению  $S$ . В дальнейшем используется константа  $k^* = k_1 \Phi_0 = 2,342 \cdot 10^3 \exp(-225950/RT) \text{ м/с}$ .

Для получения зависимости  $m_1 = a(X)(1 - X)$  от степени конверсии  $X$  воспользуемся результатами экспериментов [83], имеющими в рассматриваемой модели смысл локальных величин. Использовались данные по зависимости числа занятых активных центров в процессе газификации углеродной частицы от  $X$  и  $T$  в диапазоне температур 800–950 °С и  $X \leq 0,5$ . Эти зависимости были аппроксимированы в виде:  $\varphi_L(T, X) = \varphi_L^0(T) \varphi_L(X)$ , где  $\varphi_L^0(T)$  – масса занятых активных центров, отнесенная к текущей массе частицы, при  $X = 0$ , полученная путем экстраполяции зависимостей  $\varphi_L(T, X)$  при заданной температуре к  $X = 0$ ;  $\varphi_L(X)$  – коэффициент, описывающий зависимость  $\varphi_L(T, X)$  от  $X$ . Величину  $\varphi_L^0(T)$ , согласно [88], можно также рассчитать при малых  $X$  по известным значениям  $k_1H$ ,  $k_2H$ ,  $c^0$  и давлению  $p$ .

В работах [83, 84], где исследование проводилось с частицами радиусом 0,1 мм, в частности, показано, что скорость конверсии  $k_g$ , отнесенная к концентрации занятых активных центров  $\varphi_L(T, X)$ , является функцией только температуры и не зависит от степени конверсии  $X$ . Сопоставляя формулы

(4.66) и (4.67), можно сказать, что  $k_g = akN_{\text{CO}_2}^n$ . Единственной величиной, зависящей от  $X$  справа, является  $a$ , и потому:

$$a = \varphi_L(X) = (1 + 3.6X - X^2)/(1 - X). \quad (4.68)$$

При этом:

$$S = S_0 a(1 - X) = S_0(1 + 3.6X - X^2). \quad (4.69)$$

Здесь уместно сделать следующее замечание. Поскольку  $k^* \approx 1/S_0$ , а  $S \approx S_0$ , константа скорости  $k_{\text{CO}_2}$  оказывается фактически не зависящей от  $S_0$ . Аналогичным образом независима от  $S_0$  и константа скорости  $k_{\text{CO}}$ . При этом получаемые в расчетах значения  $\Phi_0$ , а также  $\Phi_L$  и  $\Phi_p$ , рассчитываемые на единицу поверхности, при принятом значении внутренней поверхности пор  $S_0 = 1500 \text{ м}^2/\text{кг}$  до некоторой степени можно считать условными, т. е. зависящими от доступности различных участков внутренней поверхности пор для газовых реагентов, а также от точности опытных измерений внутренней поверхности. Этот вопрос детально рассмотрен в [87].

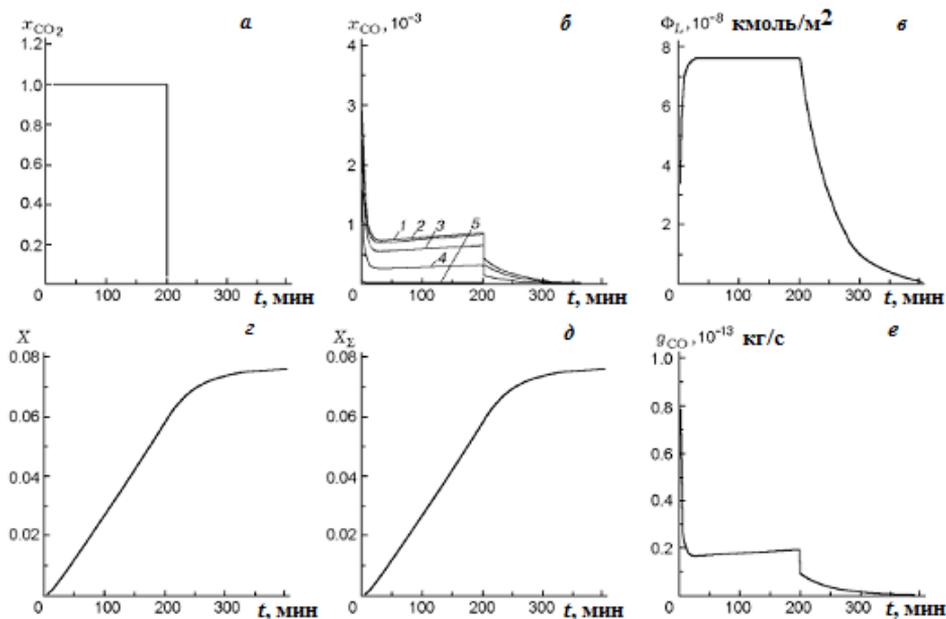
Отметим также следующее. Вид зависимости (4.69) похож на таковые, используемые в [73] и полученные по [81]. Зависимость для  $S$  типа (4.69) свидетельствует об увеличении доступности внутренней поверхности для газовых реагентов по мере увеличения степени конверсии, что может быть связано с раскрытием пор и последующим уменьшением удельной поверхности пор за счет их выгорания. Пористость  $\varepsilon$  зависит от степени конверсии  $X$ . Согласно [89]  $\varepsilon = \varepsilon_0 + (1 - \varepsilon_0)X$ , где  $\varepsilon_0$  – начальная пористость. Коэффициенты диффузии ( $\text{м}^2/\text{с}$ ) определяются по формулам [79, 90]:

$$D_{\text{CO}_2, \text{CO}} = 0.02662 [T^3 (M_{\text{CO}_2} + M_{\text{CO}}) / 2M_{\text{CO}_2} M_{\text{CO}}]^{1/2} / (p \sigma^2 \Omega_{\text{CO}_2, \text{CO}}^*),$$

$$D_{\text{Kn}, \text{CO}_2}^0 = (2/3) r_p [8RT / (M_{\text{CO}_2} \pi \cdot 10^{-3})]^{1/2},$$

где  $M_i$  – молекулярная масса  $i$ -го компонента,  $\text{кг}/\text{кмоль}$ ;  $p$  – давление,  $\text{Па}$ ;  $\sigma = 3,8 \text{ \AA}$ ;  $\Omega_{\text{CO}_2, \text{CO}}^* = 0,76$ ;  $r_p$  – средний радиус пор.

Расчет процесса газификации углеродной частицы по кинетическим параметрам, полученным из работ [83, 88], был выполнен для частиц радиусом  $R_p = 0,1 \text{ мм}$  (первый вариант) и  $7,5 \text{ мм}$  (второй вариант). Частицы радиусом  $0,1 \text{ мм}$  использовались в экспериментах [83, 88], проводимых при постоянной температуре, частицы радиусом  $7,5 \text{ мм}$  использовались в опытах [82]. Поскольку в [82] эксперименты проводились с углеродным материалом, отличным от использованного в [83], для второго варианта расчет дает прогнозные результаты. В [83] реализована газификация в слое частиц, и поэтому расчет для первого варианта можно проводить с описанными выше начальными и граничными условиями. В обоих вариантах длительность подачи  $\text{CO}_2$  составляла величину порядка  $200 \text{ с}$ .



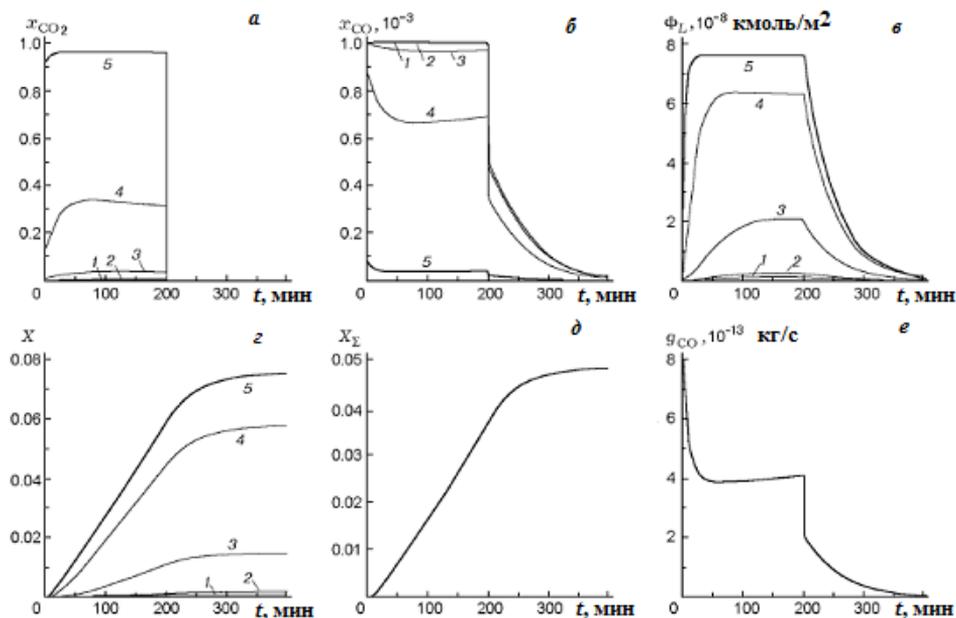
**Рис. 4.24.** Процесс газификации углеродной частицы радиусом  $R_p = 0,1$  мм при температуре  $800$  °С и длительности подачи  $CO_2$  200 мин: 1-5 –  $r/R_p = 0; 0,2; 0,5; 0,8$  и 1,0 соответственно;  $x_i$  – мольные доли;  $\Phi_L$  – удельная концентрация занятых активных центров;  $X, X_{tot}$  – локальная и полная степени конверсии частицы;  $g_{CO}$  – суммарный поток CO с полной поверхности частицы

На рис. 4.24 представлены результаты расчета для первого варианта. Расчет проведен при температуре  $T = 800$  °С. Согласно рис. 4.24з, локальная конверсия одинакова для всех значений внутреннего радиуса  $r < R_p$ . Это говорит о том, что процесс идет в кинетическом режиме и частица равномерно выгорает во всем объеме при постоянном внешнем радиусе. Конверсия продолжается после выключения подачи  $CO_2$  и достигает своего предельного значения по прошествии  $\approx 200$  мин. после выключения. Это является следствием конечной скорости отрыва комплексов  $C(O)_L$  от поверхности пор в соответствии с механизмом (4.57). Полная конверсия  $X_{tot}$ , показанная на рис. 4.24д, совпадает с локальной конверсией (см. рис. 4.24з).

На рис. 2.24е показана зависимость от времени полного потока CO с поверхности частицы. Вначале выход CO резко возрастает, скорость роста определяется диффузионной скоростью проникновения реагента  $CO_2$  внутрь частицы и скоростью реакции (4.56). Затем происходит снижение поверхностной концентрации свободных активных центров из-за конечной скорости процесса (4.57), вследствие чего поток CO существенно

уменьшается до некоторого минимального значения, определяемого условием  $d_{xL}/d_t = 0$ . Далее наблюдается постепенный рост потока CO, что объясняется ростом внутренней поверхности пор в соответствии с выражением (4.69). При этом удельная концентрация занятых активных центров, т. е. удельная концентрация комплексов  $C(O)_L$  практически остается неизменной, что отчетливо прослеживается по рис. 4.24в. Отметим, однако, что концентрация  $C(O)_L$ , выраженная в кмоль/м<sup>2</sup>, т. е. на единицу поверхности, как отмечалось выше, носит, скорее, условный характер, и ее значения могут отличаться от реальных на некоторый постоянный множитель  $q$ . Возвращаясь к рис. 4.24е, можно сказать, что после выключения подачи CO<sub>2</sub> поток CO с поверхности частицы резко падает до некоторого значения, определяемого скоростью реакции (4.47). Скорость падения здесь определяется скоростью диффузионного процесса выхода CO<sub>2</sub> из частицы. Далее наблюдается постепенное уменьшение потока CO, что соответствует конечной скорости реакции (4.57). Такой процесс выхода CO из коксовой частицы после прекращения подачи газифицирующего агента наблюдался также при газификации углеродного материала в [82] и для коксов различных углей в [84]. При этом удельная концентрация комплексов  $C(O)_L$  в частице снижается (см. рис. 4.24в). Полную концентрацию занятых активных центров в частице к моменту прекращения подачи CO<sub>2</sub> можно определить путем расчета площади, ограниченной кривой спада и осью времени. Результаты такого расчета хорошо совпадают с данными экспериментов [83].

Как видно из рис. 4.24а, концентрация CO<sub>2</sub> в частице практически постоянна во всем ее объеме. В соответствии с рис. 4.24б концентрация CO в частице неравномерно распределена по радиусу и мала по сравнению с концентрацией CO<sub>2</sub>. Наибольшего значения она достигает в центре частицы, а минимального, равного нулю, – на внешней границе частицы. Высокое значение концентрации CO при  $r < R_p$  в начальный период времени объясняется значительной эффективной скоростью реакции газификации вследствие высокой концентрации свободных активных центров на поверхности пор, которая затем падает. Одновременно уменьшается концентрация CO. Далее наступает насыщение при условии  $d_{xL}/d_t = 0$  и становится заметным другой процесс – рост поверхности микропор в соответствии с выражением (4.69). Вследствие этого концентрация CO достигает минимума и затем медленно растет вплоть до момента, соответствующего прекращению подачи газифицирующего агента (CO<sub>2</sub>). За счет диффузионных процессов концентрация быстро падает до некоторого значения, определяемого процессом (4.57). Далее при  $r < R_p$  концентрация CO плавно уменьшается.



**Рис. 4.25.** Процесс газификации углеродной частицы радиусом  $R_p = 7,5$  мм при температуре  $800^\circ\text{C}$  и длительности подачи  $\text{CO}_2$  200 мин. Обозначения см. рис. 4.24

Перейдем к анализу результатов расчетов по второму варианту, представленных на рис. 4.25. Из рис. 4.25г следует, что локальная конверсия в частице распределена по радиусу неоднородно: она максимальна на внешней границе частицы и минимальна в центре частицы, т. е. в этом случае существенно диффузионное торможение. Локальная конверсия растет при прекращении подачи  $\text{CO}_2$  и достигает предельного значения по прошествии  $\approx 200$  мин. после прекращения подачи  $\text{CO}_2$ . Полная конверсия ведет себя аналогичным образом (см. рис. 4.25д). Обратим внимание на то, что конверсия на внешней границе практически совпадает (см. рис. 4.24г) с конверсией частицы радиусом 0,1 мм.

График полного выхода  $\text{CO}$  из частицы радиусом  $R_p = 7,5$  мм внешне совпадает с аналогичным графиком для частицы, радиусом  $R_p = 0,1$  м (см. рис. 4.24е и 4.25е). Все характерные участки кривой на рис. 4.25е в основном объясняются так же, как аналогичные участки кривой на рис. 4.24е. Однако имеются и некоторые различия. Например, менее ясно выражен минимум. Это объясняется неодновременным достижением предельных значений концентраций  $C(\text{O})_L$  на различных расстояниях от центра частицы, как это следует из рис. 4.25в. Так же, как и в первом варианте расчетов, наблюдается выход  $\text{CO}$  после прекращения подачи  $\text{CO}_2$ . Существенно отличаются абсолютные значения потоков  $\text{CO}$ , которые на пять порядков превышают эти значения для частиц малого радиуса.

Согласно рис. 4.25а, локальная концентрация  $\text{CO}_2$  в частице распределена неоднородно по радиусу частицы – максимальна на внешней границе и минимальна в центре частицы. Рост локальной концентрации  $\text{CO}_2$  в начальный период времени объясняется процессом постепенного падения концентрации свободных активных центров  $\Phi_f$  из-за запаздывания их восстановления в соответствии с реакцией (4.57). Затем достигается насыщение при условии  $d_{x_i}/d_t = 0$  и становится заметным другой процесс – рост поверхности микропор в соответствии с выражением (4.69). Вследствие этого концентрация  $\text{CO}_2$  достигает максимума и затем медленно спадает. Наиболее заметен (в масштабе рисунка) максимум на кривой, соответствующий  $r = 0,8 R_p$ , в области значений  $t \approx 50$  мин., т. е. как раз в той области, где лежит минимум на кривой полного выхода  $\text{CO}$  из частицы, соответствующего условию  $d_{x_i}/d_t = 0$ .

Локальная концентрация  $\text{CO}$  максимальна в центре частицы и минимальна вблизи ее поверхности (см. рис. 4.25б). Ход локальных кривых для различных  $r$  объясняется причинами, аналогичными высказанным при объяснении хода локальных кривых для  $\text{CO}_2$ . В отличие от локальных кривых для  $\text{CO}_2$  локальные концентрации  $\text{CO}$  после выключения подачи  $\text{CO}_2$  быстро падают за счет диффузионного выхода  $\text{CO}$  лишь до некоторого значения, после которого наблюдается медленный спад, объясняющийся процессом (4.57). При этом при каждом значении  $r$  имеет место соотношение  $x_{\text{CO}} + x_{\text{He}} = 1$ .

## Литература к главе 4

1. **Волков Э.П., Зайчик Л.И., Першуков В.А.** Моделирование горения твердого топлива. М.: Наука, 1994.
2. **Badzioch S. and Hawksley P.** Kinetics of thermal decomposition of pulverized coal particles// Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop. 1970. Vol. 9, No. 4. Pp. 521–30.
3. **Kobayashi H., Howard J.B., and Sarofim A.F.** Coal devolatilization at high temperatures// Proceedings of the Combustion Institute. 1977. Vol. 16, No. 1. Pp. 411–25.
4. **Sprouse K.M. and Schuman M.D.** Predicting lignite devolatilization with the multiple parallel and two-competing reaction models// Combustion and Flame. 1981. Vol. 43, No. 1. Pp. 265–271.
5. **Ma X., Nagaishi H., Yoshida T., Xu G., and Harada M.** Kinetics of rapid coal devolatilization measured using a spot heater apparatus// Fuel Processing Technology. 2004. Vol. 85, No. 1. Pp. 43–49.
6. **Grant D.M., Pugmire R.J., Fletcher T.H., and Kerstein A.R.** Chemical model of coal devolatilization using percolation lattice statistics// Energy and Fuels. 1989. Vol. 3, No. 2. Pp. 175–186.

7. **Jupudi R.S., Zamansky V., and Fletcher T.H.** Prediction of Light Gas Composition in Coal Devolatilization// *Energy and Fuels*. 2009. Vol. 23, No. 6. Pp. 3063–3067.

8. **Niksa S. and Kerstein A.R.** FLASHCHAIN theory for rapid coal devolatilization kinetics. 1. Formulation// *Energy and Fuels*. 1991. Vol. 5, No. 5. Pp. 647–65.

9. **Niksa S.** Predicting the Devolatilization Behavior of any coal from its ultimate analysis// *Combustion and Flame*. 1995. Vol. 100, No. 3. Pp. 384–394.

10. **Solomon P.R., Hamblen D.G., Carangelo R.M., Serio M.A., and Deshpande G.V.** General model of coal devolatilization// *Energy and Fuels*. 1988. Vol. 2, No. 4. Pp. 405–22.

11. **Sommariva S., Maffei T., Migliavacca G., Faravelli T., and Ranzi E.A.** predictive multi-step kinetic model of coal devolatilization// *Fuel*. 2010. Vol. 89, No. 2. Pp. 318–328.

12. **Chen Y. and He R.** Fragmentation and diffusion model for coal pyrolysis// *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2011. Vol. 90, No. 1. Pp. 72–79.

13. **Anthony D.B., Howard J.B., Hottel H.C., and Meissner H.P.** Rapid devolatilization and hydrogasification of bituminous coal// *Fuel*. 1976. Vol. 55, No. 2. Pp. 121–128.

14. **Suuberg E.M., Peters W.A., and Howard J.B.** Product composition and kinetics of lignite pyrolysis// *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1978. Vol. 17, No. 1. Pp. 37–46.

15. **Karabakan A. and Yürüm Y.** Effect of the mineral matrix in the reactions of oil shales// *Fuel*. 1998. Vol. 77, No. 12. Pp. 1303–1309.

16. **Torrente M.C. and Galán M.A.** Kinetics of the thermal decomposition of oil shale from Puertollano (Spain)// *Fuel*. 2001. Vol. 80, No. 3. Pp. 327–334.

17. **Li S. and Yue C.** Study of pyrolysis kinetics of oil shale// *Fuel*. 2003. Vol. 82, No. 3. Pp. 337–342.

18. **Li S. and Yue C.** Study of different kinetic models for oil shale pyrolysis// *Fuel Processing and Technology*. 2004. Vol. 85, No. 1. Pp. 51–61.

19. **Герасимов Г.Я.** Моделирование процесса пиролиза сланцевых частиц// *Инженерно-физический журнал*. 2003. Т. 76, № 6. С. 97–103.

20. **Skala D., Kopsen H., Sokić M., Neumann H.-J., and Jovanović J.** Modelling and simulation of oil shale pyrolysis// *Fuel*. 1989. Vol. 68, No. 2. Pp. 168–173.

21. **Khraisha Y.H.** Kinetics of isothermal pyrolysis of Jordan oil shale// *Energy Conversion and Management*. 1998. Vol. 39, No. 3–4. Pp. 157–165.

22. **Skala D., Kopsen H., Sokić M., Neumann H.-J., and Jovanović J.** Kinetics and modelling of oil shale pyrolysis// *Fuel*. 1990. Vol. 69, No. 4. Pp. 490–496.

23. **Jaber J.O. and Probert S.D.** Pyrolysis and gasification kinetics of Jordanian oil-shales// *Applied Energy*. 1999. Vol. 63, No. 4. Pp. 269–286.

24. **Aboulkas A., El-Harfi K., and El-Bouadili A.** Kinetic and mechanism of Tarfaya (Morocco) oil shale and LDPE mixture pyrolysis// *Journal of Materials Processing Technology*. 2008. Vol. 206, No. 1–3. Pp. 16–24.

25. **Behar F., Kressmann S., Rudkiewicz J.L. and Vandenbroucke M.** Experimental simulation in a confined system and kinetic modeling of kerogen and oil cracking// *Organic Geochemistry*. 1991. Vol. 19, No. 1–3. Pp. 173–189.

26. **Tegelaar E.W. and Noble R.A.** Kinetics of hydrocarbon generation as a function of the molecular structure of kerogen as revealed by pyrolysis-gas chromatography// *Organic Geochemistry*. 1994. Vol. 22, No. 3–5. Pp. 543–574.

27. **Behar F., Vandenbroucke M., Tang Y., Marquis F. and Espitalie J.** Thermal cracking of kerogen in open and closed systems: determination of kinetic parameters and stoichiometric coefficients for oil and gas generation// *Organic Geochemistry*. 1997. Vol. 26, No. 5–6. Pp. 321–339.

28. **Miknis F.P. and Turner T.F.** The bitumen intermediate in isothermal and nonisothermal decomposition of oil shales// *Composition, Geochemistry and Conversion of Oil Shales*/ Ed. by C. Snape. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1995. Pp. 295–311.

29. **Aboulkas A. and El Hafri K.** Study of the kinetics and mechanisms of thermal decomposition of Moroccan Tarfaya oil shale and its kerogen// *Oil Shale*. 2008. Vol. 25, No. 4. Pp. 426–443.

30. **Al-Ayed O.S., Suliman M.R., and Rahman N.A.** Kinetic modeling of liquid generation from oil shale in fixed bed retort// *Applied Energy*. 2010. Vol. 87, No. 7. Pp. 2273–2277.

31. **Li S. and Yue C.** Study of pyrolysis kinetics of oil shale// *Fuel*. 2003. Vol. 82, No. 3. Pp. 337–342.

32. **Solomon P.R., Serio M.A., and Suuberg E.M.** Coal pyrolysis: Experiments, kinetic rates and mechanisms// *Progress in Energy and Combustion Science*. 1992. Vol. 18, No. 2. Pp. 133–220.

33. **Solomon P.R. and Hamblen D.G.** Understanding coal using thermal decomposition and Fourier transform infrared spectroscopy// *Chemistry and Physics of Coal Utilization*. AIP Conf. Proc. No. 70. New York: American Institute of Physics, 1981. Pp. 121–140.

34. **Solomon P.R. and Hamblen D.G.** Finding order in coal pyrolysis kinetics// *Progress in Energy and Combustion Science*. 1983. Vol. 9, No. 4. Pp. 323–361.

35. **Solomon P.R. and Colket M.B.** Evolution of fuel nitrogen in coal devolatilization// *Fuel*. 1978. Vol. 57, No. 12. Pp. 749–755.

36. **Solomon P.R. and Hamblen D.G.** Pyrolysis// *Chemistry of Coal Conversion*/ Ed. by R. H. Schlosberg. New York: Plenum Press, 1985. Pp. 121–251.

37. **Volkov E., Gerasimov G., Ter-Oganesian G., and Samuilov E.** Investigation of flash pyrolysis of kukersite oil shale// *Oil Shale*. 2010. Vol. 27, No. 4. Pp. 1–16.

38. *Препаративная жидкостная хроматография*/ Под ред. Б. Бидлингмейера. М: Мир, 1990.

39. **Behar F., Vandenbroucke M., Tang Y., Marquis F. and Espitalie J.** Thermal cracking of kerogen in open and closed systems: determination of ki-

netic parameters and stoichiometric coefficients for oil and gas generation// *Organic Geochemistry*. 1997. Vol. 26, No. 5–6. Pp. 321–339.

40. **Zou R., Lou Q., Mo S. and Feng S.** Study on a kinetic model of atmospheric gas oil pyrolysis and coke deposition// *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 1993. Vol. 32, No. 5. Pp. 843 – 847.

41. **Kavianian H.R., Yesavage V.F., Dickson P.R. and Peters R.W.** Kinetic simulation model for steam pyrolysis of shale oil feedstock// *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 1990. Vol. 29, No. 4. Pp. 527 – 534.

42. **Chen Y. and He R.** Fragmentation and diffusion model for coal pyrolysis// *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2011. Vol. 90, No. 1. Pp. 72–79.

43. **Solomon P.R., Fletcher T.H., and Pugmire R.J.** Progress in coal pyrolysis// *Fuel*. 1993. Vol. 72, No. 5. Pp. 587–597.

44. **Suuberg E.M.** Mass transfer effects in pyrolysis of coals: a review of experimental evidence and models// *Chemistry of Coal Conversion/* Ed. by R.H. Schlosberg. New York: Plenum Press, 1985. Pp. 67–119.

45. **Solomon P.R., Hamblen D.G., Carangelo R.M., Serio M.A., and Deshpande G.V.** General model of coal devolatilization// *Energy and Fuels*. 1988. Vol. 2, No. 4. Pp. 405–422.

46. **Solomon P.R., Serio M.A., Deshpande G.V., Kroo E.** Cross-linking reactions during coal conversion// *Energy and Fuels*. 1990. Vol. 4, No. 1. Pp. 42–54.

47. **Serio M.A., Hamblen D.G., Markham J.R., and Solomon P.R.** Kinetics of volatile product evolution in coal pyrolysis: experiment and theory// *Energy and Fuels*. 1987. Vol. 1, No. 2. Pp. 138–152.

48. **Cao L. and He R.** Gas Diffusion in Fractal Porous Media// *Combustion Science and Technology*. 2010. Vol. 182, No. 7. Pp. 822–841.

49. **Jackson R.** *Transport in Porous Catalyst*. New York: Elsevier, 1977.

50. **Wang X., He R., and Chen Y.** Evolution of porous fractal properties during coal devolatilization// *Fuel*. 2008. Vol. 87, No. 6. Pp. 878–884.

51. **Jost W.** *Diffusion in Solids, Liquids, Gases*. New York: Academic Press, 1960.

52. **Хитрин Л.Н.** *Физика горения и взрыва*. М.: Изд-во МГУ, 1957.

53. **Головина Е.С.** *Высокотемпературное горение и газификация углерода*. М.: Энергоатомиздат, 1983.

54. **Smoot L.D. and Smith P.J.** *Coal Combustion and Gasification*. New York: Plenum Press, 1985.

55. **Померанцев В.В., Арефьев К.М., Ахмедов Д.Б. и др.** *Основы практической теории горения*. М.: Энергоатомиздат, 1986.

56. **Vascellari M., Arora R., and Hasse C.** Simulation of entrained flow gasification with advanced coal conversion submodels. Part 2: Char conversion// *Fuel*. 2014. Vol. 118. Pp. 369–384.

57. **Chen C., Horio M., and Kojima T.** Numerical simulation of entrained flow coal gasifiers. Part II: effects of operating conditions on gasifier performance// *Chemical Engineering Science*. 2000. Vol. 55, No. 18. Pp. 3875–3883.

58. **Vicente W., Ochoa S., Aguilón J., and Barrios E.** An Eulerian model for the simulation of an entrained flow coal gasifier// Applied Thermal Engineering. 2003. Vol. 23, No.15. Pp. 1993–2008.

59. **Slezak A., Kuhlman J.M., Shadle L.J., Spenik J., and Shi S.** CFD simulation of entrained-flow coal gasification: Coal particle density/size fraction effects// Powder Technology. 2010. Vol. 203, No. 1. Pp. 98–108.

60. **Ma J. and Zitney S.E.** Computational fluid dynamic modeling of entrained-flow gasifiers with improved physical and chemical submodels// Energy and Fuels. 2012. Vol. 26, No. 12. Pp. 7195–7219.

61. **Irfan M.F., Usman M.R., and Kusakabe K.** Coal gasification in CO<sub>2</sub> atmosphere and its kinetics since 1948: A brief review// Energy. 2011. Vol. 36, No. 1. Pp. 12–40.

62. **Виленский Т.В., Хзмалян Д.М.** Динамика горения пылевидного топлива. М.: Энергия, 1978.

63. **Хаустович Г.П., Козлова С.Г.** Обзор характеристик реакций C + O<sub>2</sub>, C + CO<sub>2</sub> и C + H<sub>2</sub>O применительно к углям Советского Союза// Отчет ЭНИИ № 49. М.: ЭНИИ, 1987.

64. **Chen C., Wang J., Liu W.** et al. Effect of pyrolysis conditions on the char gasification with mixtures of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O// Proceedings of the Combustion Institute. 2013. Vol. 34, No. 2. Pp. 2453–2460.

65. **Umemoto S., Kajitani S., and Hara S.** Modeling of coal char gasification in coexistence of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O considering sharing of active sites// Fuel. 2013. Vol. 103, No. 1. Pp. 14–21.

66. **Розовский А.Я.** Гетерогенные химические реакции. Кинетика и макрокинетика. М.: Наука, 1980.

67. **Gavalas G.R.** A random capillary model with application to char gasification at chemically controlled rates// AIChE Journal. 1980. Vol. 26, No. 4. Pp. 577–585.

68. **Devanathan N. and Saxena S.C.** Transport model for devolatilization of large nonplastic coal particles: the effect of secondary reactions// Ind. Eng. Chem. Res. 1987. Vol. 26, No. 3. Pp. 539–548.

69. **Higuera F.J.** Numerical simulation of the devolatilization of a moving coal particle// Combustion and Flame. 2009. Vol. 156, No. 5. Pp. 1023–1034.

70. **Chern J.-S. and Hayhurst A.N.** A simple theoretical analysis of the pyrolysis of an isothermal particle of coal// Combustion and Flame. 2010. Vol. 157, No. 5. Pp. 925–933.

71. **Герасимов Г.Я.** Моделирование процесса пиролиза угольных частиц// Инженерно-физический журнал. 1999. Т. 72, № 2. С. 253–259.

72. **Saxena S.C.** Devolatilization and combustion characteristics of coal particles// Progress in Energy and Combustion Science. 1990. Vol. 16, No. 1. Pp. 55–94.

73. **Morell J.I., Amundson N.R., and Park S.-K.** Dynamics of a single particle during char gasification// Chemical Engineering Science. 1990. Vol. 45, No. 2. Pp. 387–401.

74. **Кутателадзе С.С.** Основы теории теплообмена. М.: Атомиздат, 1979.
75. **Agarwal P.K., Agnew J.B., Ravindran N., and Weimann R.** Distributed kinetic parameters for the evolution of gaseous species in the pyrolysis of coal// *Fuel*. 1987. Vol.66, No. 8. Pp. 1097–1106.
76. **Агроскин А.А.** Физика угля. М.: Недра, 1965.
77. **Варгафтик Н.Б.** Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972.
78. **Fu W., Zhang Y., Han H., and Duan Y.** A study on devolatilization of large coal particles// *Combustion and Flame* 1987. Vol. 70, No. 3. Pp. 253–266.
79. **Мейсон Э., Малинаускас А.** Перенос в пористых средах: модель запыленного газа. М.: Мир, 1986.
80. **Jones J.M., Pourkashanian M., Rena C.D., and Williams A.** Modelling the relationship of coal structure to char porosity// *Fuel*. 1999. Vol. 78, No. 14. Pp. 1737–1744.
81. **Zygorakis K. and Ballal G.** Evolution of pore surface area during non-catalytic gas – solid reactions. Experimental results and model validation// *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 1987. Vol. 26, No. 9. Pp. 1787–1796.
82. **Головина Е.С., Климов А.А.** Об истинной кинетической константе гетерогенной газификации  $C + CO_2$ // *Физика горения и взрыва*. 1999. Т. 35, № 4. С. 48–51.
83. **Fritz O.W. and Hüttinger K.J.** Active sites and intrinsic rates of carbon-gas reactions—a definite confirmation with the carbon-carbon dioxide reaction// *Carbon*. 1993. Vol. 31, No. 6. Pp. 923–930.
84. **Lizzio A.A., Jiang H., and Radovic L.R.** On the kinetics of carbon (Char) gasification: Reconciling models with experiments// *Carbon*. 1990. Vol. 28, No. 1. Pp. 7–19.
85. **Laurendeau N.M.** Heterogeneous kinetics of coal char gasification and combustion// *Progress in Energy and Combustion Science*. 1978. Vol. 4, No. 4. Pp. 221–270.
86. **Самуйлов Е.В., Фаминская М.В., Головина Е.С.** Модель и расчет процесса газификации одиночной углеродной частицы// *Физика горения и взрыва*. 2004. Т. 40, № 1. С. 86–94.
87. **Dutta S., Wen C.J., and Belt R.J.** Reactivity of coal and char in carbon dioxide atmosphere// *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*. 1977. Vol. 16, No. 1. Pp. 20–30.
88. **Hüttinger K.J. and Fritz O.W.** The carbon-carbon dioxide reaction: An extended treatment of the active-site concept// *Carbon*. 1991. Vol. 29, No. 8. Pp. 1113–1118.
89. **Hashimoto K. and Silveston P.L.** Gasification: Part 1. Isothermal, kinetic control model for solid with a pore size distribution// *AIChE Journal*. 1973. Vol. 19, No. 1. Pp. 259–267.
90. **Гиршфельдер Дж., Кертис Ч., Берд Р.** Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Изд-во иностр. лит., 1961.

## Глава пятая

# ГИДРОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ СРЕДЫ

Гидродинамическая модель среды представляет собой математическое описание тепло- и массопереноса между различными фазами химически реагирующей системы внутри реактора определенного типа, в котором реализуется тот или иной способ проведения технологического процесса. При этом учитываются конструктивные особенности и характер течения в реальной установке, а также физико-химические свойства среды и кинетические характеристики протекающих в установке процессов. Гидродинамическая модель среды включает в себя в качестве одной из основных составляющих кинетическую модель исследуемого энерготехнологического процесса, с той или иной степенью детализации описывающую протекающие в системе гомогенные и гетерогенные химические реакции.

Наиболее ранние математические модели использовали при расчете энерготехнологических установок, как правило, полуэмпирические методы, основанные на балансовых соотношениях для массовых и тепловых потоков [1]. Существенным недостатком такого подхода к моделированию процесса термической переработки твердого топлива является его применимость для ограниченного класса течений и конструкций, в рамках которых получены основные эмпирические зависимости, положенные в основу расчетных методик. По мере совершенствования технологий стало очевидным, что протекание сложных физико-химических процессов, определяющих эффективность термической переработки твердого топлива в энерготехнологических установках, в существенной степени обусловлено гидродинамическими особенностями формирующихся течений. Поэтому были разработаны более совершенные методы математического моделирования течений в аппаратах с кипящими, циркулирующими и аэрофонтанными слоями, которые учитывают турбулентный характер течения и взаимодействие несущего газового потока с высококонцентрированной дисперсной фазой [2]. Современные методы моделирования газодисперсных течений достаточно подробно изложены в монографии [3].

В настоящей главе рассматриваются наиболее распространенные на практике способы термической переработки твердого топлива в энерготехнологических установках: движущийся слой, кипящий слой, спутный поток и турбулентное течение газодисперсной среды. Представленные теоретические модели с различной степенью точности и детализации описывают пиролиз и газификацию твердого топлива в реальных гидродинамических потоках. Наличие большого количества подробных экспериментальных данных позволяет всесторонне апробировать разработанные математические модели.

## 5.1. Движущийся слой

Технологические установки на основе движущегося (фиксированного) слоя обладают высокой тепловой эффективностью процесса и высокой степенью конверсии углерода [4]. Этот способ переработки твердого топлива хорошо работает как при атмосферном, так и при повышенных давлениях [5]. К основным недостаткам установок данного типа следует отнести невозможность их использования для переработки спекающихся углей и углей

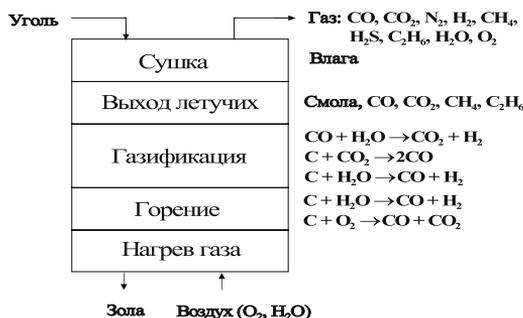
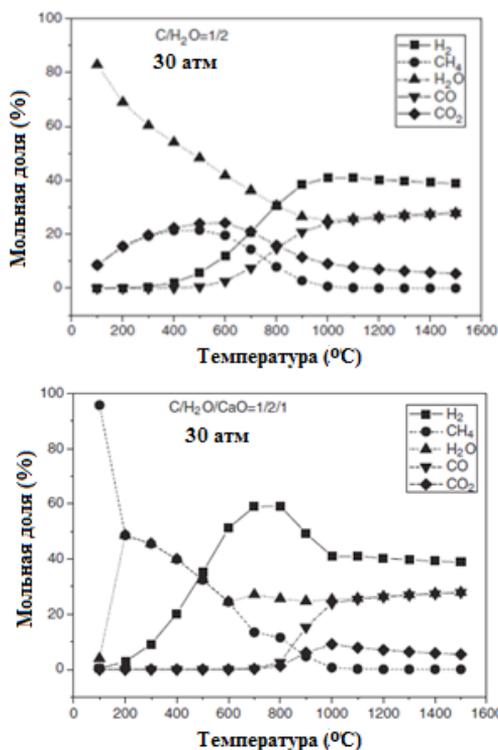


Рис. 5.1. Схема газификации твердого топлива в реакторе с движущимся слоем



с малым механическим сопротивлением коксового остатка. Кроме того, наиболее широко используемые реакторы работают в режиме твердого золоудаления, т.е. максимальная температура внутри реактора не должна превышать температуру размягчения золы.

Общая схема газификатора твердого топлива, работающего по принципу движущегося слоя, приведена на рис. 5.1 [1]. Загрузка топлива ведется в верхней части реактора, откуда под действием тяжести оно движется вниз. Газифицирующие агенты – пар и воздух (или кислород) – подаются снизу и по мере продвижения вверх вдоль оси реактора вступают во взаимодействие с твердой фазой. Зола удаляется снизу с помощью вращающейся решетки, которая также действует как распределитель газа.

При моделировании реакторов с движущимся слоем обычно используется как термодинамический, так и кинетический подход к описанию

Рис. 5.2. Равновесный состав продуктов газификации для систем  $\text{C}/\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{C}/\text{H}_2\text{O}/\text{CaO}$

протекающих в среде процессов. Оба подхода дают примерно одинаковый состав получающегося синтез-газа. Термодинамические модели (см., например, [6]) более просты и требуют меньше исходной информации. Пример применения методов термодинамики для описания процесса газификации угля и определения состава получающегося синтез-газа приведен в [7], где рассчитан равновесный состав продуктов газификации для систем  $C/H_2O$  и  $C/H_2O/CaO$ . На рис. 5.2 приведена зависимость мольных концентраций основных газовых компонентов рассмотренных систем в зависимости от температуры процесса при давлении во внешней среде  $p = 30$  атм. Из рисунка видно, что в системе  $C/H_2O/CaO$  локальный максимум фракции  $H_2$  составляет примерно 59% (81% при пересчете на сухую массу) при температуре  $T = 800$  °С. Этот максимум соответствует процессу абсорбции  $CO_2$  на частицах  $CaO$ , который смещает равновесие в реакции сдвига водяного газа  $CO + H_2O = CO_2 + H_2$  в правую сторону, увеличивая концентрацию  $H_2$  в газовой смеси. Поэтому концентрация  $H_2$  в продуктах газификации для системы  $C/H_2O$  при  $T \leq 1000$  °С много меньше, чем соответствующая величина для системы  $C/H_2O/CaO$ . При более высоких температурах состав продуктов газификации для обеих систем примерно одинаков, что объясняется высвобождением  $CO_2$  из  $CaCO_3$ . Проведенный термодинамический анализ показывает, что содержание  $H_2$  в продуктах газификации может быть значительно увеличено при добавлении в систему акцептора  $CO_2$ .

Несмотря на значительный прогресс в описании процессов, протекающих в реакторе с движущимся слоем, термодинамический подход не в состоянии смоделировать динамику поведения химически реагирующей системы. В реальных условиях кинетические особенности процесса играют определяющую роль [8]. В частности, к основным рабочим параметрам процесса газификации твердого топлива в реакторе с движущимся слоем относятся продольные профили температур газовой и твердой фаз, особенно уровень максимальных температур и место их локализации в реакторе, так как эта величина не должна превышать точку размягчения золы. С другой стороны, реактор должен работать при максимально возможных температурах, дающих наибольшую скорость конверсии топлива.

В упрощенных моделях реакторов с движущимся слоем обычно используются следующие допущения [1]:

- как газ, так и твердая фаза рассматриваются в режиме идеального вытеснения, что сводит задачу описания движения газа и твердого топлива в реакторе к одномерной;
- кинетика выхода летучих продуктов при термической деструкции органической массы твердого топлива часто не рассматривается, хотя принимается во внимание распределение летучих по компонентам;
- газофазные реакции обычно считаются завершенными в том смысле, что либо заданы только продукты данной реакции, либо концентрации реагентов и продуктов реакции связаны условиями равновесия;

- турбулентными эффектами и их влиянием на протекание процесса пренебрегается.

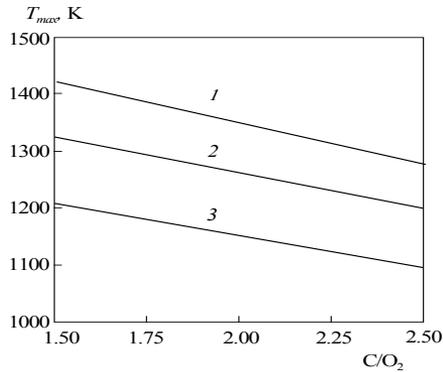
Моделирование процессов в реакторах с движущимся слоем осложняется возможностью образования наслоений, скапливающихся вокруг больших, медленно движущихся частиц; диффузией и химическими процессами внутри частиц; необходимостью рассмотрения движения газа в пористой среде с изменяющимися размерами и формой частиц среды; изменением температурного уровня и ведущего процесса при газификации коксового остатка [9]. Поэтому более сложные модели реакторов с движущимся слоем (см., например, [10–14]) могут включать в рассмотрение следующие элементы:

- движение газового потока в пористой среде с изменяющимся давлением и скоростью потока;
- сушка угля, нагрев и термическая деструкция органической массы с выходом летучих (смолы и легких газовых компонентов);
- гетерогенные реакции коксового остатка с  $O_2$ ,  $CO_2$  и  $H_2O$  с учетом внутренней и внешней диффузии, поверхностного реагирования и наслоения золы;
- массовые балансы для различных компонентов ( $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $O_2$ ,  $N_2$  и т.д.) с учетом некоторых особенностей отдельных стадий газофазных реакций (равновесие или завершенность);
- тепловые балансы для газа и твердых частиц, включая потери в стенках, проводимость в пористой среде, конвективный и радиационный теплообмен;
- образование вредных веществ, в частности, оксидов азота;
- плавление золы и эффекты шлакования в высокотемпературных газификаторах.

Типичная одномерная модель газификатора с движущимся слоем приведена в [15]. Модель рассматривает адиабатический реактор, работающий в стационарном режиме при атмосферном давлении. Так как часть тепла системы, генерируемого в зоне горения, переносится газифицирующим агентом в зону газификации, для эффективного проведения эндотермических реакций твердого углерода с  $CO_2$  и  $H_2O$  приняты различные температуры для твердой и газовой фаз. Для описания процессов тепло- и массопереноса используется модель реактора идеального вытеснения. Гетерогенное реагирование угольных частиц с компонентами газовой фазы описывается с помощью модели сжимающейся частицы с учетом внешней и внутренней диффузии реагентов. Учитывается конвективный теплообмен между газом и твердой фазой, а также радиационный теплообмен между слоями твердой фазы в вертикальном направлении.

В модели рассмотрены три схемы химических реакций, протекающих в зонах горения и газификации. В схеме 1 оксид углерода  $CO$ , образующийся при взаимодействии углерода топлива с  $O_2$ , сгорает до  $CO_2$  внутри частицы. В схеме 2 считается, что окисление  $CO$  происходит в газовой фазе с конеч-

ной скоростью. Схема 3 отличается от схемы 2 тем, что СО мгновенно сгорает в газовой фазе. Результаты расчетов показывают сильную зависимость уровня максимальных температур твердой фазы от выбора кинетической схемы химических реакций. На рис. 5.3 показано изменение максимальной температуры твердой фазы  $T_{max}$  при варьировании мольного отношения  $C/O_2$ , полученное для различных схем реакций. Видно, что наибольший уровень температур достигается для первой схемы, в которой все количество образующегося СО сгорает внутри частицы, увеличивая тем самым прогев частицы. Так как целью моделирования в данном случае является оценка максимально возможных температур твердой фазы в зоне горения, данная схема реакций использовалась для расчета других характеристик реактора.



**Рис. 5.3.** Зависимость максимальной температуры твердой фазы от мольного отношения  $C/O_2$  и схемы химических реакций

На рис. 5.4 показано изменение состава газовой фазы по высоте реактора, полученное с использованием первой схемы химических реакций. Исходные данные для расчета приведены в табл. 5.1. Как видно из рисунка, в нижней зоне газификатора на высоте  $h = 0,15-0,30$  м от распределительной решетки (зона охлаждения золы и нагрева газифицирующего агента) химические реакции практически не идут и состав газа не меняется. Далее следует зона горения, в которой скорости реакций имеют наибольшую величину. Эта зона характеризуется максимальным наклоном кривых концентраций  $O_2$  и  $CO_2$ . В третьей зоне — зоне газификации — кислород практически отсутствует, концентрации  $H_2O$  и  $CO_2$  уменьшаются, а концентрации  $CO$  и  $H_2$  растут.

Одним из наиболее важных факторов при рассмотрении реактора с движущимся слоем является теплообмен, который так же, как и химические реакции, оказывает сильное влияние на уровень максимальных температур твердой фазы. Основной составляющей теплообмена между слоями твердой фазы в вертикальном направлении является радиационный теплообмен, который дает для изменения теплового потока  $Q$  зависимость:  $Q = \sigma (2/e - 1)^{-1}(T_1^4 - T_2^4)$ , где  $\sigma$  — постоянная Стефана-Больцмана,  $e$  — сте-

пень черноты угольных частиц,  $T_1$  и  $T_2$  – температура твердой фазы в двух последовательных сечениях реактора. На рис. 5.5 показано влияние параметра  $e$  на уровень максимальных температур твердой фазы. Видно, что с уменьшением этого параметра величина  $T_{max}$  быстро растет. При  $e = 0$ , когда радиационный теплообмен вообще не учитывается, расчеты дают аномально высокое значение  $T_{max}$ .

Табл. 5.1. Параметры модели реактора-газификатора [15]

|  |             |
|--|-------------|
| Мольное отношение $C/O_2$                | 2           |
| Мольное отношение $H_2O/O_2$             | 1.5         |
| Температура золы на выходе               | 373 К       |
| Диаметр частиц                           | 2 см        |
| Диаметр реактора                         | 2 м         |
| Массовый поток угля                      | 1000 кг/час |
| Степень черноты угольных частиц          | 0.9         |
| <i>Состав угля:</i>                      |             |
| влага                                    | 16.8%       |
| зола                                     | 21.8%       |
| фиксированный углерод                    | 35.7%       |
| летучие                                  | 25.7%       |
| <i>Распределение продуктов пиролиза:</i> |             |
| кокс                                     | 67.1%       |
| газ                                      | 12.0%       |
| смола + $H_2O$                           | 20.9%       |

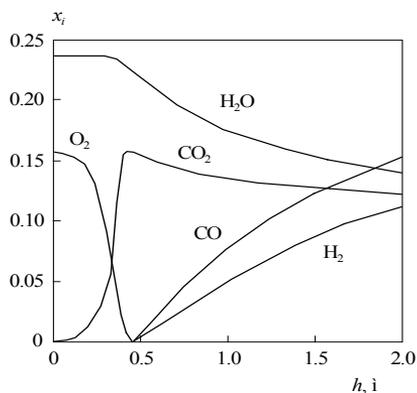


Рис. 5.4. Профили концентраций газовых компонентов (мольные доли  $x_i$ ) по высоте реактора-газификатора с движущимся слоем. Параметры модели приведены в таблице 5.1

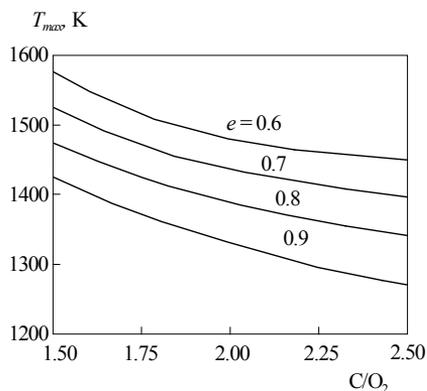


Рис. 5.5. Зависимость максимальной температуры твердой фазы от мольного отношения  $C/O_2$  и степени черноты угольных частиц

В модели газификации твердого топлива в реакторе с движущимся слоем [16] используется естественное деление объема реактора по высоте на две зоны с соответствующим уровнем температур: окисление и газификация топлива происходят в зоне с относительно высокой температурой по сравнению с более холодной зоной выхода летучих продуктов пиролиза топлива. Более высокая температура в первой зоне способствует установлению полного равновесия между компонентами в газовой фазе. Более низкая температура и короткое время пребывания газа в зоне выхода летучих ведут к частичному равновесию. Модель включает подробное описание процесса пиролиза с использованием модели функциональных групп [17], конкретизацию геометрических и рабочих параметров реактора, учет теплопереноса, тепловых потерь, свойств угля, степени конверсии топлива и рециркуляцию фракции смолы. Результаты расчета состава синтез-газа с использованием рассматриваемой модели хорошо согласуются с экспериментальными данными по газификации 13 углей различных типов для двух реакторах промышленного масштаба.

Более сложная математическая модель реактора-газификатора твердого топлива с движущимся слоем разработана в недавней работе [18], где процессы тепло- и массопереноса и химическая кинетика рассмотрены как на уровне отдельной частицы топлива, так и в масштабах всей установки. Для описания процесса термического разложения органической массы топлива использована кинетическая модель [19], в которой угли различных степеней метаморфизма представлены в виде линейной комбинации трех небольших структурных элементов, характерных для лигнитов, битуминозных углей и углей с большим содержанием водорода. Кинетика процесса описывается набором квази-глобальных химических реакций. Газификация и горение коксового остатка представлены тремя гетерогенными химическими реакциями, кинетические параметры которых приведены в таблице 5.2. Вышедшие в газовую фазу летучие участвуют далее в реакциях разложения или горения. Соответствующая кинетическая схема процесса взята из [20].

**Табл. 5.2.** Реакции газификации и горения в модели реактора-газификатора [18]. Единицы измерения: кмоль, м<sup>3</sup>, К, ккал, с.

| Реакция   | Константа скорости   |
|---|--|
| $\text{CHAR} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$                    | $5,7 \cdot 10^9 \exp(-38200/RT)[\text{O}_2]^{0,78}$        |
| $\text{CHAR} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}$                     | $5,7 \cdot 10^{11} \exp(-55000/RT)[\text{O}_2]^{0,78}$     |
| $\text{CHAR} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$ | $7,9 \cdot 10^9 \exp(-52000/RT)[\text{H}_2\text{O}]^{0,7}$ |

Модель состоит из двух подмоделей. Первая подмодель описывает процессы на уровне отдельной частицы угля. Точность описания зависит от степени дискретизации частицы, т.е. количества концентрических слоев  $N$ , на которые разбивается объем частицы. Для каждого слоя записываются ба-

лансовые уравнения по обмену массой и энергией с учетом законов Фика и Дарси. Вторая подмодель описывает процессы в общем объеме реактора, который делится на несколько горизонтальных слоев. Каждый слой представляет собой реактор идеального перемешивания, который обменивается массой и теплом с другими слоями. Для каждого из них также записываются уравнения баланса массы и энергии. Задание соответствующих граничных условий на поверхности частиц и выбор подходящих коэффициентов тепло- и массопереноса позволяют вычислить тепловые и массовые потоки между частицами и окружающей средой. Следует отметить сложность полученной системы уравнений, которая включает более 2000 дифференциальных и нелинейных алгебраических уравнений, число которых определяется количеством газовых и твердых компонентов, а также степенью дискретизации реактора и частицы топлива.

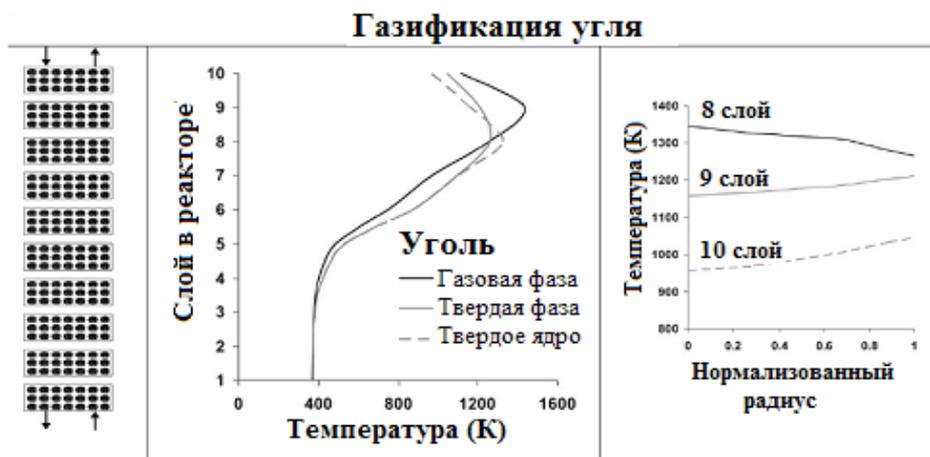


Рис. 5.6. Рассчитанные профили температур при газификации угля в реакторе с движущимся слоем [18]

Результаты расчета газификации угля с помощью рассмотренной модели приведены на рис. 5.6. Показаны вычисленные значения температуры газовой и твердой фаз в различных слоях реактора-газификатора с движущимся слоем. Частицы топлива размером 3 см газифицируются в воздушной среде с коэффициентом избытка окислителя 0,24–0,40 и массовым содержанием водяного пара по отношению к топливу 0,30. Типичное время пребывания газа в зоне реакции порядка нескольких секунд, твердые частицы газифицируются в течение нескольких часов. Типичный мольный состав образующихся газов: 11–15%  $H_2$ , 13–17%  $CO$ , 10–12%  $CO_2$ , 15–20%  $H_2O$  и 1–3%  $CH_4$  и других углеводородов. В зависимости от содержания золы в топливе уменьшение объема слоя несколько больше 50%.

Двумерная модель реактора-газификатора, разработанная в [21], учитывает процессы тепло- и массопереноса между твердой и газовой фазами,

радиальную теплопроводность в объеме реактора, ответственную за тепловые потери в стенках реактора, а также теплопроводность вдоль оси реактора, которая ответственна за профиль температуры твердой фазы в зоне горения и газификации и степень превращения коксового остатка. Модель рассматривает такие составляющие процесса, как сушка и пиролиз угля, происходящие в верхней части реактора, в то время как в нижней части реактора доминируют реакции горения и газификации угольных частиц при их взаимодействии с воздухом. Модель структурирована на два уровня: уровень, моделирующий поведение отдельной частицы, и уровень реактора в целом. На уровне частицы учитываются большие температурные градиенты, вызванные нагревом частицы при ее взаимодействии с внешним газовым потоком, и кинетика термической деструкции органической массы угля. Результаты численного моделирования сравниваются с имеющимися экспериментальными данными по выходу фиксированного углерода и компонентному составу образующегося синтез-газа.

## 5.2. Кипящий слой

Реактор кипящего (псевдооживленного) слоя является одним из основных типов реакторов, применяемых в промышленности и энергетике для проведения гетерогенной реакции газ–твердые частицы. Высокотемпературное преобразование твердого топлива (сжигание или газификация) в кипящем слое обычно осуществляется с помощью непрерывной подачи частиц топлива в слой инертного материала, псевдооживаемого воздухом или кислородом. Температура слоя регулируется передачей теплоты сжигания погруженным в слой теплообменникам, охлаждаемым водой, паром или воздухом [22].

Наиболее важные преимущества кипящего слоя связаны с тем, что составляющие его частицы находятся в непрерывном движении и хорошо перемешиваются. В результате области с высокими или низкими температурами быстро размываются, и слой по существу работает в изотермическом режиме. Результатом движения частиц являются высокие коэффициенты теплоотдачи от слоя к поверхностям нагрева, что увеличивает эффективность работы теплообменников, погруженных в кипящий слой. Добавление в слой частиц известняка или доломита позволяет превратить выделяющиеся при горении или газификации угля газообразные  $\text{SO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$  в твердые сульфаты и сульфиты кальция. Это позволяет решить экологические проблемы при переработке углей с высоким содержанием серы. Проведение процесса газификации угля в кипящем слое под давлением дает дополнительные преимущества, связанные со снижением габаритов оборудования и его стоимости, а также термодинамически более выгодным образованием метана из углерода и водорода [23].

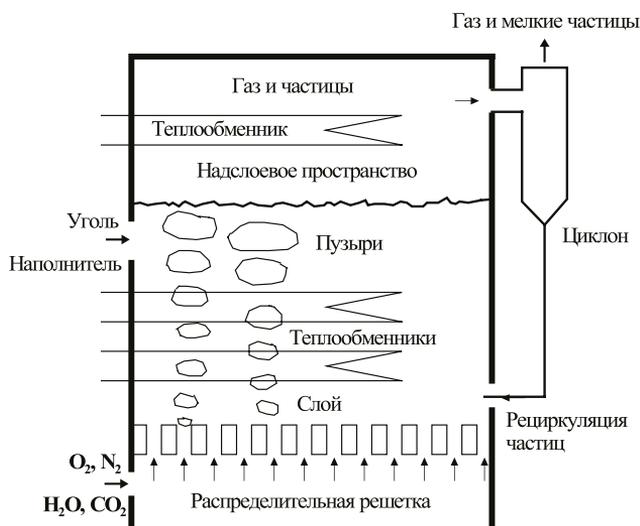


Рис. 5.7. Схема реактора-газификатора с кипящим слоем

Схема реактора с кипящим слоем приведена на рис. 5.7. Как видно из рисунка, система газ–твёрдые частицы в реакторе подразделяется на две области с разными свойствами: кипящий слой и надслоевое пространство. При моделировании такой системы обычно предполагается, что изменение параметров системы, как в слое, так и в надслоевом пространстве, может происходить только в вертикальном направлении. Математическое рассмотрение материальных и энергетических балансов при этом может основываться как на дискретном, так и на дифференциальном описании протекающих в системе процессов. В первом случае объем реактора по высоте делится на ячейки, для каждой из которых записываются балансовые уравнения (см., например, [24]). Во втором случае решается система обыкновенных дифференциальных уравнений (см., например, [25, 26]). Более поздние работы по моделированию реакторов с кипящим слоем (см., например, [27, 28]) отличаются большей степенью точности и детализации протекающих в реакторе процессов.

В основе большинства гидродинамических моделей среды в реакторах с кипящим слоем лежит двухфазная теория псевдооживления, согласно которой весь газ сверх необходимого для начального псевдооживления количества проходит через слой в виде пузырей. Различия возникают при конкретном определении фаз, способа межфазного газообмена, степени перемешивания газа в каждой из фаз и т.д. В частности, математическая модель [27] учитывает эффект образования струй в нижней части реактора.

Современные гидродинамические модели среды в реакторах с кипящим слоем включают в рассмотрение следующие характеристики процесса: гидродинамика газовой фазы; динамика движения твердой фазы; термическая

деструкция органической массы топлива; горение коксового остатка; химические реакции между летучими продуктами пиролиза топлива и несущим газовым потоком; истирание частиц кокса и наполнителя слоя; выброс частиц из слоя и унос; реакции газификации коксового остатка; распределение частиц по размеру; теплообмен слоя с вертикальными и горизонтальными охлаждающими трубами; конвективный и радиационный теплообмен; образование оксидов азота; связывание диоксида серы частицами известняка (см., например, [29–32]).

Использование в моделях хорошо обоснованных допущений и вычислительных алгоритмов позволяет свести к минимуму различие между реальными параметрами протекающих в кипящем слое процессов и их вычисленными значениями. Унификация структуры моделей является основой для их использования при моделировании различных классов установок (бойлеры, газификаторы, сушилки, пиролизеры и т.д.), перерабатывающих различные виды топлива (см., например, [33–36]).

Математическая модель кипящего слоя [25] состоит из системы уравнений энергии и баланса для шести газовых компонентов:  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $H_2$ ,  $CO$  и  $N_2$  и для четырех фаз кипящего слоя: (а) фазы пузырей, представляющей собой газ, проходящий через слой наполнителя; (б) плотной (эмульсионной) фазы, состоящей из смеси газа и частиц сорбента  $SO_2$ ; (в) фазы шлейфа пузыря, включающей в себя газ и увлеченные твердые частицы; (г) фазы горящих угольных частиц.

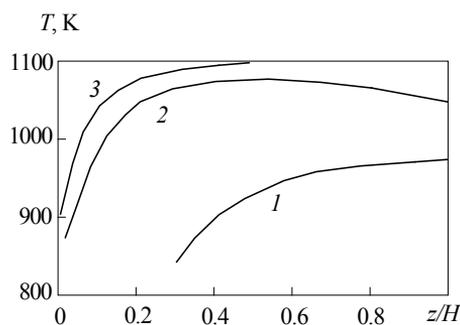
Расчет фаз пузырей и шлейфа в данной модели выполнен в одномерном приближении на основе модели реактора идеального вытеснения, когда изменение температуры и концентраций газовых компонентов происходит только по высоте слоя. Фаза пузырей рассмотрена в рамках модели реактора идеального смешения, когда температура и концентрации газовых компонентов по высоте слоя считаются неизменными. Для расчета фазы горящих угольных частиц используется модель реактора идеального смешения, в соответствии с которой распределение частиц по размерам и их температура по всему объему слоя считаются неизменными. Температуры газа и частиц наполнителя слоя в фазах эмульсии и шлейфа предполагаются совпадающими. Температура горящей угольной частицы зависит от ее размера и рассчитывается из уравнения теплового баланса, учитывающего тепловой эффект химических реакций, межфазный конвективный теплообмен и теплообмен излучением. В уравнениях энергии и массового баланса газовых компонентов учитывается теплообмен и массообмен между фазами пузырей и шлейфа, а также шлейфа и эмульсии.

Термическое преобразование угольной частицы в модели [25] протекает в две стадии: (а) выход и горение летучих, (б) горение (газификация) коксового остатка с образованием  $CO$  и  $CO_2$ . Принято, что выход летучих происходит мгновенно и коксовый остаток горит в пламени летучих и кислорода воздуха. Для расчета процесса горения коксовой частицы используется ме-

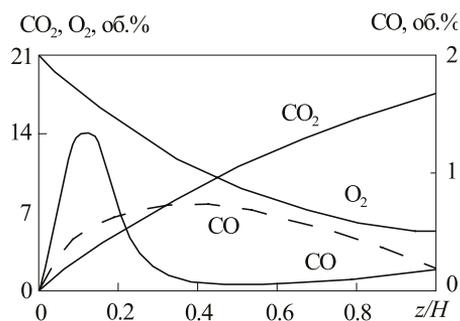
ханизм Нуссельта, при котором кислород, диффундируя через пограничный слой частицы, реагирует с углеродом, образуя одновременно  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ . В зависимости от температуры частицы, ее размера и концентрации газовых реагентов изменяется режим процесса, при этом учитывается как скорость химического реагирования, так и диффузия газовых компонентов через пограничный слой. Учитываются четыре гетерогенные реакции на поверхности коксовой частицы и две гомогенные реакции в газовой фазе.

Изменение размера частицы вычисляется на основе модели сжимающейся частицы. Эволюция полидисперсной системы коксовых частиц описывается кинетическим уравнением для функции плотности вероятности распределения частиц по размеру с учетом слива топлива из слоя, уноса частиц из слоя газовым потоком и возврата уловленных циклоном частиц в слой. Для замыкания уравнений энергии и массового баланса газовых компонентов, а также кинетического уравнения для функции плотности вероятности распределения частиц по размеру привлекается ряд полуэмпирических зависимостей. Основными из них являются: (а) зависимости для определения изменения диаметра пузырей и скорости их подъема; (б) выражения для коэффициентов межфазного тепло- и массообмена; (в) соотношения между массовыми потоками в фазах; (г) выражения для скоростей химических реакций.

В окончательном виде математическая модель [25] включает в себя систему интегро-дифференциальных уравнений, описывающих материальный и энергетический баланс в каждой из четырех фаз слоя. В результате решения этой системы определяются температура, фракционный состав угольных частиц, состав газовой фазы, доля углерода в слое, эффективность конверсии угля, механический и химический недожоги.



**Рис. 5.8.** Профили температур в кипящем слое при сжигании Экибастузского угля [25]: 1 – фаза пузырей, 2 – эмульсионная фаза, 3 – фаза шлейфа



**Рис. 5.9.** Изменение концентраций  $\text{CO}_2, \text{O}_2$  и  $\text{CO}$  по высоте слоя при сжигании Экибастузского угля [25]: сплошные линии – фаза пузырей; штриховая линия – концентрация  $\text{CO}$  в эмульсионной фазе

На рис. 5.8 и 5.9 приведены расчетные профили температур и распределение объемных концентраций  $\text{CO}_2, \text{O}_2$  и  $\text{CO}$  по высоте слоя, полученные для случая горения Экибастузского угля. Как видно из рис. 5.8, ввиду от-

носителем высокой скорости подъема (2,5–3 м/с) пузырь не успевает прогреться до температуры эмульсии. Расчетные данные по концентрации СО в пузыре и в облаке (см. рис. 5.9) показывают быстрый рост этой величины вблизи распределительной решетки, а затем резкое ее падение вследствие превалирования скорости горения СО над массообменом с фазой эмульсии.

Достаточно простая математическая модель реактора кипящего слоя приведена в [27]. Среда в модели состоит из разреженной фазы (фаза струй и фаза пузырей) и эмульсионной фазы, которая, в свою очередь, подразделяется на газовую фазу и фазу твердых частиц. Избыток газа поступает в слой в струйном режиме, который затем трансформируется в пузырьковый режим. Твердые частицы в эмульсионной фазе рассматриваются в режиме идеального перемешивания. Для описания поведения компонентов газа как в разреженной фазе, так и в эмульсионной фазе используется модель реактора идеального вытеснения. Химически реагирующая система считается стационарной и изотермической. Температура слоя определяется на основе общего энергетического баланса в системе.

Химические реакции, протекающие в системе, включают выход и горение летучих продуктов термического разложения органической массы топлива, гетерогенное реагирование угольных частиц с газовыми компонентами в эмульсионной фазе, а также гомогенные реакции в разреженной и эмульсионной фазе. Уравнения сохранения массы для газовых компонентов с учетом струйной области вблизи распределительной решетки в струйной, пузырьковой и эмульсионной фазе, соответственно, имеют вид:

$$df_{Ji}/dz = A(a_J k_{JEi} (C_{Ei} - C_{Ji}) + \Delta F_{Ei} + \varepsilon_J \sum_{j=1}^{N_J} \alpha_{ij} r_{Jj}), \quad (5.1)$$

$$df_{Bi}/dz = A(a_B k_{BEi} (C_{Ei} - C_{Bi}) + \Delta F_{Ei} + \varepsilon_B \sum_{j=1}^{N_B} \alpha_{ij} r_{Bj}), \quad (5.2)$$

$$df_{Ei}/dz = A(a_D k_{DEi} (C_{Di} - C_{Ei}) - \Delta F_{Ei} + (1 - \varepsilon_D)(\varepsilon_{mf} \sum_{j=1}^{N_g} \alpha_{ij} r_{Ej} + (1 - \varepsilon_{mf})[\sum_{j=1}^{N_g} a_s \alpha_{ij} r_{Eej} + \sum_{j=1}^{N_g} \alpha_{ij} r_{Egj} + \sum_{j=1}^{N_v} \alpha_{ij} r_{Evj}]))), \quad (5.3)$$

Здесь  $f_i$  – мольный поток газового компонента  $i$ ,  $A$  – площадь сечения реактора,  $a$  – площадь поверхности раздела между газовой фазой и твердыми частицами,  $k$  – коэффициент массообмена между фазами,  $C_i$  – концентрация газового компонента  $i$ ,  $\Delta F_{Ei}$  – источниковый член генерирования компонента  $i$  в эмульсионной фазе за счет гетерогенных химических реакций,  $\varepsilon$  – объемная доля фазы,  $\alpha_{ij}$  – стехиометрический коэффициент компонента  $i$  в  $j$ -й химической реакции,  $r_j$  – скорость  $j$ -й реакции,  $N$  – число компонентов в системе. Индексы  $J$ ,  $B$ ,  $E$  и  $D$  относятся, соответственно, к струям, пузырям, эмульсионной и разреженной фазам. Индексы  $c$ ,  $g$  и  $v$  относятся, соответ-

ственно, к реакциям горения, газификации и выхода летучих продуктов при пиролизе. Индекс *mf* относится к минимальным условиям ожигения.

Граничные условия для приведенных выше уравнений сохранения представляются в виде соотношений:

$$\begin{aligned}
 C_{Ei} &= C_{Ji} = C_{Di} = C_{i0}, z = 0; \\
 k_{DE} &= k_{JE}, a_D = a_{J'}, C_{Di} = C_{Ji}, 0 \leq z \leq h_{J'}; \\
 k_{DE} &= k_{JE}, a_D = a_{B'}, C_{Di} = C_{Bi}, h_J \leq z \leq h_{J'};
 \end{aligned}
 \tag{5.4}$$

где  $C_{i0}$  – концентрации газовых компонентов на входе в реактор.

Уравнение энергетического баланса в системе имеет вид:

$$\left( \sum_{i=1}^n f_{gi} H_{gi} + \sum_{j=1}^k f_{sj} H_{sj} \right)_{in} + Q_{loss} = \left( \sum_{i=1}^n f_{gi} H_{gi} + \sum_{j=1}^k f_{sj} H_{sj} \right)_{out}.
 \tag{5.5}$$

Первые два члена в левой части уравнения представляет собой энергию, поступающую в слой с газовыми реагентами и углем. Соответствующие члены в правой части описывают унос энергии из слоя. Член  $Q_{loss}$  включает общие потери энергии в окружающее реактор пространство и радиационный теплоперенос в надслоевое пространство. Его значения определяются уровнем температур в слое, типом и структурой изоляции, а также геометрическими размерами реактора. Величины  $H_{gi}$  и  $H_{si}$  представляют собой, соответственно, энтальпии газовых и твердых компонентов системы.

Неизотермический вариант модели предложен в [37], где в дополнение к уравнениям сохранения массы (5.1) – (5.3) и общего энергетического баланса в кипящем слое (5.5) решаются два уравнения сохранения энергии для пузырьковой и эмульсионной фазы. Уравнения сохранения энергии записываются для контрольного объема, изображенного на рис. 5.10, и определяют профили соответствующих температур  $T_B$  и  $T_E$  вдоль оси реактора.

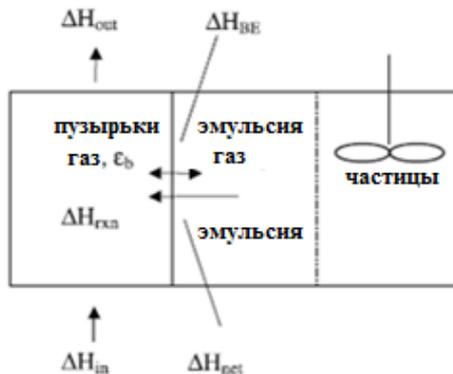


Рис. 5.10. Контрольный объем для энергетического баланса в двухфазной модели кипящего слоя [37]

Вычислительный алгоритм модели включает следующие шаги:

1. Начальные значения температуры твердой фазы  $T_s$  (внешний цикл) в слое и общей конверсии углерода  $X_c$  (внутренний цикл) задаются постоянными по всему слою в соответствии с предположением, что твердая фаза рассматривается в приближении идеального перемешивания. Температура газовой фазы также полагается равной температуре твердой фазы в приближении изотермического слоя, но вычисляется с помощью соответствующих уравнений в приближении неизотермического слоя.

2. В рассмотрение включено восемь газовых компонентов: CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S и O<sub>2</sub>. Пошаговое решение системы 18 дифференциальных уравнений для газовых компонентов и температур  $T_B$  и  $T_E$  пузырьковой и эмульсионной фаз начинается с нижней части реактора с координатой  $z = 0$ , где температура и мольный поток газа заданы.

3. Газовые потоки и температуры, вычисленные на предыдущем шаге, рассматриваются как начальные условия для последующего вычисления.

4. Вычисляемые величины включают минимальную скорость ожигения, поверхностную скорость, диаметр пузырей и скорость их подъема, объемную долю пузырей, общий поток, избыточный поток, скорости тепло- и массопереноса, скорости химических реакций, а также температуры эмульсионной и пузырьковой фаз. После этого решаются уравнения массового и энергетического баланса для определения новых значений газовых потоков и температур для контрольного объема.

5. Считается, что сходимость в контрольном объеме достигается, если разница между последовательно определенными значениями 18 переменных менее 0,5%. В случае, если сходимость переменных не достигается, с помощью метода предиктора-корректора вычисляются их новые значения. Мольные потоки газовых компонентов и температуры пузырьковой и эмульсионной фаз определяются итеративно на границах каждого контрольного объема до тех пор, пока не будет достигнута поверхность кипящего слоя.

6. Степень конверсии углерода  $X_c$  вычисляется из массового баланса углерода в питающем потоке твердого топлива, а также газовых и твердых продуктах его переработки на выходе из реактора. Результат сравнивается с соответствующей величиной на предыдущем шаге итеративного процесса. Если разница превышает 0,5%, вычислительная процедура по определению  $X_c$  повторяется с использованием метода Вегстейна (Wegstein method) до тех пор, пока критерий сходимости (внутренний цикл) не будет достигнут.

7. В случае сходимости по степени конверсии углерода (внутренний цикл) с использованием первоначально заданной температуры твердой фазы  $T_s$ , оценивается новое значение величины  $T_s$  в пересчете на полную энергию продуктов переработки твердого топлива, покидающих реактор. Если данная энергия, являющаяся функцией температуры кипящего слоя, превышает общую энергию на входе в реактор на 0,5%, итерационный процесс с новым значением  $T_s$  повторяется, пока критерий сходимости (внешний цикл) для температуры твердой фазы не будет достигнут.

**Табл. 5.3.** Сравнение экспериментальных данных по газификации Xuzhou битуминозного угля в пилотной установке мощностью 2 МВт и результатов расчета процесса с использованием изотермической (ISO) и неизотермической (NISO) модели [37]

| Параметр                 | Эксперимент | ISO   | NISO          |
|--------------------------|-------------|-------|---------------|
| Температура $T_s$ , К    | 1223        | 1223  | 1238          |
| Температура $T_B$ , К    |             | 1223  | 600-1254-1210 |
| Температура $T_E$ , К    |             | 1233  | 600-1238      |
| Конверсия углерода $X_c$ | 0,701       | 0,683 | 0,710         |
| Состав сухого газа, об.% |             |       |               |
| CO                       | 10,9        | 10,7  | 11,0          |
| H <sub>2</sub>           | 14,6        | 16,3  | 16,3          |
| CO <sub>2</sub>          | 12,9        | 12,6  | 12,5          |
| CH <sub>4</sub>          | 2,6         | 2,9   | 2,8           |
| $X_c$ , газификация      |             | 0,224 | 0,244         |
| $X_c$ , горение          |             | 0,437 | 0,429         |

В табл. 5.3 результаты расчета состава продуктов газификации угля, полученные с помощью описанной выше модели в изотермических (ISO) и неизотермических (NISO) условиях, сравниваются с результатами экспериментальных исследований, полученными на пилотной установке мощностью 2 МВт. Как показывают расчеты, концентрация CO и H<sub>2</sub> в газе растет с ростом средней температуры слоя, в то время как концентрация CH<sub>4</sub> остается неизменной. Это говорит о том, что метан является скорее продуктом пиролиза, чем газификации. Более высокая концентрация CO и низкий выход CO<sub>2</sub> в расчетах могут быть объяснены использованием заниженного значения коэффициента  $\varphi$  в реакции:  $C + \varphi O_2 \rightarrow 2(1 - \varphi)CO + (2\varphi - 1)CO_2$  применительно к газификации Xuzhou битуминозного угля с большим содержанием летучих. Разница в концентрациях H<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub>, вероятнее всего, связана начальным составом продуктов пиролиза, вычисляемым в соответствующей подпрограмме модели. В целом можно отметить, что расчеты с использованием ISO и NISO моделей дают примерно одинаковые результаты. Так как температура Ts в ISO модели немного больше, общая конверсия углерода  $X_c$ , рассчитанная с ее помощью, выше за счет газификации коксового остатка.

На рис. 5.11 показано сравнение вычисленных и измеренных профилей концентраций CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub> внутри лабораторной установки с кипящим слоем в процессе газификации кокса угля Yallourn при температурах процесса 850 и 950 °С. В целом наблюдается хорошее согласие полученных результатов, улучшающееся с увеличением температуры слоя. Основное различие между экспериментальными точками и вычисленными кривыми наблюдается для профиля концентрации кислорода, что, естественно, оказывает влияние на выход CO и CO<sub>2</sub>. Неизотермическая модель

занижает скорость расходования  $O_2$  по всей высоте слоя, причем значительное количество  $O_2$  проходит через слой в пузырьковой фазе, не участвуя в химических реакциях. Расчеты также показали, что доминирующей группой реакций в слое является блок гетерогенных реакций горения кокса в противоположность реакциям гомогенного горения. При низшей температуре слоя в  $750\text{ }^\circ\text{C}$  расход кислорода и конверсия углерода практически полностью происходят за счет гетерогенного горения кокса. Увеличение температуры постепенно ведет к росту влияния гомогенного горения, роль которого при температуре слоя  $950\text{ }^\circ\text{C}$  достигает 21,6%.

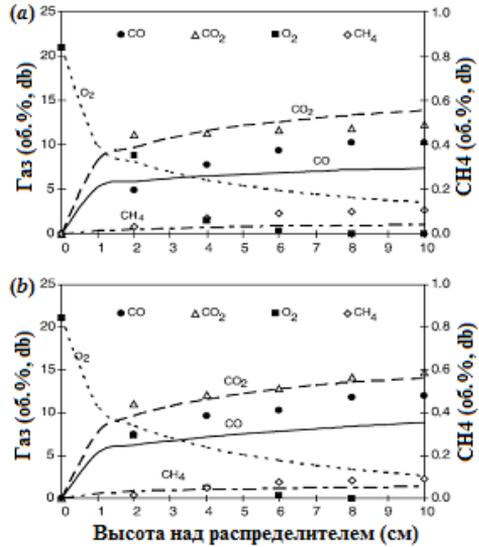


Рис. 5.11. Расчетные (линии) и экспериментальные (точки) значения концентраций газовых компонентов при газификации кокса угля Yallourn: (a)  $T_s = 850\text{ }^\circ\text{C}$ , (b)  $T_s = 950\text{ }^\circ\text{C}$  [37]

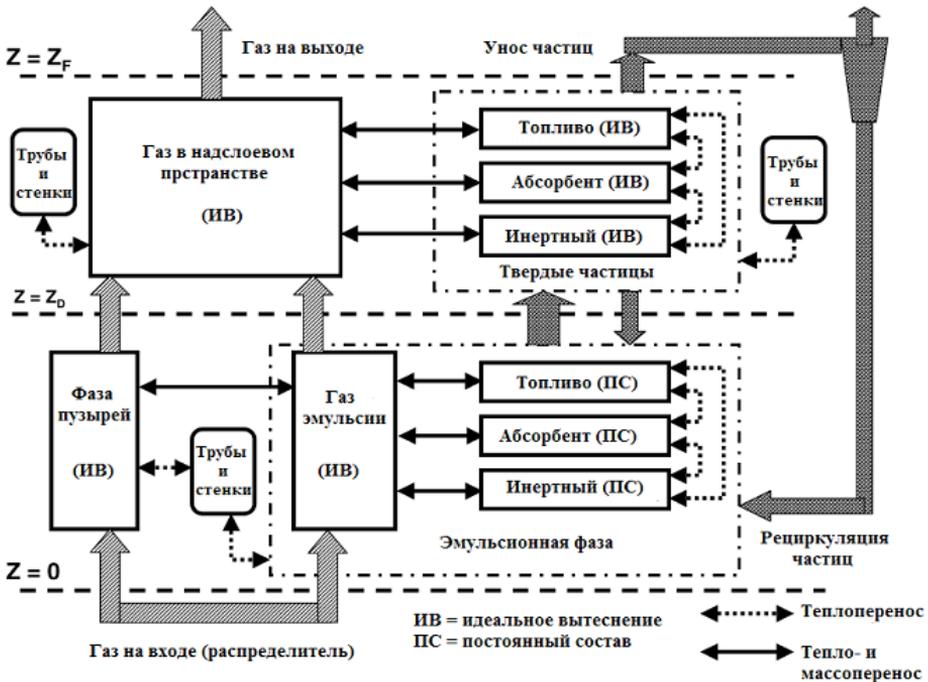


Рис. 5.12. Схематичная диаграмма математической модели реактора с кипящим слоем [31]

Наиболее полная современная модель реактора кипящего слоя разработана в [31]. Модель прошла тестирование на различных видах реакторов включая газификаторы, пиролизеры, установки по термической переработке сланцев и т.д., работающих с различными видами твердого топлива. Упрощенная схема модели приведена на рис. 5.12. Основные принципы, заложенные в модель, можно сформулировать в следующем виде:

1. Реактор работает в стационарном режиме.
2. Реактор разделен на две области: слой и надслоевое пространство.
3. Слой состоит из двух основных фаз: пузырьковой и эмульсионной.
4. Имеются три возможные твердые фазы: топливо, инертный материал и абсорбент серы (известняк, доломит или их смесь). Зола, образующаяся при термической переработке твердого топлива, составляет часть инертного материала.
5. Эмульсионная фаза состоит из твердых частиц и просачивающегося газа и содержит все твердые частицы, так что пузырьковая фаза свободна от частиц.
6. Реагирующий эмульсионный газ проходит через слой в осевом (вертикальном) направлении в режиме идеального вытеснения.
7. Несмотря на то, что пузырьковая фаза не является сплошной, она также рассматривается в режиме идеального вытеснения. При этом в вычислениях учитываются форма, размеры и другие характеристики пузырей. Газовая часть эмульсии обменивается массой и теплом с пузырями и твердыми частицами. Теплообмен происходит между всеми фазами, стенками реактора и трубами, погруженными в слой. Общая площадь для тепло- и массопереноса между пузырьковой и эмульсионной фазами эквивалентна площади поверхности всех пузырей в слое. Диаметр и скорость пузырей изменяются в аксиальном направлении.
8. Реагирующая пузырьковая фаза проходит через слой в осевом (вертикальном) направлении в режиме идеального вытеснения.
9. В модели не используется разбиение реактора на области с постоянными характеристиками. Тем не менее состав фазы твердых частиц определяется в режиме идеального перемешивания. С другой стороны, температура определяется для каждой фазы в каждой точке реактора после детального энергетического баланса, учитывающего все теплообменные процессы между фазами системы и теплообменными поверхностями (стенки реактора, теплообменные трубы). Энергетический баланс для каждой фазы учитывает также большое число гетерогенных химических реакций, а также тепло- и массообмен между эмульсионным газом и газом надслоевого пространства.
10. Первоначальное распределение частиц по размерам на входе в реактор модифицируется затем за счет химических реакций и истирания при взаимодействии частиц между собой и с теплообменными поверхностями. Дополнительными факторами, влияющими на функцию распределения, являются вынос мелких частиц в надслоевое пространство, удаление частиц из реактора и возможная рециркуляция частиц, собранных в системе циклонов.

11. Надслоевое пространство состоит из твердых частиц и газа. Реагирующая газовая фаза проходит через надслоевое пространство в режиме идеального вытеснения. Частицы также движутся в вертикальном направлении, однако наиболее тяжелые из них возвращаются в слой. Соотношения, учитывающие разделение газа и твердых частиц, включены в соответствующие уравнения. В надслоевом пространстве протекают гомогенные и гетерогенные химические реакции. В каждой точке пространства вычисляются составы, температуры и распределение по размеру каждого компонента твердой фазы.

12. Между всеми фазами в надслоевом пространстве происходят процессы тепло- и массопереноса. Учитывается теплообмен между фазами и теплообменными поверхностями, погруженными в данную область реактора.

13. Газы считаются прозрачными для радиационного теплопереноса.

14. Тепло- и массоперенос в осевом направлении внутри каждой фазы считается малым по сравнению с соответствующим переносом в горизонтальном направлении между данной фазой и соседними фазами.

15. В каждой точке вертикальной оси  $z$  массоперенос между фазами зависит от разности средней концентрации компонентов каждой фазы. Изменение концентраций компонентов вследствие химических реакций описывается соответствующими источниковыми членами в уравнениях сохранения массы.

16. В каждой точке вертикальной оси  $z$  теплоперенос между фазами зависит от разности температур каждой фазы.

17. Разделение ддуваемого газа ( $z = 0$ ) между эмульсионной и пузырьковой фазами проведено на основании известных соотношений.

18. В каждой точке вертикальной оси  $z$  массовый поток различных фаз определяется уравнениями сохранения массы. Принимается во внимание массоперенос между основными фазами, а также гомогенные и гетерогенные реакции.

19. Граничные условия для газовых фаз по температуре, давлению и составу при  $z = 0$  определяются по величинам ддуваемого газового потока.

20. Граничные условия для трех возможных твердых фаз (топливо, абсорбент серы и инертные частицы) определяются на каждой итерации после дифференциальных энергетических балансов, включающих кондуктивный, конвективный и радиационный теплообмен между поверхностью распределительной решетки и различными фазами.

21. Температурные и концентрационные профили рассчитываются в слое с помощью итерационной процедуры по всему объему реактора. На первой итерации задается некоторое значение конверсии углерода. После решения системы связанных нелинейных дифференциальных уравнений, описывающих массовые и энергетические балансы всех фаз для всех химических компонентов, определяется новое значение конверсии углерода. Определяются также степени конверсии всех других компонентов твердой фазы. Одновременно вычисляются температурные и концентрационные профили

в эмульсионной и пузырьковой фазах и средний состав и температура твердых фаз в слое. Дополнительно вычисляются все величины, необходимые для расчета теплопереноса к трубам и внутренним стенкам.

22. Величины на выходе из слоя используются как граничные условия для расчета надслоевого пространства. Решение системы дифференциальных уравнений для надслоевого пространства позволяет определить температурные и концентрационные профили каждой фазы в данной области реактора.

23. Если установка работает в режиме рециркуляции уносимых частиц в слой, моделируется циклонная система и определяются все характеристики захватываемых частиц. Это используется для формирования массовых и энергетических балансов на следующем этапе итерационного процесса.

24. Шаги 20–23 повторяются до тех пор, пока не будет достигнута сходимость итерационного процесса по всем его параметрам.

Из приведенного выше описания видно, что данная математическая модель является одномерной. Тем не менее решение системы нелинейных, сильно связанных дифференциальных уравнений позволяет дать полную картину процессов, протекающих внутри реактора. Подробное описание модели со всеми параметрами и дополнительными соотношениями, позволяющими замкнуть систему дифференциальных уравнений, приведено в работе [31], а также в монографии [3]. Серия расчетов, проведенных с помощью модели, показала ее надежность в описании различных экспериментальных данных, полученных на лабораторных и пилотных установках. Модель позволяет получить следующую информацию о рабочих параметрах установки, которые не всегда могут быть измерены на практике: массовые потоки газовой и твердой фаз, степень конверсии углерода, скорость смешивания топлива и наполнителя, время пребывания каждой твердой компоненты в реакторе, массовые потоки смолы или масла, покидающих реактор вместе с газовой фазой, и другие.

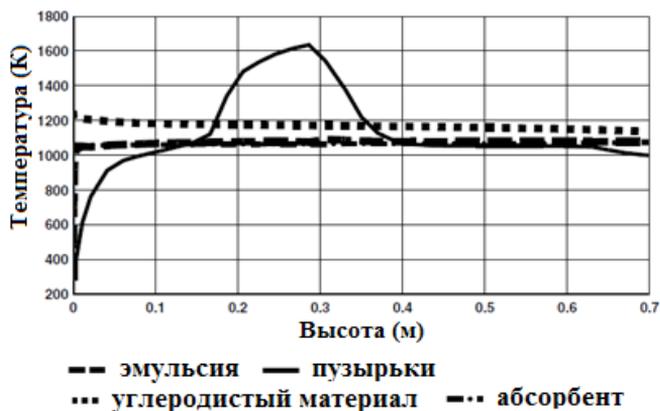


Рис. 5.13. Вычисленные с помощью модели [31] температурные профили различных фаз внутри кипящего слоя

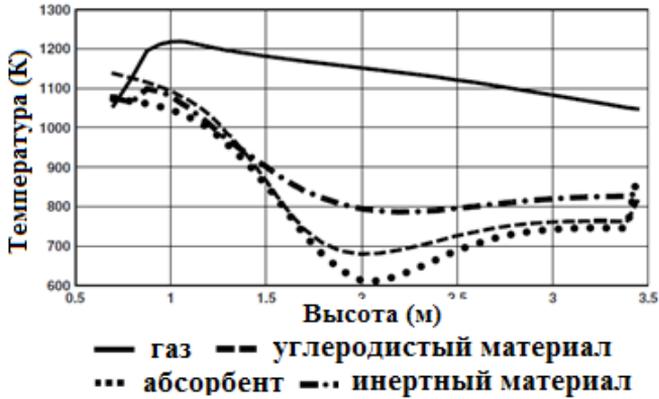


Рис. 5.14. Вычисленные с помощью модели [31] температурные профили компонентов надслоевого пространства

На рис. 5.13 показаны рассчитанные температурные профили различных фаз внутри кипящего слоя применительно к рабочим параметрам пилотной установки Babcock and Wilcox [26]. Из рисунка видно, что температура карбонатной фракции остается примерно постоянной по всей высоте внутри слоя. Однако температура пузырьковой фазы может превосходить среднюю температуру на некоторых участках слоя. Поток воздуха, подаваемый через распределительную решетку ( $z = 0$ ), распределяется между эмульсионной и пузырьковой фазами. Воздух эмульсионной фазы находится в контакте с горячими частицами топлива. Поэтому его температура быстро растет на начальном участке слоя. Температурные профили компонентов надслоевого пространства показаны на рис. 5.14. Так как почти все летучие продукты термического разложения топлива сгорают в слое, в надслоевом пространстве они практически отсутствуют. Потому здесь нет реакций гомогенного горения и средняя температура среды относительно низкая.

Важной разновидностью кипящего слоя является циркулирующий кипящий слой. В соответствии с отношением  $H/D$ , где  $H$  – высота кипящего слоя, а  $D$  – эквивалентный диаметр, установки с циркулирующим кипящим слоем подразделяются на два типа: (1) высокие и узкие с отношением  $H/D$  порядка 20 и выше и (2) большие с малым значением данного отношения (не более 10) [38]. Первый тип реакторов используется в исследованиях химико-технологического направления (таких как каталитический крекинг жидких топлив) и обычно работает при больших расходах твердой фазы. Второй тип реакторов используется в установках промышленного масштаба для производства тепла, электричества и газификации твердого топлива. Основные преимущества реакторов с циркулирующим кипящим слоем заключаются в резком снижении вредных выбросов, а также в возможности переработки низкокалорийных и высокозольных топлив. К достоинствам реакторов данного типа по сравнению с обычным кипящим слоем относится возможность

значительного увеличения единичной мощности и снижения механического недожога за счет возврата несгоревшего топлива в реактор через контур циркуляции.

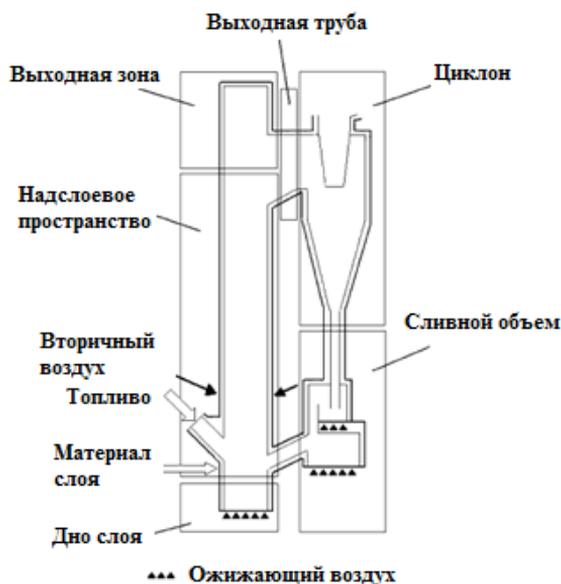


Рис. 5.15. Схематичное представление реактора с циркулирующим кипящим слоем

В настоящее время получили распространение несколько схем организации термической переработки твердого топлива в реакторах с циркулирующим кипящим слоем, различие между которыми определяется в первую очередь качеством и степенью помола топлива [2]. Однако, несмотря на различие конструктивных вариантов, можно представить общую принципиальную схему реактора, которая содержит основные функциональные элементы: кипящий слой с высокой концентрацией твердого топлива в нижней части реактора, разреженное надслоевое пространство и циклон (см. рис. 5.15). В нижнюю часть реактора поступает свежее (первичное) топливо, а также возвращается уловленный циклоном коксозольный остаток (вторичное топливо). Часть необходимого для проведения процесса воздуха (первичный воздух) вводится снизу через газораспределительную решетку, в результате чего в нижней части реактора образуется кипящий слой с высокой концентрацией твердого материала. Мелкодисперсная часть топлива выносится из кипящего слоя в надслоевое пространство, частично перерабатывается в гомогенных и гетерогенных химических реакциях, далее поступает в горячий циклон и возвращается в реактор за исключением той его части, которая не улавливается циклоном и выносится из системы. На границе между кипящим слоем и надслоевым пространством вводится вто-

ричный воздух, и в верхней части реактора организуется разреженный газодисперсный поток, движущийся в режиме пневмотранспорта. В принципе, в пристеночных областях надслоевого пространства может иметь место опускное движение, однако с целью упрощения анализа это явление не рассматривается. Разделение реактора на зоны с высокой и низкой концентрациями твердых частиц в нижней и верхней частях, т. е. на слой и надслоевое пространство, создается в результате деления воздуха на первичный и вторичный, а также путем расширения сечения реактора в верхней части. Для вывода крупных фракций золы предусматривается слив твердого материала из слоя. При этом выносятся и часть топлива, что приводит к увеличению механического недожога.



**Рис. 5.16.** Основные группы процессов, протекающих в реакторе с циркулирующим кипящим слоем [39]

Достаточно полный обзор методов математического моделирования реакторов с циркулирующим кипящим слоем представлен в [39]. В данном обзоре все процессы, протекающие в реакторе, подразделяются на три основные группы: гидродинамика, химия (включая образование вредных веществ) и тепловой баланс (теплоперенос). Соотношения между ними показаны на рис. 5.16, где толщина стрелок соответствует чувствительности данной группы процессов к входным условиям. Для каждой группы используются входные параметры, которые являются выходными параметрами для других групп. Моделирование химических процессов и процессов теплопереноса является чувствительным к изменению гидродинамических параметров реактора. С другой стороны, гидродинамические процессы наиболее чувствительны к внешним рабочим параметрам, но слабо зависят от химических и теплообменных процессов. Поэтому моделирование гидродинамики может ограничиться выбором наиболее типичных значений параметров двух других групп процессов.

При моделировании гидродинамических процессов применяются два типа моделей: макроскопические модели [40], использующие эмпирические и полуэмпирические выражения, и модели, основанные на первых принципах моделирования с использованием методов вычислительной гидродинамики [41]. В настоящее время на практике используются в основном модели первого типа, которые сочетают разумные затраты времени счета с хорошей точностью. Тем не менее, хотя методы вычислительной гидродинамики применительно к моделированию реакторов с циркулирующим кипящим слоем находятся на стадии разработки и временные затраты на вычисления достаточно велики, эти методы в будущем будут играть основную роль.

Моделирование процессов термической переработки твердого топлива в реакторе с циркулирующим кипящим слоем осуществляется в шести различных зонах, которые, как показывают многочисленные экспериментальные данные, описываются различными параметрами. Поэтому их моделирование можно производить независимо друг от друга с учетом связей вход/выход между зонами. Деление реактора на зоны показано на рис. 5.15, где выделены кипящий слой, надслоевое пространство, зона выхода, выходной воздухопровод, циклон, опускной участок и зона уплотнения частиц. В обзоре [39] представлен набор наиболее типичных моделей для каждой из зон и связей между ними, которые позволяют получить глобальную модель реактора с циркулирующим кипящим слоем.

### 5.3. Спутный поток

Термическая переработка твердого топлива в спутном газодисперсном потоке достаточно часто используется в энерготехнологических установках вследствие ряда преимуществ. Основными из них являются: (а) способность перерабатывать любой тип твердого топлива, независимо от набухания и спекания частиц топлива; (б) высокая производительность по топливу, особенно при высоких давлениях; (в) высокая степень конверсии углерода топлива вследствие больших скоростей химических реакций [42, 43].

При моделировании процессов пиролиза и газификации угольной пыли в спутном потоке газа разработаны как простые равновесные и одномерные модели [44, 45], так и более сложные двух- и трехмерные модели, учитывающие турбулентный характер течения [46]. Равновесные модели используются в основном для выбора оптимальных параметров процесса [47]. Они могут предсказать термодинамические пределы, позволяющие оценить характеристики проектируемых энерготехнологических установок и улучшить рабочие параметры существующих установок.

Особенностью одномерных моделей является отсутствие продольного перемешивания химических компонентов системы при полном поперечном перемешивании (реактор идеального вытеснения). В общем случае такие модели учитывают следующие характеристики реального процесса: (а) пол-

ное перемешивание первичного и вторичного потоков на входе в реактор; (б) выход летучих и набухание частиц топлива; (в) гетерогенные химические реакции коксового остатка с кислородом, водяным паром, диоксидом углерода или водородом; (г) кондуктивный и конвективный теплообмен между угольными или коксовыми частицами и газовой фазой; (д) конвективный теплоперенос к стенкам реактора; (е) радиационный теплообмен между частицами в потоке и между частицами и стенками реактора; (ж) изменение состава газа и твердых частиц; (з) изменение размера твердых частиц; (и) полифракционность частиц топлива; (к) шлакование золы [48].

Типичная одномерная математическая модель газификации угольных частиц в спутном газовом потоке приведена в [49]. При создании модели ставилась задача исследования процесса газификации мелкодисперсного кокса в спутном газовом потоке для двух крайних случаев. В первом случае предполагался значительный избыток топлива в смеси и высокая температура нагрева частиц топлива – режим, характерный для проведения энергетических процессов и, в частности, для реактора водяного газа замкнутой энерготехнологической схемы высокотемпературной переработки твердого топлива. Во втором случае задавался значительный избыток окислителя, высокая температура газа-окислителя и холодное или слабо нагретое топливо – режим, характерный для плазменной или кислородной газификации углей. Задача численного моделирования процесса газификации твердого топлива состояла в получении картины газообразования по длине газодисперсного потока в реакторе: состава продуктов газификации, температур, скоростей потока газа и частиц топлива, скоростей реакций и степени конверсии топлива.

При составлении математической модели процесса газификации мелкодисперсного твердого топлива в реакторе со спутным газовым потоком приняты следующие допущения: (а) стационарность процесса и его одномерность; (б) монофракционный состав топлива; (в) отсутствие градиента температуры по радиусу частицы; (г) справедливость закона идеального состояния для газа; (д) постоянство сечения реактора. Модель включает уравнения неразрывности для компонентов химически реагирующей системы и уравнения движения и сохранения энергии для газа и дисперсной фазы, которые записываются в виде:

$$d(\rho_i v_i)/dx = \mu_i f_i, \quad (5.6)$$

$$d(\rho_s v_s^2 + \rho_g v_g^2 + p) = 0, \quad (5.7)$$

$$dv_s/dx = C_d \pi R_s^2 (v_g - v_s)^2 / (2Mv_s), \quad (5.8)$$

$$Mc_{p,s} v_s dT_s/dx = 4\pi R_s^2 [(Nu\lambda/2R_s)(T_g - T_s) + \varepsilon\sigma(T_w^4 - T_s^4)] + \sum_j Q_{s,j} w_{s,j}/N, \quad (5.9)$$

$$\sum_i c_{p,i} c_i v_g dT_g/dx = 4\pi R_s N (Nu\lambda/2R_s)(T_s - T_g) + \sum_i Q_{g,i} w_{g,i}. \quad (5.10)$$

Здесь  $\rho_{i, \text{из}}$ ,  $f_i$  и  $c_i$  – соответственно, плотность, молекулярный вес, химический источник и мольная концентрация  $i$ -го компонента газовой фазы;  $\rho_g$ ,  $\rho_s$ ,  $v_g$  и  $v_s$  – плотности и скорости газовой и дисперсной фаз, соответственно;  $p$  – давление;  $C_d$  – коэффициент сопротивления;  $R_s$  и  $M$  – радиус и масса твердой частицы;  $T_g$  и  $T_s$  – температура газовой и дисперсной фаз;  $c_{p,s}$  – теплоемкость частицы;  $N_u$  – число Нуссельта;  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности газа;  $\varepsilon$  – степень черноты частиц;  $\sigma$  – постоянная Стефана-Больцмана;  $T_w$  – температура стенки реактора;  $Q_{s,j}$  и  $w_{s,j}$  – теплота и скорость  $j$ -й гетерогенной реакции;  $N$  – концентрация частиц в единице объема реактора;  $c_{p,i}$  – мольная теплоемкость  $i$ -го компонента газовой фазы;  $Q_{g,j}$  и  $w_{g,j}$  – теплота и скорость  $j$ -й гомогенной реакции.

Для замыкания системы гидродинамических уравнений (5.6) – (5.10) использовалось уравнение состояния идеального газа  $p = RT_g \sum_i c_i$  и соответствующая зависимость коэффициента сопротивления  $C_d$  от числа Рейнольдса. Химический источник  $f_i$  в уравнении сохранения массы (5.6) зависит как от истинной кинетики реакции, так и от закономерностей массообмена и структуры реагирующей частицы топлива:

$$f_i = c_i [1 + (D_i' S_i / k_i)^{1/2}] S (k_i^{-1} + \beta_i^{-1})^{-1}, \quad (5.11)$$

где  $S$  и  $S_i$  – внешняя и внутренняя поверхность частиц,  $k_i$  – кинетическая константа скорости соответствующей реакции,  $\beta_i = D_i \text{Nu}_{diff} / 2R_s$  – коэффициент массообмена,  $D_i$  – коэффициент диффузии газа во внешнем по отношению к частице пространстве,  $D_i'$  – коэффициент диффузии газа в пористой среде.

Табл. 5.4. Кинетические параметры гетерогенных химических реакций при чисто кинетическом режиме протекания реакции: константа скорости  $k = A \exp(-E/RT)$

| Кокс             | Реакция                         | $A$ , м/с         | $E$ , кДж/моль |
|------------------|---------------------------------|-------------------|----------------|
| Ирша-Бородинский | $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$ | $1,3 \times 10^1$ | 87,9           |
|                  | $C + CO_2 \rightarrow 2 CO$     | $1,8 \times 10^5$ | 180            |
|                  | $C + O_2 \rightarrow CO_2$      | $7,0 \times 10^6$ | 170            |
| Кузнецкий        | $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$ | $3,6 \times 10^5$ | 180            |
|                  | $C + CO_2 \rightarrow 2 CO$     | $1,8 \times 10^5$ | 199            |

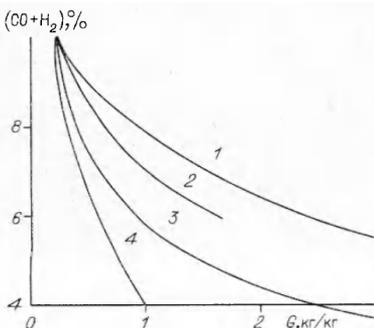


Рис. 5.17. Влияние температур  $T_{g0}$  и  $T_{g30}$ , концентрации  $O_2$  и параметра  $G$  на состав продуктов газификации кокса Ирша-Бородинского угля [49]: 1 –  $T_{g0} = T_{g30} = 2000$  К,  $O_2 = 0$  и  $T_{g0} = T_{g30} = 1500$  К,  $O_2 = 30\%$ ; 2 –  $T_{g0} = 650$  К,  $T_{g30} = 2000$  К,  $O_2 = 30\%$ ; 3 –  $T_{g0} = T_{g30} = 1500$  К,  $O_2 = 0$ ; 4 –  $T_{g0} = 650$  К,  $T_{g30} = 2000$  К,  $O_2 = 0$

С помощью данной модели было проведено численное моделирование процесса газификации коксов Ирша-Бородинского и Кузнецкого угля. Варьировались массовое соотношение газифицирующего агента (водяной пар, углекислый газ) и топлива, концентрация кислорода в системе, начальные температуры нагрева топлива и газа. При вычислении скоростей гетерогенных химических реакций использовались кинетические параметры, приведенные в табл. 5.4. Расчеты проводились для следующих условий. Нагретый мелкодисперсный кокс фракции 100 мкм вводился в спутный поток водяного пара заданной температуры при нормальном давлении. Рассматривалась газификация факела при разных значениях массового соотношения водяного пара и топлива  $G$ , массовой концентрации добавленного в систему кислорода  $O_2$  и начальных температур нагрева топлива  $T_{s0}$  и газа  $T_{g0}$ . Начальная скорость газового потока выбиралась равной 10 м/с, потока твердого топлива – 1 м/с. Внутренняя поверхность частиц кокса  $S_i$  (м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>) определялась методом низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ). Считалось, что реакционная поверхность внутри частицы не равна поверхности БЭТ. По рекомендации [50] принималось, что эта величина равна 5% от  $S_i$ .

На рис. 5.17 приведены результаты расчета по влиянию варьирования температуры подогрева газа  $T_{g0}$  и топлива  $T_{s0}$ , содержания  $O_2$  в смеси и массового соотношения водяного пара и топлива  $G$  на состав горючих компонентов продуктов газификации кокса Ирша-Бородинского угля. Приведенные данные получены на расстоянии  $L = 10$  м от точки ввода топлива в газовый поток. Анализ рисунка показывает, что интенсивность процесса больше всего определяется величиной  $G$ . Наиболее благоприятен для получения газа в энергетических целях режим с  $G = 0,2$ , характеризующийся изменением температуры подогрева топлива в интервале 1500–2000 К, а газа в диапазоне 650–1500 К. Ввод кислорода в несущий поток водяного пара (до 30%) изменяет сумму горючих продуктов менее чем на 10%. Избыток водяного пара над топливом ( $G > 1$ ) значительно снижает концентрацию горючих продуктов газификации и соотношение между CO и  $H_2$ . Поток частиц и газа, нагретый до 2000 К, в котором отсутствует кислород, и аналогичный факел с  $T_{g0} = T_{s0} = 1500$  К, но при наличии в нем 30%  $O_2$  (кривая 1 на рис. 5.17) дают одинаковый выход горючих компонентов (CO +  $H_2$ ). Этот результат позволяет варьировать режим процесса, исходя из технологических задач и экономики процесса. Следует отметить, что высшая теплотворная способность газа наиболее благоприятного режима газификации ( $G = 0,2$ ) составляет 3000 ккал/нм<sup>3</sup>. Для  $G = 1$  и других равных условий она падает до 2400 ккал/нм<sup>3</sup>.

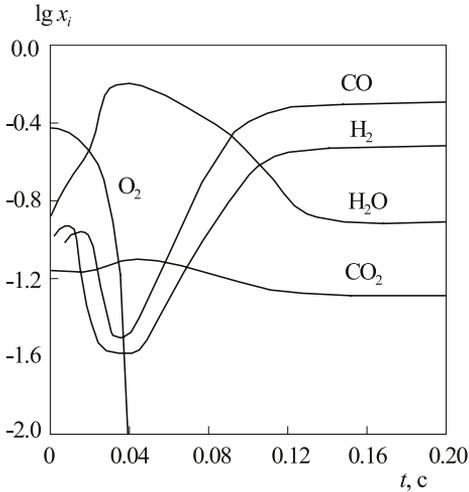
Представляет интерес анализ механизма взаимодействия кокса с водяным паром по длине реактора. Естественно, речь идет о суммарной макроскопической картине процесса. Оценка соотношения между коэффициентом массообмена  $\beta_i$  и кинетической константой скорости реакции  $k_i$ :  $S_m = \beta_i/k_i$  для наиболее характерных режимов ( $T_{g0} = 650$  К,  $T_{s0} = 2000$  К,  $G = 0,2$ ,  $O_2 = 0$  и 30%) показывает, что лишь на начальном участке по длине реактора

(до  $L = 10^{-4}$  м) реакции  $C + H_2O$  и  $C + CO_2$  протекают в переходном режиме, когда  $0,1 < S_m < 9$  [51]. Если  $L > 10^{-4}$  м ( $T_{30} = 1800\text{--}1100$  и  $2000\text{--}3000$  К соответственно), устанавливается кинетический режим,  $S_m > 9$ . При  $G = 1$  и  $O_2 > 0$  в тех же условиях в начальной зоне реактора наблюдается диффузионный режим реакции  $C + H_2O$ . Он является следствием того, что наряду с газификацией топлива по реакциям  $C + H_2O$  и  $C + CO_2$  протекает интенсивная экзотермическая реакция  $C + O_2$ . При этом на длине реактора  $L = 10^{-3}$  м достигается температура 2700 К, которая к  $L = 1$  м падает до 1000 К.

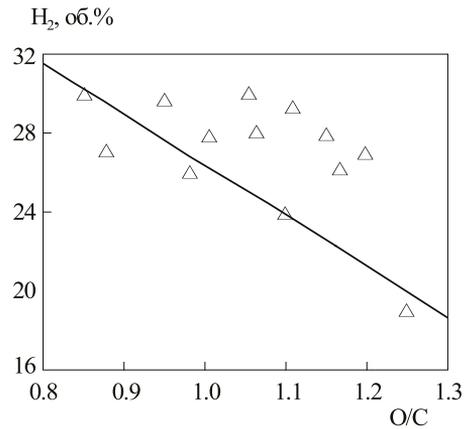
Более сложная модель процесса газификации угольной пыли в спутном газовом потоке, учитывающая кинетику выхода летучих и полифракционность топлива, приведена в [52]. Схематизированная одномерная модель газификатора представляет собой цилиндр с внутренним диаметром 0,41 м, в который подается угольная пыль в несущем потоке воздуха и окислителя (кислорода). Выход летучих продуктов пиролиза из частиц угля описывается с помощью рассмотренной выше модели функциональных групп (FG-DVC).

В качестве примера для расчета выбран Березовский уголь марки Б2-Р Канско-Ачинского бассейна. Исходный состав угля в расчете на рабочую массу принят следующим (мас. %):  $W = 12,00$ ;  $A = 10,56$ ;  $C = 54,98$ ;  $H = 3,79$ ;  $O = 17,90$ ;  $S = 0,23$ ;  $N = 0,54$ , где  $W$  – влажность,  $A$  – зольность. Зерновая характеристика пыли угля:  $R_{90} = 50\%$ ,  $R_{200} = 2\%$ , где  $R$  – полный остаток на сите с размером, соответственно, 90 мкм и 200 мкм. Граничные условия на входе задаются в виде массового расхода топлива и объемного расхода несущего воздуха и окислителя. Для тестового варианта приняты следующие значения расходов: топливо 250 кг/час, несущий воздух 25  $\text{м}^3/\text{час}$ , кислород 0,371  $\text{м}^3/\text{кг}$  угля. Начальная температура потока  $T_0 = 673$  К, давление  $p = 1$  атм.

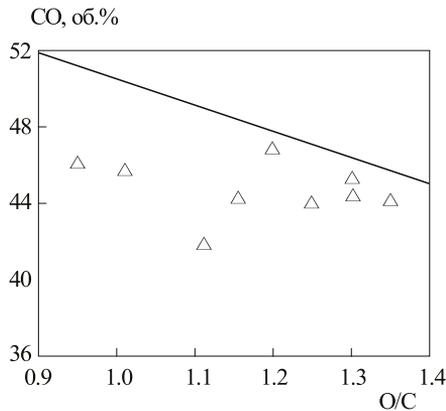
Результаты расчета показывают, что характерное время процесса составляет величину порядка 0,12 с. На рис. 5.18 приведена зависимость от времени концентраций основных компонентов смеси. Как видно из рисунка, в начальный момент времени (до 0,04 с) происходит выход и горение летучих в атмосфере кислорода. При этом концентрация кислорода быстро уменьшается, а концентрации паров воды и углекислого газа растут до своих максимальных значений. Второй, более медленный период процесса связан с газификацией коксового остатка. Избыточное количество кислорода в системе быстро реагирует со связанным углеродом, превращаясь в СО. Гетерогенное реагирование связанного углерода с  $H_2O$  и  $CO_2$  приводит к превращению последних в СО и молекулярный водород. Небольшой избыток кислорода в тестовом варианте приводит к заметным концентрациям  $H_2O$  и  $CO_2$  в продуктах газификации. На рис. 5.19 и 5.20 проводится сравнение результатов расчета по выходу  $H_2$  и СО при кислородной газификации Березовского угля с экспериментальными данными [53] по газификации суббитуминозного угля штата Вайоминг, наиболее близкого по элементному составу к Березовскому углю. Наблюдается общая тенденция к снижению выхода  $H_2$  и СО с увеличением отношения О/С.



**Рис. 5.18.** Зависимость концентраций  $x_i$  (мольные доли) основных газовых компонентов смеси от времени при газификации Березовского угля в реакторе со спутным потоком [52]



**Рис. 5.19.** Зависимость выхода  $H_2$  от мольного отношения  $O/C$  при  $p = 1$  атм. Сплошная линия — данные расчета по газификации Березовского угля [52], точки — экспериментальные данные [53]



**Рис. 5.20.** Зависимость выхода  $CO$  от мольного отношения  $O/C$  при  $p = 1$  атм. Сплошная линия — данные расчета по газификации Березовского угля [52], точки — экспериментальные данные [53]

Современные теоретические исследования процессов в реакторах со спутным потоком используют методы CFD (computational fluid dynamics) моделирования [54, 55]. Вычислительная процедура состоит в решении трехмерных стационарных уравнений Навье-Стокса для газовой фазы, которые соответствующим образом усреднены по турбулентным пульсациям, а также подход Эйлера или Лагранжа для описания движения дисперсной фазы. При этом используются дополнительные модели для описания турбу-

лентности, радиационного переноса тепла и кинетики химических реакций. Подробно модели данного класса описаны в следующем разделе, так как в общем случае течение в рассматриваемом реакторе представляет собой турбулентный газодисперсный поток.

**Табл. 5.5.** Параметры процесса газификации в реакторах различных типов

| Тип реактора           | Движущийся слой   | Кипящий слой  | Спутный поток |
|------------------------|-------------------|---------------|---------------|
| Время процесса         | 1 – 3 часа        | 20 – 150 мин  | 0.4 – 12 с    |
| Размер частиц          | 6 – 50 мм         | 0,5 – 2,4 мм  | 10 – 150 мкм  |
| O <sub>2</sub> /Уголь  | 0,14 – 0,81       | 0,25 – 0,97   | 0,28 – 1,17   |
| H <sub>2</sub> O/Уголь | 0,28 – 3,09       | 0,11 – 1,93   | 0,10 – 1,20   |
| Типы угля              | Большинство типов | Некоксующиеся | Все типы      |
| Температура (К)        | 1150 – 1300       | 600 – 1470    | 1150 – 2500   |
| Давление (атм)         | 1 – 20            | 1 – 100       | 1 – 300       |
| Синтез-газ (об.%):     |                   |               |               |
| CO + H <sub>2</sub>    | 39 – 66           | 2 – 80        | 35 – 91       |
| CH <sub>4</sub>        | 2 – 15            | 3 – 68        | 0,1 – 17      |
| Применение             | Широкое           | Небольшое     | Среднее       |

Рассмотренные выше три гидродинамические модели среды (движущийся слой, кипящий слой и спутный поток) наиболее часто используются при проведении процесса газификации угля в энерготехнологических установках. Краткая сводка особенностей процесса в реакторах этих типов приведена в табл. 5.5. Основные различия связаны с размером угольных частиц и температурой процесса. Большие размеры частиц (6–50 мм) и промежуточные температуры ведут к большим временам процесса (часы) в реакторах с движущимся слоем. Газификаторы с кипящим слоем характеризуются временем процесса порядка минут и размером частиц порядка 1 мм при более низком уровне температур, что происходит за счет интенсивного охлаждения среды погруженными в слой теплообменниками. Высокая степень дисперсности топлива, температуры до 2500 К (при кислородной газификации) и времена меньше 1 с характерны для реактора со спутным газовым потоком.

## 5.4. Турбулентный газодисперсный поток

Интерес к исследованию динамики дисперсной фазы в турбулентном потоке обусловлен в первую очередь широким спектром практических приложений данного класса течений. К устройствам, работающим в рассматрива-

емом режиме, можно отнести циклонные аппараты, горелочные устройства, камеры сгорания, аппараты с кипящим и циркулирующим слоем, аппараты со спутным потоком и т.д. (см., например, [41, 56–57]). Подробности о процедуре расчета трехмерных стационарных и двумерных нестационарных турбулентных течений приведены в монографиях [1–2, 58–60]. В тех случаях, когда геометрия реактора и компоновка входных устройств допускает двумерную схематизацию структуры течения, целесообразно проводить расчеты в рамках двумерной модели, эффективным образом учитывающей влияние трехмерности течения.

Современные методы расчета турбулентных газодисперсных потоков могут быть разделены на две группы [61]. К первой группе относятся работы, основанные на эйлеровом описании движения среды, в основу которого положено представление газодисперсного потока в виде двух взаимопроникающих континуумов, обменивающихся массой, импульсом и энергией как на уровне осредненных характеристик, так и на уровне пульсационных [54]. Существенным преимуществом этого подхода к моделированию турбулентных газодисперсных течений является использование дифференциальных уравнений одного типа для обеих фаз и соответственно единого алгоритма решения всей системы уравнений.

Вторая группа объединяет работы, использующие смешанное эйлеро-лагранжево описание движения газодисперсной среды: уравнения движения и энергии сплошной несущей фазы представляются и решаются в эйлеровых переменных, а уравнения движения и теплопереноса дисперсной фазы записываются и решаются в лагранжевых переменных, т.е. интегрируются вдоль отдельных траекторий частиц твердого топлива [62]. Для построения замкнутого теоретического описания газодисперсных турбулентных течений в рамках данного подхода необходимо определить коэффициенты трения и теплообмена для отдельных частиц и построить систему уравнений, моделирующих движение частиц с учетом их вовлечения в пульсационное движение несущего потока.

При разработке математических моделей процессов тепло- и массопереноса в установках по термическому преобразованию твердого топлива по необходимости делается ряд упрощающих допущений. Эти упрощения касаются как самой системы дифференциальных уравнений, лежащей в основе математической модели, так и объекта исследования, в котором протекают рассматриваемые процессы. Исходная система уравнений, описывающая турбулентные химически реагирующие газодисперсные потоки, подвергается упрощению на первой стадии построения расчетной схемы модели. Турбулентность характеризуется быстрыми пульсациями скоростей и других характеристик течения во времени и пространстве. Поэтому при рассмотрении турбулентных газодисперсных течений различные величины, входящие в уравнения переноса, представляются в виде средних и пульсационных составляющих. Дальнейшее осреднение уравнений переноса

са может проводиться с помощью различных методов. Для течений с переменной плотностью, к которым, в частности, относятся течения с горением, применяется метод осреднения Фавра, когда все параметры течения, кроме давления, усредняются по массе [63]. Использование приближения о градиентном характере турбулентного переноса позволяет замкнуть систему уравнений переноса.

Последовательным методом построения системы дифференциальных уравнений для описания динамики и теплообмена в дисперсной фазе является использование кинетического уравнения для функции плотности вероятности (ФПВ) скорости и температуры частиц в турбулентном потоке [64, 65]. Уравнение для ФПВ получается в предположении, что возникновение пульсаций скорости и температуры дисперсной фазы обусловлено взаимодействием частиц с турбулентными пульсациями несущего потока, которые моделируются гауссовыми случайными функциями. При этом столкновения частиц между собой не учитываются. Введение ФПВ позволяет перейти от лагранжевой формы уравнений движения и теплообмена отдельных частиц к эйлеровой форме уравнений движения и теплопереноса дискретной твердой фазы в рамках механики взаимопроникающих сред. Несмотря на то, что моделирование реального турбулентного потока гауссовым процессом является достаточно приближенным, такой подход часто приводит к удовлетворительным с практической точки зрения результатам и, главное, в силу своей простоты позволяет получить замкнутое описание сложных физических явлений.

Одной из главных проблем при моделировании газодисперсного потока в рамках эйлерового подхода является определение турбулентных напряжений и турбулентного теплового потока в дисперсной фазе. В простейшем случае корреляционные моменты пульсаций скорости дисперсной фазы непосредственно выражаются через рейнольдсовы напряжения несущего потока или используются соотношения градиентного типа, аналогичные соответствующим соотношениям для однофазного турбулентного потока [2]. Более сложные дифференциальные модели основаны на уравнениях баланса турбулентной энергии или вторых моментов пульсаций скорости и температуры [66, 67]. Применение дифференциальных моделей, основанных на уравнениях для вторых моментов пульсаций скорости и температуры, особенно актуально для расчета пристеночных течений, где имеют место большие градиенты всех характеристик турбулентного потока и течение существенно неізотропно.

**Эйлерово описание движения среды.** Уравнения баланса массы газовой и дисперсной фаз в рамках эйлерового подхода к моделированию нестационарного турбулентного газодисперсного течения могут быть записаны в виде [68]:

$$\partial/\partial t(\alpha_g \rho_g) + \nabla \cdot (\alpha_g \rho_g v_g) = S_{gs}, \quad S_{gs} = \sum M_c \gamma_c R_c, \quad (5.12)$$

$$\partial/\partial t(\alpha_s \rho_s) + \nabla \cdot (\alpha_s \rho_s v_s) = S_{sg}, \quad S_{sg} = -\sum M_c \gamma_c R_c, \quad (5.13)$$

где  $\alpha$ ,  $\rho$  и  $v$  – объемная доля, плотность и скорость газовой (g) и твердой (s) фазы, соответственно;  $S$  – источниковый член производства массы в гетерогенных реакциях;  $M$ ,  $\gamma$  и  $R_c$  – молекулярный вес, стехиометрический коэффициент и скорость реакции, соответственно. Плотность газовой и дисперсной фаз выражается через массовые доли  $Y_i$  и парциальные плотности  $\rho_i$  компонентов соотношениями:  $\rho_g = (p/RT)/\sum_i Y_i/M_i$ ,  $\rho_s = (\sum_i Y_i/\rho_i)^{-1}$ .

Уравнение количества движения газовой фазы имеет вид:

$$\begin{aligned} \partial/\partial t(\alpha_g \rho_g v_g) + \nabla \cdot (\alpha_g \rho_g v_g v_g) = & -\alpha_g \nabla p_g + \alpha_g \rho_g g - \\ & - \beta(v_g - v_s) + \nabla \cdot \alpha_g \tau_g + S_{gs} U_s, \end{aligned} \quad (5.14)$$

где  $p_g$  – давление;  $\beta$  – коэффициент межфазного (газ/частицы) сопротивления;  $\tau$  – тензор вязких напряжений;  $U_s$  – средняя скорость твердых частиц. Величины, входящие в уравнение (5.14), определяются следующими соотношениями:

$$\beta = \begin{cases} 3/4 C_D \rho_g \alpha_s |v_g - v_s| \alpha_g^{-1.65} d_s^{-1}, & \alpha_g > 0.8 \\ 150 \alpha_s^2 \mu_g / \alpha_g d_s^2 + 1.75 \rho_g \alpha_s |v_g - v_s| / d_s, & \alpha_g \leq 0.8, \end{cases} \quad (5.15)$$

$$C_D = \begin{cases} 0.44, & Re_s > 1000 \\ 24 Re_s^{-1} (1 + 0.1 Re_s^{0.687}), & Re_s \leq 1000, \end{cases} \quad (5.16)$$

Здесь  $d_s$  – диаметр частиц,  $\mu_g$  – вязкость газа,  $Re_s = \rho_s \alpha_s |v_g - v_s| d_s / \mu_g$  – число Рейнольдса.

Моделирование турбулентности при описании движения и теплообмена газовой фазы до сих пор остается достаточно сложной проблемой. В практических расчетах турбулентных течений наибольшее распространение по сравнению с другими моделями, основанными на привлечении дополнительных дифференциальных уравнений для пульсационных характеристик турбулентности, получила двухпараметрическая  $k$ - $\varepsilon$  модель [69, 70]. Она дает удовлетворительные результаты при расчете как реагирующих, так и не реагирующих газовых потоков при минимальных затратах времени счета. В рамках данной модели выражение для тензора вязких напряжений  $\tau_g$ , входящего в уравнение сохранения количества газовой фазы (5.14), записывается в виде:

$$\tau_g = \mu_g [\nabla v_g + \nabla v_g^T] - 2/3 \mu_g (\nabla \cdot v_g) I, \quad \mu_g = \mu_{gl} + \mu_{gt}, \quad (5.17)$$

где  $\mu_g$  – эффективная сдвиговая вязкость газовой фазы;  $\mu_{gl}$  – ламинарная вязкость газовой фазы;  $\mu_{gt}$  – турбулентная вязкость, которая с помощью соотношения Колмогорова-Прандтля  $\mu_{gt} = \rho_g C_\mu k^2 / \varepsilon$  выражается через кинети-

ческую энергию турбулентных пульсаций  $k$  и диссипацию турбулентной энергии  $\varepsilon$  с наиболее часто используемым значением постоянной  $C_\mu = 0,09$ . Перенос величин  $k$  и  $\varepsilon$  описывается двумя уравнениями переноса:

$$\partial(\alpha_g \rho_g k) / \partial t + \nabla \cdot (\alpha_g \rho_g v_g k) = \nabla \cdot ((\alpha_g \mu_t / \sigma_k) \nabla \cdot k) + \alpha_g G_k - \alpha_g \rho_g \varepsilon, \quad (5.18)$$

$$\begin{aligned} \partial(\alpha_g \rho_g \varepsilon) / \partial t + \nabla \cdot (\alpha_g \rho_g v_g \varepsilon) = \nabla \cdot ((\alpha_g \mu_t / \sigma_\varepsilon) \nabla \cdot \varepsilon) + \\ + \alpha_g (\varepsilon / k) (C_{\varepsilon 1} G_k - C_{\varepsilon 2} \rho_g \varepsilon), \end{aligned} \quad (5.19)$$

с константами  $C_{\varepsilon 1} = 1,44$ ,  $C_{\varepsilon 2} = 1,92$ , турбулентными числами Прандтля  $\sigma_k = 1,0$  и  $\sigma_\varepsilon = 1,3$  и генерацией турбулентной кинетической энергии  $G_k$ , определяемой по формуле:

$$G_k = \mu_{gt} \Delta v_g \cdot [\Delta v_g + (\Delta v_g)^T] - 2/3 \Delta v_g (\mu_{gt} \Delta v_g + \rho_g k). \quad (5.20)$$

Структура уравнений (5.18) и (5.19) для  $k$  и  $\varepsilon$  такая же, как и для уравнений переноса массы и количества движения для однофазного течения. Члены в правой части этих уравнений описывают характерные для однофазных потоков процессы (порождение, диффузию и диссипацию) и обратное влияние частиц на кинетическую энергию турбулентных пульсаций и диссипацию турбулентной энергии несущей фазы.

Уравнение количества движения дисперсной фазы имеет вид:

$$\begin{aligned} \partial / \partial t (\alpha_s \rho_s v_s) + \nabla \cdot (\alpha_s \rho_s v_s v_s) = -\alpha_s \nabla p_s + \alpha_s \rho_s g + \\ + \beta (v_g - v_s) + \nabla \cdot \alpha_s \tau_s + S_{sg} U_s, \end{aligned} \quad (5.21)$$

где  $p_s$  – давление дисперсной фазы, обусловленное столкновениями частиц. Данная величина определяется псевдотемпературой  $\Theta$  дисперсной фазы, которая вычисляется с помощью соответствующего уравнения переноса.

Уравнения энергетического баланса для фаз, учитывающие теплоперенос в каждой фазе и теплообмен между фазами, в условиях пренебрежения вязкой диссипацией тепла записываются в виде:

$$\partial(\alpha_g \rho_g H_g) / \partial t + \nabla(\alpha_g \rho_g v_g H_g) = \nabla(\lambda_g \nabla T_g) + h_{gs} (T_g - T_s) + S_{gs} H_g, \quad (5.22)$$

$$\partial(\alpha_s \rho_s H_s) / \partial t + \nabla(\alpha_s \rho_s v_s H_s) = \nabla(\lambda_s \nabla T_s) + h_{sg} (T_s - T_g) + S_{sg} H_s, \quad (5.23)$$

где  $H$  – удельная энтальпия;  $\lambda$  – теплопроводность смеси;  $h$  ( $h_{sg} = h_{gs}$ ) – коэффициент теплообмена между фазами.

Для описания радиационного теплообмена в задачах по термическому преобразованию твердого топлива в уравнение баланса тепловой энергии для дисперсной фазы (5.23) необходимо включить член  $\nabla \cdot q_r$ , где  $q_r$  – радиационный поток тепла. К простейшим и наиболее употребительным ме-

тодам решения уравнения переноса излучения относятся диффузионный и потоковый методы [71]. Эти методы позволяют представить исходное интегро-дифференциальное уравнение переноса излучения в форме дифференциальных уравнений второго порядка и использовать для его решения те же алгоритмы, что и для уравнений движения и тепломассопереноса [2]. Диффузионный метод основан на решении уравнения для плотности энергии излучения, получаемого в результате интегрирования уравнения для спектральной интенсивности излучения по всему спектру длин волн и всему телесному углу. Точность метода возрастает с увеличением оптической толщины (плотности) системы. В силу своей простоты диффузионный метод достаточно часто применяется для определения радиационного теплообмена в камерах сгорания [71, 72]. К числу наиболее употребительных методов для решения уравнения переноса излучения в задачах, связанных с термической переработкой твердого топлива, относится также потоковый метод [71, 73]. Существует ряд вариантов метода, но все они в той или иной степени основаны на допущении о постоянстве интенсивности излучения в пределах некоторого телесного угла.

Система уравнений тепломассопереноса должна быть дополнена системой уравнений химической кинетики, которая включает (а) выход летучих при термической деструкции органической массы твердого топлива; (б) гетерогенное реагирование коксового остатка с газовыми компонентами; (в) гомогенные химические реакции в газовой фазе. Выход летучих при расчете сложных трехмерных нестационарных течений в камерах сгорания и реакторах-газификаторах моделируется, как правило, простыми одностадийными реакциями первого порядка с заданным распределением компонентов в продуктах термической деструкции [68, 74]. При рассмотрении пиролиза твердого топлива в соответствующих реакторах используются более сложные и точные модели, рассмотренные выше.

Гетерогенные реакции горения и газификации коксового остатка зависят от многих факторов. В первую очередь к ним относятся кинетические и диффузионные характеристики процесса, а также дробление частиц кокса и турбулентности на скорость реагирования. В простейшем случае скорость реакции коксового остатка с газофазными компонентами определяется выражением:

$$R_c = 6V_c k_c d_s^{-1} p_i, \quad k_c = (k_a^{-1} + k_d^{-1})^{-1}. \quad (5.24)$$

Здесь  $V_c$  – объем кокса;  $p_i$  – парциальное давление  $i$ -го газового реактанта;  $k_c$  – константа скорости реакции, определяемая кинетической составляющей  $k_a = AT^n \exp(-E/RT_s)$  и диффузионной составляющей  $k_d = \text{Sh} D_{gs} M_c / (RT_s d_s)$ , где  $A$  и  $E$  – кинетические константы;  $R$  – газовая постоянная;  $\text{Sh}$  – число Шервуда;  $D_{gs}$  – коэффициент диффузии для газа.

Газовая фаза моделируется многокомпонентной смесью, включающей, как правило,  $O_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$  и  $N_2$ . Дисперсная фаза состоит из уголь-

ных, коксовых и нейтральных частиц. Локальная массовая концентрация каждого компонента  $Y_i$  определяется как решение уравнения сохранения:

$$\partial(\rho\alpha Y_i) + \nabla(\rho\alpha v Y_i) = -\nabla \cdot \alpha J_i + R_i, \quad (5.25)$$

Здесь  $J_i$  – диффузионный поток компонента  $i$ , возникающий из-за концентрационных градиентов;  $R_i$  – общая скорость образования компонента  $i$  в химических реакциях. Диффузионный поток для газовых компонентов определяется из соотношения:

$$J_{g,i} = -(\rho_g D_i + \mu_t / Sc_t) \nabla Y_{g,i}, \quad (5.26)$$

где  $D_i$  – коэффициент диффузии компонента  $i$  в смеси;  $Sc_t$  – турбулентное число Шмидта, обычно полагаемое равным 0,7.

При анализе турбулентных течений возникает ряд принципиальных трудностей, связанных с применимостью кинетических механизмов химического реагирования в газовой фазе. Необходимость отдельного рассмотрения данного вопроса обусловлена тем обстоятельством, что химическое преобразование летучих компонентов твердого топлива, выделяющихся из частицы в результате термической деструкции ее органической массы, протекает в газовой фазе после их смешения с несущим газовым потоком. При этом скорость гомогенной химической реакции  $R_g$  невозможно однозначно определить во всей области турбулентного потока, характеризуемого различным уровнем пульсационной энергии. Для расчета этой величины широкое распространение получила модель диссипации турбулентных вихрей (EDM, eddy dissipation model) [75], в рамках которой предполагается, что лимитирующей стадией является либо химическая кинетика, определяемая по осредненным значениям концентраций и температуры, либо процесс турбулентного смешения газов до молекулярного уровня. Минимальное значение скоростей этих стадий принимается за приближенное значение величины  $R_g$  для химической реакции вида  $A + B \rightarrow C$ :

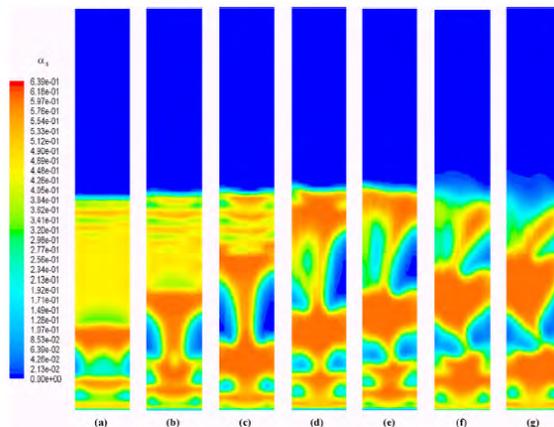
$$R_g = \min(kT^z Y_A^n Y_B^m, \xi \rho Y_A \varepsilon / k, \xi \rho Y_B \varepsilon / k), \quad (5.27)$$

где  $k = A \exp(-E/RT)$  – константа скорости химической реакции в кинетическом режиме;  $Y_A$  и  $Y_B$  – концентрации реагентов;  $\xi$  – эмпирическая константа. В [76] показано, что использование модели EDM дает хорошие результаты при описании процесса газификации в реакторе со спутным потоком. Тем не менее это приближение не способно учесть все особенности взаимодействия кинетических и гидродинамических процессов, протекающих в турбулентных потоках сложных химически реагирующих газовых смесей.

В последнее время достаточно интенсивно развиваются методы моделирования кинетики химических реакций в турбулентных газодисперсных хи-

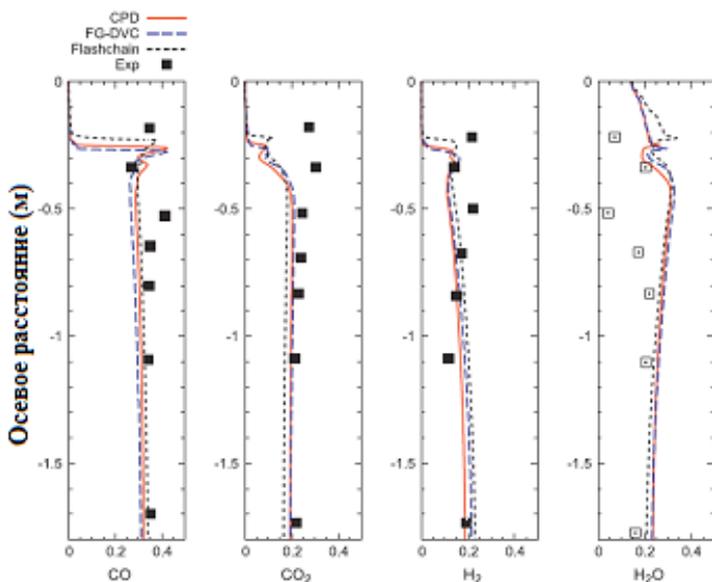
мически реагирующих потоках, основанные на введении функции плотности вероятности (ФПВ), которая описывает статистику пульсирующих термодинамических величин  $\rho$ ,  $Y_i$  и  $T$  (PDF-модели) [77, 78]. Наиболее последовательным алгоритмом решения задачи моделирования в данном направлении является построение замкнутого уравнения для ФПВ. Однако аналитическое решение уравнения для ФПВ удастся получить только для ограниченного класса течений. В связи с этим наиболее конструктивным методом при определении ФПВ является ее априорное задание в виде зависимости от небольшого числа параметров, определяемых из решения для моментов низших порядков. В литературе широко используется так называемое «термохимическое замыкание», в соответствии с которым функция плотности вероятности описывает распределение только одной случайной величины. В качестве случайной величины, характеризующей степень смещения горючей смеси с окислителем, может быть выбрана либо концентрация горючего, либо пассивный скаляр, представляющий собой функцию Шваба-Зельдовича. В недавней работе [79] PDF-модель успешно применена для описания термического преобразования твердого топлива (горение в пылеугольном факеле).

Среди других методов моделирования турбулентных химически реагирующих течений следует отметить FLM (flamelet) модели, основанные на рассмотрении внедрения тонких слоев пламени в турбулентный поток [80]. Данный тип моделей успешно применен для моделирования процессов горения и газификации [81, 82]. Дальнейшее развитие методов моделирования химически реагирующих течений связано с более детальным рассмотрением кинетики химических реакций. Как показано в [83], сложные модели, использующие большие кинетические схемы, несмотря на значительные компьютерные затраты, достаточно перспективны, так как дают лучшее согласие с экспериментальными данными.



**Рис. 5.21.** Результаты моделирования эволюции структуры пузырькового кипящего слоя (слева направо) в реакторе-газификаторе с пузырьковым кипящим слоем с использованием эйлерового подхода [68]. Слева – шкала объемной концентрации твердой фазы  $\alpha_s$

Математические модели турбулентных газодисперсных течений, основанные на эйлеровом описании движения среды, позволяют достаточно точно описать процессы, которые протекают в различных реакторах. В частности, представление газодисперсного потока в виде двух взаимопроникающих континуумов применено в трехмерной модели газификатора, работающего в режиме пузырькового кипящего слоя [68]. На рис. 5.21 показано формирование, а также эволюция во времени пузырей в реакторе с внутренним диаметром  $D = 0,22$  м и высотой  $H = 1$  м при расходе угля  $Q_c = 8$  кг/час, расходе воздуха  $Q_a = 19,4$  кг/час и расходе пара  $Q_s = 4,6$  кг/час. Процесс газификации проводился на угле с влажностью  $W = 2,6$  мас.%, зольностью  $A = 1,5$  мас.%, содержанием летучих продуктов  $V = 41,8$  мас.%, содержанием фиксированного углерода  $C = 54,1$  мас.% и составом органической массы (мас.%):  $C = 75,3$ ,  $H = 5,4$ ,  $N = 1,8$ ,  $O = 15,6$ ,  $S = 0,4$ . Как видно из рисунка, пузыри образуются у распределительной решетки и далее мигрируют вверх, увеличиваясь в размере за счет поступления газа из эмульсионной фазы. На последней стадии своей эволюции они достигают поверхности слоя и разрушаются. Дисперсная фаза в пузырьковом кипящем слое на начальном этапе формирования пузырей остается в покое и по мере прохождения пузырей затягивается вслед их движения. В момент выхода пузырей из слоя твердые частицы выбрасываются в надслоевое пространство, что ведет к флуктуации поверхности слоя.



**Рис. 5.22.** Изменение концентраций основных газовых компонентов при газификации битуминозного угля Illinois No. 6 в спутном потоке [54]. Линии соответствуют расчету с использованием эйлерового подхода и различных моделей пиролиза, точки – результаты измерений [84]

Эйлеров подход к описанию конверсии угольной пыли в реакторе-газификаторе со спутным потоком использован в работе [54], где на основании сравнения с имеющимися экспериментальными данными проведено тестирование различных кинетических моделей пиролиза, рассмотренных в предыдущей главе (CPD, FG-DVC и FLASHCHAIN). На рис. 5.22 показаны расчетные концентрации (мольные фракции) CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O вдоль оси реактора при газификации битуминозного угля Illinois No. 6 со средним диаметром частиц 50 мкм и сравнение вычисленных значений с экспериментальными данными [84]. Анализ рисунка показывает, что все три рассмотренные кинетические модели пиролиза дают близкие друг к другу концентрационные профили, которые указывают на начало процесса в точке 0,3 м от конца горелки вниз по потоку. Наблюдается также небольшое запаздывание начала процесса в расчетных данных по сравнению с данными измерений.

**Лагранжево описание движения дисперсной фазы.** Поведение твердых частиц в несущем газовом потоке в первую очередь определяется силой межфазного взаимодействия. Эта сила, как правило, является главной причиной, приводящей частицы в движение и определяющей тормозящее или ускоряющее обратное воздействие частиц на поток. Так как плотность газового потока  $\rho_g$  существенно меньше плотности материала частиц  $\rho_s$ , то силы, обусловленные нестационарностью и неоднородностью движения (эффект присоединенной массы и сила Бассэ), могут не учитываться [2]. Вклад градиента давления (силы Архимеда) в межфазное взаимодействие в случае  $\rho_g/\rho_s \ll 1$  играет заметную роль только при относительно больших значениях объемной концентрации твердой фазы  $\alpha_s$ .

По характеру поведения в турбулентном потоке частицы условно могут быть разделены на мелкие, время релаксации которых меньше или порядка характерного времени жизни энергоемких вихрей несущей фазы, и крупные, время релаксации которых значительно превышает временной масштаб турбулентности. В случае мелких частиц осредненное скольжение твердой и газовой фаз незначительно. Для таких частиц описание движения и теплообмена между фазами может быть выполнено в рамках односкоростного и однотемпературного приближения. Мелкие частицы относительно хорошо вовлекаются в пульсационное движение несущей фазы и присутствие их даже в небольших концентрациях способно оказать заметное влияние на осредненные и пульсационные характеристики течения.

Для крупных частиц существенным является скоростное и температурное скольжение относительно несущей фазы. При этом определенную роль могут играть эффекты, обусловленные столкновениями частиц со стенками реактора и между собой. Кроме того, при расчете движения крупных частиц может возникнуть необходимость учета действия силы тяжести, а также силы Магнуса вследствие вращения частиц. Влияние крупных частиц на характеристики турбулентного потока играет существенную роль только

при наличии заметного осредненного скольжения фаз в результате турбулизации течения за счет образования турбулентного следа за частицами, разрушения вязкого подслоя вблизи поверхности и т.д. [85].

Частицы твердого топлива состоят из смеси летучего материала, углерода и золы и могут быть представлены как гомогенные сферические частицы, имеющие некоторое распределение по размеру, которое меняется по мере движения частиц в потоке. Уравнение, описывающее траекторию частицы, может быть записано в виде:

$$m_p dU_p/dt = F_D + F_B + F_O, \quad (5.28)$$

Здесь  $m_p$  и  $U_p$  – масса и скорость частицы;  $F_D = \pi d^2 \rho C_D |U_R| U_R / 8$  – сила межфазного взаимодействия, обусловленная вязким сопротивлением движению частицы в газовом потоке с коэффициентом сопротивления  $C_D$ ;  $F_B = \pi d(\rho_p - \rho_g)g/6$  – сила Архимеда;  $F_O$  – другие массовые силы;  $d$  – диаметр частицы;  $U_R$  – относительная скорость между газовой фазой и частицей;  $g$  – гравитационное ускорение.

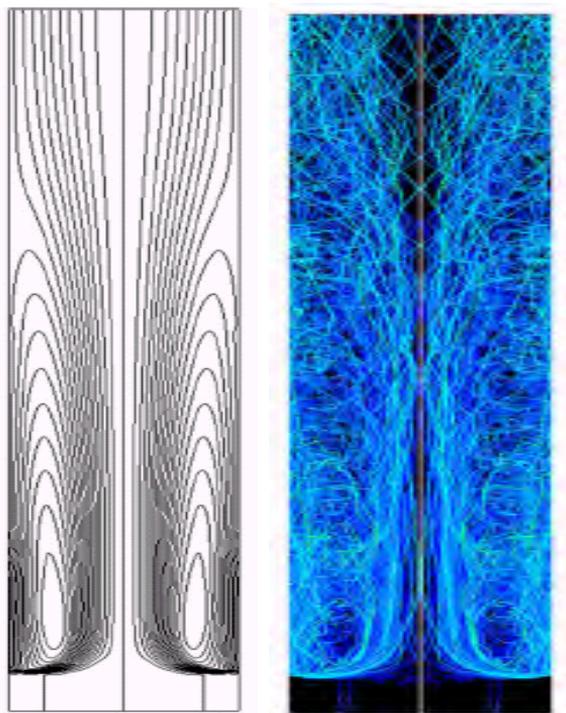
Теплообмен между частицей и газовой фазой определяется двумя физическими процессами: конвективным теплопереносом и тепловыделением в реакциях газификации. Тепловой эффект реакций термического разложения органической массы топлива мал и, как правило, не учитывается в общем уравнении теплопереноса угольных частиц. В этом случае изменение температуры одиночной частицы  $T_p$  в газовом потоке без учета радиационного теплообмена описывается уравнением:

$$\sum_i m_i C_{pi} dT_p/dt = \pi d \lambda Nu (T - T_p) + \sum_k H_k dm_k/dt, \quad (5.29)$$

Здесь  $m_i$  и  $C_{pi}$  – масса и теплоемкость  $i$ -го компонента угольной частицы;  $T$  и  $T_p$  – температура газа и частицы;  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности газовой фазы;  $N_u$  – число Нуссельта;  $H_k$  – теплота газификации кокса в реакциях с  $k = O_2, CO_2$  и  $H_2O$ .

Для определения характеристик турбулентного газодисперсного потока при смешанном эйлерово-лагранжевом описании движения среды используется итерационная процедура. На первом этапе итерационного процесса решается система уравнений, описывающая поведение несущей фазы без учета взаимодействия с частицами дискретной фазы. Далее вычисляются траектории движения группы частиц, имеющих разные начальные положения и размеры. Одновременно вычисляются источники членов, входящие в уравнения несущей фазы и определяющие взаимодействие частиц и газового потока. На втором этапе итерационного процесса вычисляется новое поле скоростей и температур несущей фазы с учетом вычисленных значений источников членов. Полученное поле используется для вычисления новых траекторий движения частиц.

Процедура повторяется до тех пор, пока не будет достигнута сходимость итерационного процесса при заданной точности вычисления основных характеристик течения.



**Рис. 5.23.** Линии тока несущей фазы и траектории движения частиц в реакторе-газификаторе с циркулирующим кипящим слоем, рассчитанные с помощью эйлерово-лагранжева описания движения среды [41]

Математические модели турбулентных газодисперсных течений, основанные на смешанном эйлерово-лагранжевом описании движения среды, достаточно широко используются при моделировании газификации твердого топлива в циркулирующих кипящих слоях. На рис. 5.23 приведены результаты расчета течения в реакторе-газификаторе с боковым вводом топлива и газифицирующих агентов [41]. На левой части рисунка показаны линии тока несущей фазы. Достаточно четко прослеживается циркуляционная зона вблизи стенки реактора, которая захватывает движущиеся частицы, траектории которых показаны на правой части рисунка. Интенсивное боковое и осевое движение частиц в нижней части реактора индуцируется вдуванием частиц через форсунки. Ядро потока остается практически свободным от частиц примерно до трети высоты реактора. Внутри циркуляционной зоны наблюдается высокая концентрация частиц, что отражает факт образования кипящего слоя.

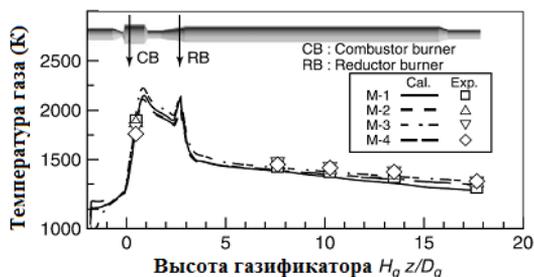


Рис. 5.24. Сравнение расчетных и измеренных профилей температуры в реакторе-газификаторе со спутным потоком [86]. Моделирование проведено с использованием эйлерово-лагранжевого описания газодисперсной среды

В камере горячие продукты сгорания из первой камеры смешиваются с угольной пылью, вызывая реакции пиролиза и газификации топлива. Несгоревший кокс на выходе из реактора собирается в циклонном сепараторе и возвращается в камеру сгорания. Результаты расчета профиля температуры и их сравнение с экспериментальными данными приведены на рис. 5.24. Процесс газификации проводился на австралийском черном угле с влажностью  $W = 4,2$  мас.%, зольностью  $A = 8,7$  мас.%, содержанием летучих продуктов  $V = 30,9$  мас.%, содержанием фиксированного углерода  $C = 56,2$  мас.% и составом органической массы (мас.%):  $C = 76,3$ ,  $H = 5,31$ ,  $N = 1,54$ ,  $O = 7,31$ ,  $S = 0,46$ . Как видно из рисунка, температура газа в камере сгорания много выше, чем в редуляторе, вследствие относительно более высокого количества воздуха, подаваемого в нее. С другой стороны, быстрое падение температуры газа на входе в редуктор объясняется реакциями газификации, которые являются эндотермическими и преобладающими в данной камере. Небольшое отличие в вариантах расчета связано с разными исходными

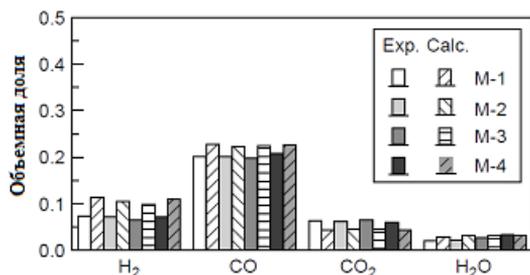


Рис. 5.25. Сравнение расчетных и измеренных концентраций основных газовых компонентов на выходе из реактора-газификатора со спутным потоком [86]. Моделирование проведено с использованием эйлерово-лагранжевого описания газодисперсной среды

Смешенное эйлерово-лагранжево описание движения турбулентной газодисперсной среды успешно применяется также при моделировании реакторов-газификаторов со спутным потоком [55, 86]. Модель [86] описывает двухкамерный реактор, состоящий из камеры сгорания и редуктора. В камере сгорания происходит сжигание угля и кокса, поступающего из циклонного сепаратора, в потоке вторичного воздуха. В реду-

кторе горячие продукты сгорания из первой камеры смешиваются с угольной пылью, вызывая реакции пиролиза и газификации топлива. Несгоревший кокс на выходе из реактора собирается в циклонном сепараторе и возвращается в камеру сгорания. Результаты расчета профиля температуры и их сравнение с экспериментальными данными приведены на рис. 5.24. Процесс газификации проводился на австралийском черном угле с влажностью  $W = 4,2$  мас.%, зольностью  $A = 8,7$  мас.%, содержанием летучих продуктов  $V = 30,9$  мас.%, содержанием фиксированного углерода  $C = 56,2$  мас.% и составом органической массы (мас.%):  $C = 76,3$ ,  $H = 5,31$ ,  $N = 1,54$ ,  $O = 7,31$ ,  $S = 0,46$ . Как видно из рисунка, температура газа в камере сгорания много выше, чем в редуляторе, вследствие относительно более высокого количества воздуха, подаваемого в нее. С другой стороны, быстрое падение температуры газа на входе в редуктор объясняется реакциями газификации, которые являются эндотермическими и преобладающими в данной камере. Небольшое отличие в вариантах расчета связано с разными исходными условиями проведения процесса. Сравнение расчетных и экспериментальных данных по составу газообразных продуктов газификации показано на рис. 5.25.

Траектории движения частиц обычно вычисляются с использованием поля осредненных скоростей несущего потока. Учет в рамках данного подхода стохастического характера движения частиц, обусловленного их взаимодей-

ствием с турбулентными пульсациями несущего потока, приводит к существенному увеличению объема вычислений, так как для получения статистически достоверной информации необходимо получить достаточно представительный ансамбль реализаций. Для описания данного эффекта может быть использована концепция интегрального временного масштаба, который определяется как время  $\tau$ , затрачиваемое частицей на турбулентные пульсации при ее движении вдоль усредненной траектории. Величину  $\tau$  можно определить с помощью эмпирической формулы:  $\tau = T_C k/\varepsilon$ , где  $T_C$  – эмпирическая константа, обычно полагаемая равной 0,15. На рис. 5.26 показано влияние константы TC на температуру и состав газовой фазы по высоте реактора-газификатора, работающего в режиме спутного потока [62]. Видно, что учет турбулентных пульсаций частиц может заметно повлиять на параметры процесса.

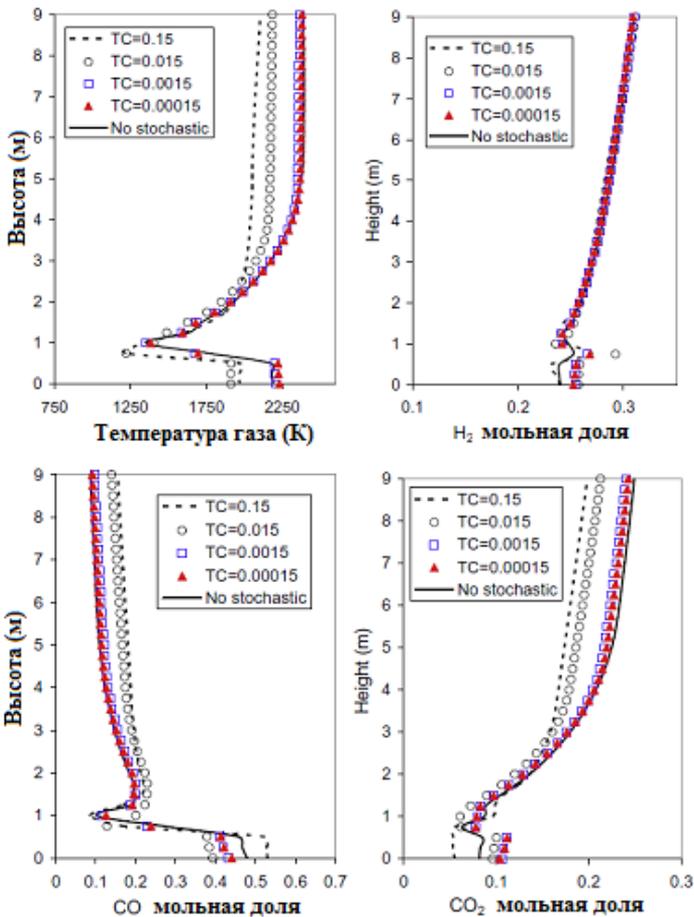


Рис. 5.26. Влияние турбулентных пульсаций частиц на температуру газовой фазы при кислородной газификации угля [62]

## Литература к главе V

1. **Smoot L.D. and Smith P.J.** Coal Combustion and Gasification. New York: Plenum Press, 1985.
2. **Волков Э.П., Зайчик Л.И., Першуков В.А.** Моделирование горения твердого топлива. М.: Наука, 1994.
3. **De Souza-Santos M.L.** Solid Fuels Combustion and Gasification: Modeling, Simulation, and Equipment Operations. New York: CRC Press, 2010.
4. Hobbs M. L., Radulovic P. T., and Smoot L. D. Combustion and gasification of coals in fixed-beds// Prog. Energy Combust. Sci. 1993. Vol. 19, No. 6. Pp. 505–586.
5. **Luckos A. and Bunt J.R.** Pressure-drop predictions in a fixed-bed coal gasifier// Fuel. 2011. Vol. 90, No. 3. Pp. 917–921.
6. **Kosky P.G. and Floess J.K.** Global model of countercurrent coal gasifiers// Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1980. Vol. 19. Pp. 586–592.
7. **Wang Z., Zhou J., Wang Q., Fan J., and Cen K.** Thermodynamic equilibrium analysis of hydrogen production by coal based on Coal/CaO/H<sub>2</sub>O gasification system// International Journal of Hydrogen Energy. 2006. Vol. 31, No. 7. Pp. 945–952.
8. **Bhattacharya A., Salam L., Dudukovic M.P., and Josef B.** Experimental and modeling studies in fixed-bed char gasification// Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1986. Vol. 25. Pp. 988–996.
9. **Mangena S.J., Bunt J.R., Waanders F.B., and Baker G.** Identification of reaction zones in a commercial Sasol-Lurgi fixed bed dry bottom gasifier operating on North-Dakota lignite// Fuel. 2011. Vol. 90, No. 1. Pp. 167–173.
10. **Radulovic P.T., Ghani M.U., and Smoot L.D.** An improved model for fixed bed coal combustion and gasification// Fuel. 1995. Vol. 74, No. 4. Pp. 582–594.
11. **Nagpal S., Sarcar T.K., and Sen P.K.** Simulation of petcoke gasification in slagging moving bed reactors// Fuel Process. Technol. 2005. Vol. 85, No. 6. Pp. 617–640.
12. **Liang P., Wang Z., and Bi J.** Simulation of coal by solid heat carrier in a moving-bed pyrolyzer// Fuel. 2008. Vol. 87, Nos. 4-5. Pp. 435–442.
13. **Sudiro M., Pellizzaro M., Bezzo F., and Bertuccio A.** Simulated moving bed technology applied to coal gasification// Chem. Eng. Res. Des. 2010. Vol. 88, No. 4. Pp. 465–475.
14. **Aylon E., Fernandez-Colino A., Murillo R. et al.** Waste tyre pyrolysis: Modeling of a moving bed reactor// Waste Manag. 2010. Vol. 30, No. 12. Pp. 2530–2536.
15. **Adanez J. and Labiano F.G.** Modeling of moving-bed coal gasifiers// Ind. Eng. Chem. Res. 1990. Vol. 29, No. 10. Pp. 2079–2088.
16. **Hobbs M.L., Radulovic P.T., and Smoot L.D.** Prediction of effluent compositions for fixed-bed coal gasifiers// Fuel. 1992. Vol. 71, No. 10. Pp. 1177–1194.

17. **Solomon P.R., Hamblen D.G., Carangelo R.M., Serio M.A., and Deshpande G.V.** General model of coal devolatilization// *Energy and Fuels*. 1988. Vol. 2, No. 4. Pp. 405–422.
18. **Sommariva S., Grana R., Maffei T., Pierucci S., and Ranzi E.** A kinetic approach to the mathematical model of fixed bed gasifiers// *Computers & Chemical Engineering*. 2011. Vol. 35, No. 5. Pp. 928–935.
19. **Sommariva S., Maffei T., Migliavacca G., Faravelli T., and Ranzi E.** A predictive multi-step kinetic model of coal devolatilization// *Fuel*. 2010. Vol. 89, No. 2. Pp. 318–328.
20. **Ranzi E., Dente M., Goldaniga A., Bozzano G., and Faravelli T.** Lump-ing procedures in detailed kinetic modeling of gasification, pyrolysis, partial oxidation and combustion of hydrocarbon mixtures// *Progress in Energy and Combustion Science*. 2001. Vol. 27, No. 1. Pp. 99–139.
21. **Grieco E.M. and Baldi G.** Predictive model for countercurrent coal gasifiers// *Chemical Engineering Science*. 2011. Vol. 66, No. 23. Pp. 5749–5761.
22. **Эйтс Дж.** Основы механики псевдооживления с приложениями. М.: Мир, 1986.
23. **Справочник по химии и технологии твердых горючих ископаемых/** Под ред. А. Н. Чистяковой. СПб: Синтез, 1996.
24. **Rajan R.R. and Wen C.Y.** A comprehensive model for fluidized bed coal combustors// *AIChE J.* 1980. Vol. 26, No. 4. Pp. 642–655.
25. **Волков Э.П., Егай М.Н., Шакарян Р.Ю.** Математическая модель процесса горения угля в топке с кипящим слоем// *ИФЖ.* 1987. Т. 52, № 6. С. 956–965.
26. **De Souza-Santos M.L.** Comprehensive modeling and simulation of fluid-ized bed boilers and gasifiers// *Fuel*. 1989. V.68, No. 12. Pp. 1507–1521.
27. **Yan H.M., Heidenreich C., and Zhang D.K.** Modeling of bubbling fluidized bed coal gasifiers// *Fuel*. 1999. Vol. 78, No. 9. Pp. 1027–1047.
28. **Kulasekaran S., Linjewile T.M., and Agarwal P.K.** Mathematical modeling of fluidized bed combustion// *Fuel*. 1999. Vol. 78, No. 4. Pp. 403–417.
29. **Chejne F. and Hernandez J.P.** Modeling and simulation of coal gasification process in fluidized bed// *Fuel*. 2002. Vol. 81, No. 13. Pp. 1687–1702.
30. **Ross D.P., Yan H.-M., Zhong Z., and Zhang D.** A non-isothermal model of a bubbling fluidized bed coal gasifier// *Fuel*. 2005. Vol. 84, No. 12–13. Pp. 1469–1481.
31. **De Souza-Santos M.L.** A new version of CSFB, comprehensive simulator for fluidized bed equipment// *Fuel*. 2007. V.86, No. 12–13. Pp. 1684–1709.
32. **Goyal A., Pushpavanam S., and Voolapalli R.K.** Modeling and simulation of co-gasification of coal and petcoke in a bubbling fluidized bed coal gasifier// *Fuel Process. Technol.* 2010. Vol. 91, No. 10. Pp. 1296–1307.
33. **Xu G., Murakami T., Suda T., Matsuzaw Y., and Tani H.** Two-stage dual fluidized bed gasification: Its conception and application to biomass// *Fuel Process. Technol.* 2009. Vol. 90, No. 1. Pp. 137–144.

34. **Yassin L., Lettieri P., Simons S.J.R., and Germana A.** Techno-economic performance of energy-from-waste fluidized bed combustion and gasification process in the UK context// *Chem. Eng. J.* 2009. Vol. 146, No. 3. Pp. 315–327.
35. **De Souza-Santos M.L.** CSFB applied to fluidized-bed gasification of special fuels// *Fuel.* 2009 Vol. 88, No. 5. Pp. 826–833.
36. **Kaushal P., Abedi J., and Mahinpey N.** A comprehensive mathematical model for biomass gasification in a bubbling fluidized bed reactor// *Fuel.* 2010. Vol. 89, No. 12. Pp. 3650–3661.
37. **Ross D.P., Yan H.-M., Zhong Z., and Zhang D.-K.** A non-isothermal model of a bubbling fluidised-bed coal gasifier// *Fuel.* 2005. Vol. 84, No. 12–13. Pp. 1469–1481.
38. **McIlveen-Wright D. R., Pinto F., Armesto L.** et al. A comparison of circulating fluidised bed combustion and gasification power plant technologies for processing mixtures of coal, biomass and plastic waste// *Fuel Processing Technology.* 2006. Vol. 87, No. 9. Pp. 793–801.
39. **Pallarès D. and Johnsson F.** Macroscopic modelling of fluid dynamics in large-scale circulating fluidized beds// *Progress in Energy and Combustion Science.* 2006. Vol. 32, No. 5-6. Pp. 539–569.
40. **Волков Э.П., Зайчик Л.И., Першуков В.А., Алешечкин А.Н.** Моделирование сжигания твердого топлива в циркуляционных системах // Доклады АН СССР. 1990. Т. 314, № 3. С. 622–624.
41. **Gräbner M., Ogriseck S., Meyer B.** Numerical simulation of coal gasification at circulating fluidised bed conditions// *Fuel Processing Technology.* 2007. Vol. 88, No. 10. Pp. 948–958.
42. **Harris D.J., Roberts D.G., and Henderson D.G.** Gasification behavior of Australian coals at high temperature and pressure// *Fuel.* 2006. Vol. 85, No. 2. Pp. 134–142.
43. **Chui E.H., Majeski A.J. Lu D.Y.** et al. Simulation of entrained flow coal gasification// *Energy Proc.* 2009. Vol. 1, No. 1. Pp. 503–509.
44. **Ni Q. and Williams A.A.** A simulation study on the performance of an entrained-flow coal gasifier// *Fuel.* 1995. Vol. 74, No. 1. Pp. 102–110.
45. **Vamvuka D., Woodburn E.T., and Senior P.R.** Modeling of an entrained flow coal gasifier. 1. Development of the model and general predictions// *Fuel.* 1995. Vol. 74, No. 10. Pp. 1452–1460.
46. **Choi Y. C., Li X. Y., Park T.J., Kim J.H., and Lee J.G.** Numerical study on the coal gasification characteristics in an entrained flow coal gasification// *Fuel.* 2001. Vol. 80, No. 15. Pp. 2193–2201.
47. **Nguyen T.D.B., Lim Y.-I., Song B.-H.** et al. Two-stage equilibrium model applicable to the wide range of operating conditions in entrained-flow coal gasifiers// *Fuel.* 2010. Vol. 89, No. 12. Pp. 3901–3910.
48. **Montagnaro F. and Salatino P.** Analysis of char-slag interaction and near-wall particle segregation in entrained-flow gasification coal// *Combustion and Flame.* 2010. Vol. 157, No. 5. Pp. 874–883.

49. **Головина Е.С., Калинин Р.А., Левицкий А.А.** и др. Исследование процесса газификации кокса методом математического моделирования// Физика горения и взрыва. 1988. Т. 24, № 5. С. 88–95.
50. **Уокер Ф.П., Остин Л.Г., Тайджен Дж. Дж.** Химические и физические свойства углерода. М.: Мир, 1069.
51. **Чуханов З.Ф.** Процессы газификации кокса и проблемы подземной газификации топлив. М.: Изд-во АН СССР, 1957.
52. **Герасимов Г.Я., Богачева Т.М.** Моделирование процесса кислородной газификации пылевидного топлива в газификаторе циклонного типа// Изв. РАН, Энергетика. 1999. № 6. С. 118–126.
53. **Brown B.W., Smoot L.D., and Hedman P.O.** Effect of coal type on entrained gasification// Fuel. 1986. Vol.65, No. 5. Pp. 673–678.
54. **Vascellari M., Arora R., Pollack M., and Hasse C.** Simulation of entrained flow gasification with advanced coal conversion submodels. Part 1: Pyrolysis// Fuel. 2013. Vol. 113. Pp. 654–669.
55. **Jeong H.J., Seo D.K., and Hwang J.** CFD modeling for coal size effect on coal gasification in a two-stage commercial entrained-bed gasifier with an improved char gasification model// Applied Energy. 2014. Vol. 123. Pp. 29–36.
56. **Veynante D. and Vervisch L.** Turbulent combustion modeling// Prog. Energy Combust. Sci. 2002. Vol. 28, No. 3. Pp. 193–266.
57. **Vicente W., Ochoa S., Aguilon J., and Barrios E.** An Eulerian model for the simulation of an entrained flow coal gasifier// Appl. Thermal Eng. 2003. Vol. 23, No. 15. Pp. 1993–2008.
58. **Патанкар С.** Численные методы решения задач теплообмена и динамики жидкости. М.: Мир, 1984.
59. **Патанкар С., Сполдинг Д.** Тепломассоперенос в пограничных слоях. М.: Энергия, 1971.
60. **Сударев А.В., Маев В.А.** Камеры сгорания газотурбинных установок. Интенсификация горения. Л.: Недра, 1990.
61. **Gouesbet G. and Berlemont A.** Eulerian and Lagrangian approaches for predicting the behavior of discrete particles in turbulent flows// Prog. Energy Combust. Sci. 1998. Vol. 25, No. 2. Pp. 133–159.
62. **Silaen A. and Wang T.** Effect of turbulence and devolatilization models on coal gasification simulation in an entrained-flow gasifier// International Journal of Heat and Mass Transfer. 2010. Vol. 53, No. 9-10. Pp. 2074–2091.
63. Турбулентные течения реагирующих газов/ Под ред. П.А. Либби и Ф. А. Вильямса. М.: Мир, 1083.
64. **Деревич И.В., Зайчик Л.И.** Уравнение для плотности вероятности скорости и температуры частиц в турбулентном потоке, моделируемом гауссовым случайным полем// Прикл. мат. мех. 1990. Т. 54 № 5. С. 767–774.
65. **Haworth D.C.** Progress in probability density function methods for turbulent reacting flows// Progress in Energy Combustion Science. 2010. Vol. 36, No. 2. Pp. 168–259.

66. **Деревич И.В.** Расчет турбулентного течения газозвеси частиц, интенсивно взаимодействующих со стенками канала// Прикладная механика и техническая физика. 1992. № 6. С. 73–81.

67. **Зайчик Л.И.** Модели турбулентного переноса импульса и тепла в дисперсной фазе, основанные на уравнениях для вторых и третьих моментов пульсаций скорости и температуры частиц// Инженерно-физический журн. 1992. Т. 63, № 4. С. 404–413.

68. **Wang X., Jin B., and Zhong W.** Three-dimensional simulation of fluidized bed coal gasification// Chemical Engineering and Processing: Process Intensification 2009. Vol. 48, No. 2. Pp. 695–705.

69. **Lauder B.E. and Spalding D.B.** The numerical computation of turbulent flows// Comput. Math. Appl. Mech. Eng. 1974. Vol. 3, No. 1. Pp. 269–289.

70. **Jones W.P. and Whitelaw J.H.** Calculation methods for reacting turbulent flows: a review// Combustion and Flame. 1982. Vol. 48, No. 1. Pp. 1–26.

71. **Viskanta R. and Menguc M.P.** Radiation heat transfer in combustion systems// Progress in Energy and Combustion Science. 1987. Vol. 13, No. 2. Pp. 97–160.

72. **Волков Э.П., Гусев И.Н., Зайчик Л.И.** Математическое моделирование топочных процессов в камерных пылеугольных топках энергетических котлов// Изв. РАН. Энергетика. 1992. Т. 38, № 2. С. 92–103.

73. **Абрамсон М.Н., Лисин Ф.Н.** О потоковых методах решения уравнения переноса излучения в цилиндрической геометрии// Теплофизика высоких температур. 1984. Т. 22, №1. С. 105–110.

74. **Watanabe H. and Otaka M.** Numerical simulation of coal gasification in entrained flow coal gasifier// Fuel. 2006. Vol. 85, Nos. 12–13. Pp. 1935–1943.

75. **Magnussen B. and Hjertager B.** On mathematical modeling of turbulent combustion with special emphasis on soot formation and combustion// Proceedings of the Combustion Institute. 1977. Vol. 16, No. 1. Pp. 719–729.

76. **Rehm M., Seifert P., and Meyer B.** Theoretical and numerical investigation on the EDC-model for turbulence–chemistry interaction at gasification conditions// Computers & Chemical Engineering. 2009. Vol. 33, No. 2. Pp. 402–407.

77. **Кузнецов В.Р., Сабельников В.А.** Турбулентность и горение. М.: Наука, 1986.

78. Турбулентные течения реагирующих газов/ Под ред. П. Либби и Ф. Вильямса. М.: Мир, 1983.

79. **Stöllinger M., Naud B., Roekaerts D., Beishuizen N., and Heinz S.** PDF modeling and simulations of pulverized coal combustion – Part 1: Theory and modeling// Combustion and Flame. 2013. Vol. 160, No. 2. Pp. 384–395.

80. **Peters N.** Laminar flamelet concepts in turbulent combustion// Proceedings of the Combustion Institute. 1986. Vol. 21. Pp. 1231–1250.

81. **Vascellari M., Xu H., and Hasse C.** Flamelet modeling of coal particle ignition// Proceedings of the Combustion Institute. 2013. Vol. 34, No. 2. Pp. 2445–2452.

82. **Vegendla S.N.P., Messig D., Weise S., and Hasse C.** Flamelet-Based Time-Scale Analysis of a High-Pressure Gasifier// *Energy and Fuels*. 2011. Vol. 25, No. 9. Pp. 3892–3899.

83. **Vascellari M. and Cau G.** Influence of turbulence–chemical interaction on CFD pulverized coal MILD combustion modeling// *Fuel*. 2012. Vol. 101. Pp. 90–101.

84. **Brown B.W., Smoot L.D., Smith P.J., and Hedman P.O.** Measurement and prediction of entrained-flow gasification process// *AIChE Journal*. 1988. Vol. 34, No. 3. Pp. 435–446.

85. **Shirolkar J.S., Coimbra C.F. M., and M.Q. McQuay.** Fundamental aspects of modeling turbulent particle dispersion in dilute flows// *Prog. Energy Combust. Sci.* 1996. Vol. 22, No. 4. Pp. 363–399.

86. **Watanabe H. and Otaka M.** Numerical simulation of coal gasification in entrained flow coal gasifier// *Fuel*. 2006. Vol. 85, No. 12-13. Pp. 1935–1943.

## Глава VI

# МОДЕЛЬ РЕАКТОРА-ПИРОЛИЗЕРА БАРАБАННОГО ТИПА

В настоящее время существует ряд технологий по термической переработке сланцев [1]. Тем не менее лишь некоторые из них нашли коммерческое применение. Разработанная в Энергетическом институте им. Г.М. Кржижановского (ЭНИИ) технология Galoter по пиролизу низкокалорийных твердых топлив на установках с твердым теплоносителем (УТТ) позволяет получать высококалорийное жидкое топливо и горючий полукоксовый газ [2]. Технология реализована в двух установках УТТ-3000 на Эстонской ТЭС (г. Нарва) для переработки на каждой установке 1 млн т/год прибалтийских сланцев, из которых получается 120–130 тыс. т жидкого топлива (сланцевых масел различных фракций) с теплотой сгорания порядка 38 МДж/кг и 35–38 млн  $\text{м}^3$  горючего газа калорийностью около 48 МДж/ $\text{м}^3$ . Сланцевое масло успешно применяется в качестве топлива в энергетических котлах, а также как сырье для производства масляного антисептика, дорожных битумов и других строительных материалов. Дизельная фракция может использоваться как топливо в газотурбинных установках.

Технология УТТ является наиболее эффективной из всех разработанных в мировой практике технологий получения искусственного топлива. Себестоимость получаемого масла может достигать 10–15\$ за баррель, что делает установки типа УТТ конкурентоспособными с труднодоступными нефтяными скважинами и, таким образом, открывает перспективу преодоления глобальной топливной проблемы – сокращения рентабельных запасов нефти в мире.

При разработке установок типа УТТ большую роль играет их рациональное аппаратурное оформление. В частности, это относится к выбору оптимальных конструктивных параметров и созданию метода расчета наиболее ответственного узла установки – реактора-пиролизера. При пиролизе сланца в реакторе-пиролизере частицы топлива в процессе нагрева размягчаются и проходят через стадию пластического состояния. Устранение спекания частиц в реакторе с насыпным слоем возможно благодаря осуществлению непрерывного движения смеси твердого топлива и теплоносителя. Простейшей конструкцией, позволяющей выполнить эти требования, является вращающийся горизонтальный барабан.

В данной главе приведены результаты экспериментальных и теоретических исследований, проведенных сотрудниками ЭНИИ им. Г.М. Кржижановского, которые легли в основу математической модели реактора-пиролизера барабанного типа, позволяющей наиболее полно описать совокупность физико-химических процессов, протекающих в реакторе. Для моделирования движения смеси топлива и теплоносителя в реакторе-пиролизере использованы экспериментальные данные [3] по зависимости основных па-

раметров динамической модели (скорость движения материала вдоль оси реактора, степень заполнения объема реактора твердой фазой, время пребывания смеси в реакторе) от расходных и конструктивных параметров реактора. Для определения кинетических параметров процесса использованы данные экспериментальных исследований высокотемпературного пиролиза сланца-кукерсита [4–5]. Процессы тепло- и массообмена при термической деструкции сланца в реакторе-пиролизере барабанного типа исследованы в работах [6–7]. Поведение одиночных частиц в процессе нагрева и термической деструкции органической массы сланца проанализировано в [8]. В качестве примера применения модели рассмотрен процесс пиролиза прибалтийского сланца-кукерсита в установке УТТ-3000.

## 6.1. Движение сыпучего материала в реакторе

Реакторы, главным рабочим узлом которых является горизонтальный или наклоненный под небольшим углом к горизонту вращающийся барабан, широко используются в различных отраслях промышленности (цементной, силикатной, химической, металлургической и т.д.). Общими признаками таких реакторов являются однотипность конструкции, мелкодисперсный сыпучий материал как объект переработки, а также общие закономерности движения сыпучего материала [9]. Разнообразны как технологическое назначение реакторов барабанного типа (от грохотов, в которых реализуется чисто механический процесс, до реакторов, где протекают тепло- и массообменные процессы, химические и биологические превращения), так и их размеры (от смесителей с объемом барабана менее  $1 \text{ м}^3$  до цементных печей с диаметром барабана до 7,5 м и длиной свыше 200 м).

Объектом переработки в реакторе барабанного типа является сыпучий материал, под которым понимается дисперсная система, состоящая из твердых частиц произвольной формы, находящихся в контакте. В зависимости от диаметра частиц  $d$  сыпучий материал может быть в следующих состояниях: пылевидном ( $d < 0,05 \text{ мм}$ ), порошкообразном ( $0,05 \text{ мм} < d < 0,5 \text{ мм}$ ), мелкозернистым ( $0,5 \text{ мм} < d < 2 \text{ мм}$ ), крупнозернистым ( $2 \text{ мм} < d < 10 \text{ мм}$ ) и кусковым ( $d > 10 \text{ мм}$ ). Физико-механические свойства сыпучего материала, определяющие его динамическое поведение и структурообразование, изучены пока слабо и нет единого мнения, какие из свойств надо регламентировать и учитывать при описании движения сыпучего материала [10].

Размер и форма частиц являются наиболее фундаментальными характеристиками сыпучего материала и относятся к так называемым первичным свойствам [11]. Гранулометрический или дисперсный состав сыпучего материала – характеристика, показывающая, какую долю или процент по массе, объему, поверхности или числу частиц составляют определенные частицы или группы частиц во всей массе сыпучего материала. К наиболее часто используемым на практике физическим свойствам сыпучих материалов

относятся влажность, гигроскопичность, плотность, насыпная плотность, температура плавления и т. д. В качестве характеристик второго порядка обычно используются углы естественного откоса, обрушения, трения, предел текучести, начальное сопротивление сдвигу, модуль деформации, коэффициент Пуассона, слеживаемость и т. д. [10].

Несмотря на широкое применение вращающихся барабанов в промышленности, их исследования не имеют универсального характера и далеко недостаточны. Большинство работ относится к исследованию движения материала в наклонных барабанах с открытым концом при относительно большой длине и при низких коэффициентах заполнения рабочего объема [12]. Экспериментальное исследование движения сыпучего материала вдоль оси таких реакторов позволило определить зависимость осевой скорости движения и степени заполнения реактора твердой фазой от конструктивных и рабочих параметров реактора (размеры, угол наклона оси вращения, скорость вращения, скорость подачи твердой фазы и т. д.) [13]. Для моделирования реакторов применяются как одномерные [14], так и трехмерные [15] математические модели, причем использование более сложных моделей не всегда дает адекватное описание процессов, протекающих в реакторе.

Специфичность реактора-пиролизера барабанного типа по сравнению с реакторами аналогичной конструкции, используемыми в других отраслях промышленности, заключается в том, что он относится к числу коротких (соотношение между длиной  $L$  и диаметром  $D$  равно 2–3) горизонтальных барабанов, вращающихся с малой скоростью (1–2 оборота в минуту). Такие реакторы работают с высокой степенью заполнения объема материалом ( $\varphi = 0,3–0,6$ ) при относительно малом времени пребывания твердой фазы ( $\tau = 600–1000$  с) и сравнительно высокой температуре ( $T = 700–900$  К). Экспериментальные исследования движения сыпучего материала в реакторе данного типа были впервые проведены в ЭНИНе им. Г.М. Кржижановского [3]. На основе анализа полученных экспериментальных данных была получена зависимость основных параметров динамики сыпучего материала в реакторе (скорость движения материала вдоль оси реактора, степень заполнения объема реактора твердой фазой, время пребывания смеси в реакторе) от расходных и конструктивных параметров реактора.

Высокая степень заполнения объема реактора-пиролизера твердой фазой наиболее просто достигается установкой на концах барабана подпорных колец. К подпорным кольцам привариваются патрубки, на которых устанавливаются концевые уплотнения специальной конструкции. Через эти патрубки производится загрузка и выгрузка твердой фазы. Движение сыпучего материала в осевом направлении происходит за счет разности высот слоя на входе в барабан и на выходе из него. Конструктивное выполнение выходного конца реактора по такой схеме определяется подпорным устройством в виде кольца с относительно малым по сравнению с  $D$  диаметром отверстия  $d$  и цилиндрическим патрубком длины  $l$ . Щель

между наружной поверхностью вращающегося патрубка и неподвижной системой продувается паром для устранения попадания туда парогазовой смеси из реактора. Схема реактора-пиролизера рассматриваемого типа приведена на рис. 6.1.

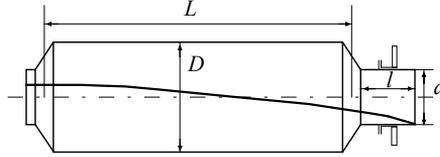


Рис. 6.1. Схема реактора-пиролизера барабанного типа

Скорость движения сыпучего материала  $u_r$  в горизонтальном направлении (или время пребывания частиц в реакторе  $\tau_r = L/u_r$ ) и степень заполнения реактора  $\phi$  зависят от расхода топлива  $G_f$  и расхода теплоносителя  $G_a$ , угловой скорости вращения реактора  $\omega$ , его диаметра  $D$  и длины  $L$ , а в реакторе с концевой диафрагмой также от размеров подпорного устройства (диаметра  $d$  и длины патрубка  $l$ ). В [3] на основе анализа экспериментальных данных установлено, что:

$$\phi = AR_s^p Fr^{0.05} (d/D)^q (1+l/D), \quad \tau_r = \rho_s \phi V / (G_f + G_a), \quad (6.1)$$

где  $R_s = 2\pi (G_f + G_a) / (\rho_s \omega V)$  — удельное напряжение реактора по твердой фазе;  $Fr = (\omega/2\pi)^2 D/g$  — число Фруда;  $\rho_s$  — средняя плотность твердой фазы;  $V = 0,25\pi D^2 L$  — объем реактора;  $g$  — ускорение свободного движения. При  $R_s = 0,01 - 0,20$ ;  $Fr = (3 - 110) \times 10^{-5}$ ;  $L/D = 1,8 - 5,0$ ;  $d/D = 0,24 - 0,64$  и  $l/D = 0,005 - 0,5$  параметры  $A$ ,  $p$ , и  $q$  в зависимостях (6.1) равны:  $A = 0,066 \exp(0,95 L/D)$ ,  $p = 0,18 (L/D - 1) d/D$  и  $q = 0,5 (L/D - 3,1)$ .

## 6.2. Теплообмен между частицами топлива и теплоносителя

Одним из важных этапов при создании математической модели пиролиза твердого топлива является разработка модели поведения отдельной частицы топлива, помещенной в высокотемпературную область. Основные закономерности теплообмена между частицами твердого топлива и теплоносителя в реакторе-пиролизере были рассмотрены в [7], где для описания термического разложения сланца была использована модель реактора идеального вытеснения. В реакторе идеального вытеснения каждый элементарный объем движущейся среды рассматривается как перемещающаяся вдоль оси реактора со скоростью  $u$  открытая химическая система, обменивающаяся веществом и энергией лишь с окружающей средой.

Рассмотрим сначала особенности теплообмена в системе полидисперсных частиц топлива постоянного размера, помещенных в засыпку из мел-

ких частиц теплоносителя (золы), а затем учтем влияние дробления частиц. Предположим, что размеры частиц теплоносителя достаточно малы, чтобы считать их изотермическими, а смешение их с частицами топлива происходит мгновенно и равномерно на входе в реактор. Последнее предположение не является достаточно корректным, так как известно, что после смешивания твердых компонентов с разным размером частиц мелкие частицы при движении смеси вдоль оси вращающегося реактора начинают концентрироваться в окрестностях центра циркуляции смеси, образуя так называемое ядро сегрегации [9]. Это нарушает однородность смеси и тем самым затрудняет теплообмен между частицами теплоносителя и топлива.

Для учета полидисперсности топлива разобьем частицы топлива на фракции, в каждой из которых размеры частиц одинаковы. Уравнение, описывающее теплообмен между частицами топлива и теплоносителя при постоянных значениях теплоемкостей и отсутствии теплопотерь через стенки реактора, имеет вид [8]:

$$c_a G_a [T_{a,0} - T_a(t)] = c_f G_f \sum_{k=1}^N f_k (4/3\pi R_k^3)^{-3} \int_0^{R_k} [T(r,t) - T_{f,0}] 4\pi r^2 dr. \quad (6.2)$$

где  $c_a$  и  $T_a$  – теплоемкость и температура частиц теплоносителя;  $N$  – число фракций;  $f_k$  – массовая доля частиц фракции  $k$  в общей массе топлива;  $R_k$  – радиус частиц фракции  $k$ ;  $c_f$  – теплоемкость частиц топлива;  $T_{a,0}$  и  $T_{f,0}$  – начальные температуры частиц теплоносителя и топлива. Предполагается, что тепловой эффект реакций термического разложения органической массы топлива мал [16].

Уравнение теплопроводности, описывающее прогрев частицы топлива, в сферической системе координат имеет вид:

$$\rho_f c_f \partial T(r,t) / \partial t = \lambda_f r^{-2} \partial / \partial [r^2 \partial / \partial T(r,t) / \partial r], \quad (6.3)$$

где  $\rho_f$  и  $\lambda_f$  – плотность и теплопроводность частицы топлива.

Как показано в [17], тепло от частиц засыпки к нагреваемой частице топлива передается главным образом теплопроводностью через газовую прослойку. Этот процесс может быть представлен как теплообмен между двумя поверхностями, удаленными друг от друга на расстояние  $\delta$ , с числом Нуссельта  $Nu = \beta \delta / \lambda_{gas} = 1,0$ , где  $\beta$  – коэффициент теплообмена между частицей топлива и теплоносителем. Поэтому граничные условия на поверхности частицы фракции  $k$  и в ее центре имеют вид:

$$-\lambda_f \partial T(r,t) / \partial r \Big|_{r=R_k} = \beta [T(R_k,t) - T_a(t)], \quad \partial T(r,t) / \partial r \Big|_{r=0} = 0. \quad (6.4)$$

Для эффективной толщины газовой прослойки  $\delta$  можно принять значение  $\delta \cong 0,13 R_k$  при  $R_k = 5 - 10 \text{ mm}$  [17].

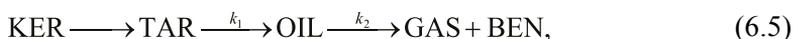
Следующим этапом в создании математической модели, описывающей теплообмен между частицами топлива и теплоносителя, является рассмо-

трение полидисперсной системы частиц с учетом дробления. Сланец представляет собой пористую мелкозернистую структуру, состоящую из неорганического скелета и органических вкраплений, размеры которых доходят до 100 мкм. Начальная пористость частиц сланца  $\varepsilon_0$  достаточно велика и для прибалтийского сланца-кукерсита равна 0,19 [18]. В процессе термической деструкции органической массы сланца пористость частиц увеличивается, достигая максимальной величины  $\varepsilon_{max}$  при полной конверсии органической массы в летучие продукты. При этом неорганический скелет в результате механического воздействия зольного теплоносителя разрушается.

В процессе прогрева крупных частиц топлива термическая деструкция органической массы начинается с периферии, постепенно продвигаясь вглубь частицы. Максимальное значение пористости имеет место вблизи поверхности частицы. Предположим, что процесс разрушения неорганического скелета частицы начинается при достижении локальной пористости  $\varepsilon_{(r,t)}$  вблизи поверхности частицы некоторого критического значения  $\varepsilon_{cr}$ . Радиус частицы при этом уменьшается, а отколовшаяся внешняя оболочка рассыпается и смешивается с зольной массой, приобретая ее температуру и быстро теряя остатки органической массы. Математически это выражается в том, что решение уравнения теплопроводности (6.3) в радиальном направлении проводится уже не до радиуса частицы  $R_p$ , а до величины  $R_{cr}$ , при которой пористость  $\varepsilon$  достигает своего критического значения  $\varepsilon_{cr}$ . Граничное условие (6.4) также сдвигается внутрь исходной частицы топлива, что приводит к увеличению скорости прогрева частицы и, соответственно, уменьшению характерного времени протекания основного процесса.

### 6.3. Термическое разложение керогена и выход сланцевого масла

При нагреве частиц сланца в реакторе-пиролизере при их контакте с твердым теплоносителем органическая масса сланца – кероген (KER) переходит в пластическое состояние, из которого выделяется смола (TAR), впоследствии распадающаяся на смесь жидких углеводородов, газ (GAS) и кокс (COKE) [20]. Из смеси жидких углеводородов обычно выделяют более тяжелую составляющую – сланцевое масло (OIL) и более легкую составляющую – газовый бензин (BEN). Анализ экспериментальных данных [5], полученных в ЭНИНе им. Г.М. Кржижановского на установке по высокоскоростному пиролизу мелких сланцевых частиц, позволяет предложить следующую кинетическую схему процесса:



где  $k_1$  и  $k_2$  – константы скорости разложения смолы и сланцевого масла. Если предположить, что реакции термической деструкции идут в соответствии с первым порядком по концентрациям компонентов, то разложение

смолы и выделение летучих в газовую фазу описываются кинетическими уравнениями вида:

$$d_{ci}/d_t = w_i,$$

$$w_{tar} = -k_1 c_{tar}, w_{oil} = k_1 c_{tar} - k_2 c_{oil},$$

$$w_{gas} = k_2 g_{as} c_{oil}, w_{ben} = k_2 b_{en} c_{oil}$$
(6.6)

где  $c_i$  – концентрация  $i$ -го компонента, кг/(кг сухого сланца),  $w_i$  – скорость образования компонента  $i$  в процессе пиролиза.

Значения константы скорости  $k_1$  для керогена прибалтийского сланца-кукерсита, восстановленные на основании экспериментальных данных [5], могут быть аппроксимированы зависимостью  $k_1 = 6,31 \times 10^{13} \exp(-25600/T) \text{ c}^{-1}$ , которая близка к данным [20] для керогенов типа П/И [21]. Соответствующее выражение для константы скорости  $k_2$  было получено в [8], как аппроксимация экспериментальных данных [5]:  $k_2 = k_{2,gas} + k_{2,ben} = 9,0 \times 10^3 \exp(-7400/T) \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{2,gas}/k_{2,ben} = 4$ .

Учтем коксование выделившейся смолы внутри сланцевых частиц. Система кинетических уравнений (6.6) и полученные значения констант скорости  $k_1$  и  $k_2$  справедливы для небольших сланцевых частиц (размером меньше 100 мкм), которые имеют малое внутреннее термическое сопротивление и нагреваются со скоростями порядка  $10^4$ – $10^5$  К/с. При этом кинетика процесса не зависит от диаметра частиц. Более крупные частицы нагреваются не мгновенно, внутри них появляются значительные температурные градиенты. Продукты пиролиза, образующиеся в частицах, мигрируют через поры наружу. При этом протекают различные вторичные реакции – в основном крекинг, конденсация и полимеризация смолы с отложением некоторого количества углерода (кокса) и выделением соответствующего количества газа. В соответствии с этим кинетическая схема процесса (6.5) должна быть дополнена конкурирующим механизмом:



Для определения  $k_3$  в [8] были использованы экспериментальные данные [22] по пиролизу крупных сланцевых частиц (средний размер частиц порядка 10 мм). В экспериментах частицы сланца нагревались с заданной скоростью нагрева до определенной температуры и после 15-минутной выдержки быстро охлаждались. Система эвакуации летучих и расположение частиц сланца в монослое обеспечивали незначительную продолжительность контакта продуктов пиролиза с твердым материалом, что устраняло искажающее действие вторичных контактно-пиролитических процессов. Значения константы скорости  $k_3$  находились путем подгонки расчетных данных по пи-

ролизу частиц сланца к измеренным значениям концентраций компонентов. Расчеты проводились для частиц диаметром 10 мм с учетом неравномерности прогрева частиц (решалось уравнение теплопроводности). В результате для  $k_3$  получено выражение  $k_3 = 5,5 \times 10^{11} \exp(-23000/T) \text{ с}^{-1}$ .

Следующим этапом при построении кинетической модели термического разложения керогена является включение в расчетную схему процесса коксования сланцевого масла на частицах теплоносителя. Выделившиеся в результате пиролиза сланца летучие перед попаданием в зону свободного пространства в верхней части реактора фильтруются через слой твердых частиц топлива и теплоносителя (зола). Так как массовый расход теплоносителя, как правило, много больше расхода топлива, коксование сланцевого масла на зольных частицах может вносить значительный вклад в кинетику вторичных химических реакций. Кинетика коксования рассмотрена в [23], где для описания изменения концентрации кокса  $c_{\text{coke}}$  (кг/кг сухого сланца) предложено следующее кинетическое уравнение:

$$dc_{\text{coke}} / dt = w_{\text{coke}}, \quad w_{\text{coke}} = (G_a / G_f) k_{\text{coke}} y_{\text{oil}} (1 + B_{\text{coke}} k_{\text{coke}} y_{\text{oil}} t)^{-1}, \quad (6.8)$$

где  $G_f$  и  $G_a$  – массовые расходы топлива и теплоносителя (кг/с);  $k_{\text{coke}}$  – константа скорости карбонизации паров сланцевого масла на зольных частицах ( $\text{м}^3/\text{кг} \cdot \text{с}$ );  $y_{\text{oil}}$  – концентрация паров сланцевого масла в газе ( $\text{кг}/\text{м}^3$ );  $B_{\text{coke}}$  – константа дезактивации в процессе коксования паров сланцевого масла;  $t$  – время процесса. Величина  $y_{\text{oil}}$  может быть представлена в виде:  $y_{\text{oil}} = \rho_{\text{gas}} G_{\text{oil}} / G_{\text{gas}}$ , где  $G_i$  – скорость выделения компонента  $i$  из частиц сланца во всем объеме реактора (кг/с). Для  $\rho_{\text{gas}}$  можно предложить следующее аппроксимирующее выражение:  $\rho_{\text{gas}} = 1,10 (300/T) \text{ кг}/\text{м}^3$ . Величины  $G_{\text{oil}}$  и  $G_{\text{gas}}$  определяются в результате численного моделирования процесса пиролиза сланца. Кинетические константы коксования в соответствии с данными [23] равны:  $B_{\text{coke}} = 215$ ,  $k_{\text{coke}} = 0,0104 \text{ м}^3/(\text{кг} \cdot \text{с})$ .

Рассмотрим химические реакции термического разложения выделившихся летучих в свободном объеме реактора. Численное решение системы уравнений теплообмена (6.2) – (6.4) совместно с системой кинетических уравнений (6.6) и (6.8) позволяет рассчитать динамику процесса термического разложения твердого топлива при его движении вдоль оси реактора. Для скорости выделения  $G_i$  компонента  $i$  из частиц сланца в свободный объем реактора по всей его длине имеем:

$$G_i = G_f \int_0^{\tau_r} \left[ \sum_{k=1}^N 3 f_k R_k^{-3} \int_0^{R_k} r^2 w_i(r, t) dr + w_{\text{coke},i}(t) \right] dt. \quad (6.9)$$

Здесь предполагается, что выделившиеся летучие быстро просачиваются в свободный объем реактора, где начинается разложение сланцевого мас-

ла. Интегрирование в (6.9) по времени до величины  $t$  дает скорость выделения компонента  $i$  на отрезке от начала ввода топлива и теплоносителя до координаты  $z = u_r t$ , где  $u_r$  – скорость движения твердого материала в осевом направлении реактора.

Выделяющиеся продукты термической деструкции сланца не сразу покидают реактор, а некоторое время движутся в свободном от топлива и теплоносителя объеме реактора-пиролизера. При этом протекает реакция разложения OIL на GAS и BEN. Для учета этого процесса воспользуемся моделью реактора идеального смешения, в котором за счет интенсивного перемешивания достигается однородный состав реагирующей газовой смеси. В объем реактора подается исходная смесь с постоянными массовыми скоростями компонентов  $G_{i,0}$ , которые являются результатом решения задачи о выделении летучих (см. выражение (6.9), в котором  $G_i$  заменяются на  $G_{i,0}$ ). Температура в объеме предполагается равной установившейся температуре засыпки из топлива и теплоносителя.

Система кинетических уравнений, описывающая изменение со временем концентраций  $c_i$ , в рассматриваемом случае имеет вид:

$$dc_i / dt = -(c_i - c_{i0}) / \tau + w_i, \quad (6.10)$$

где  $\tau = \rho_{gas} (1-\phi)V/G_{gas}$  – характерное время пребывания газовой смеси в свободном объеме реактора,  $\phi$  – степень заполнения реактора твердой фазой,  $G_{gas}$  – скорость выделения газа в реактор объема  $V$  в процессе пиролиза. Скорости химического реагирования по отдельным компонентам  $w_i$  включают только разложение сланцевого масла (OIL) на газ (GAS) и газовый бензин (BEN).

Важнейшей особенностью процессов, протекающих в реакторе идеального смешения при постоянной скорости массопередачи, является установление стационарного режима, когда  $d_i/dt = 0$ . В стационарном состоянии из (6.10) имеем:  $c_i = c_{i0} + \tau w_i$ . Так как скорости химического реагирования  $w_i$  линейны относительно концентраций, концентрации  $c_i$  в этом выражении можно заменить на соответствующие массовые расходы. С учетом выражений (6.6) для величин  $w_i$  получаем следующую систему алгебраических уравнений относительно неизвестных величин  $G_i$ :

$$G_{gas} = G_{gas,0} + \tau k_{2,gas} G_{oil}, \quad G_{oil} = G_{oil,0} - \tau k_2 G_{oil}, \quad G_{ben} = G_{ben,0} + \tau k_{2,ben} G_{oil}.$$

С помощью несложных преобразований система сводится к квадратному уравнению относительно скорости  $G_{gas}$ . Таким образом, на выходе из реактора-пиролизера получают несколько измененные значения массовых расходов  $G_i$  по сравнению с  $G_{i,0}$ .

## 6.4. Результаты численного моделирования

Расчет физико-химических процессов в реакторе-пиролизере барабанного типа применительно к установке по переработке сланцев методом УТТ начинается с определения характерного времени пребывания твердого материала в реакторе  $\tau_r$ . Для этого задаются расходы топлива и теплоносителя, угловая скорость вращения реактора и его геометрические размеры, которые затем подставляются в эмпирические зависимости (6.1). Дальнейшая вычислительная процедура связана с решением уравнения теплопроводности (6.3) и уравнения теплового баланса (6.2), что позволяет описать процесс прогрева частиц топлива и охлаждения частиц теплоносителя.

Для определения основных закономерностей физико-химических процессов, протекающих в реакторе-пиролизере, рассмотрим пример конструктивного выполнения реактора производительностью по сланцу  $G_f = 200$  т/сутки = 2,32 кг/с. При значении отношения расхода теплоносителя к расходу топлива  $G_d/G_f = 3$ , угловой скорости вращения реактора  $\omega = 0,15$  с<sup>-1</sup> (1,43 оборота в минуту) и геометрических параметрах установки:  $D = 2$  м,  $L = 4$  м,  $d = 1$  м,  $l = 0,5$  м получаем из (6.1) степень заполнения реактора твердой фазой  $\phi = 0,369$ , среднее время пребывания частиц в реакторе  $\tau_r = 600$  с и скорость движения твердого материала в осевом направлении реактора  $u_r = 6,667 \times 10^{-3}$  м/с.

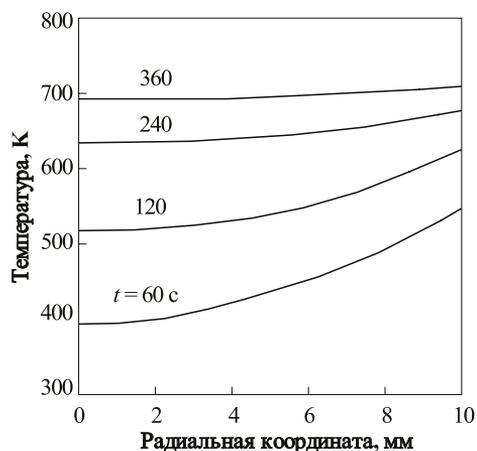
Для учета полидисперсности топлива сланцевые частицы разбиваются на определенное число фракций, а расчетный размер фракции находится как средний в пределах каждой фракции. В качестве примера для данного варианта расчета зададим следующий фракционный состав топлива:

|                  |      |      |      |      |      |
|------------------|------|------|------|------|------|
| $f_k$            | 0,07 | 0,23 | 0,40 | 0,25 | 0,05 |
| $R_k, \text{mm}$ | 1,25 | 2,50 | 5,00 | 7,50 | 10,0 |

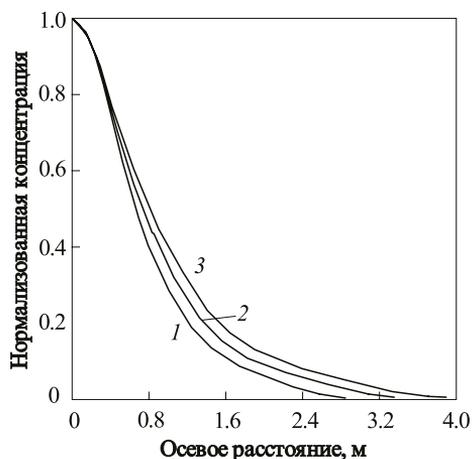
Будем считать, что начальная температура сухих частиц топлива  $T_0 = 293$  К, начальная температура теплоносителя на входе в реактор  $T_{a0} = 850$  К. Для теплофизических характеристик твердых частиц примем следующие средние значения [24]:  $c_f = 1,0$  кДж/(кг·К),  $\rho_f = 1200$  кг/м<sup>3</sup>,  $\lambda_f = 0,3$  Вт/(м·К). Начальное массовое содержание керогена в сухой массе сланца  $c_{ker,0} = 0,376$ , начальная пористость  $\varepsilon_0 = 0,19$ .

Результаты расчета динамики прогрева частиц топлива при движении смеси топливо-теплоноситель вдоль оси пиролизера приведены на рис. 6.2. Анализ рисунка показывает, что прогрев частиц с радиусом 10 мм в основном завершается через 360 с, что при длине реактора  $L = 4$  м и скорости движения твердого материала в осевом направлении реактора  $u_r = 6,667 \times 10^{-3}$  м/с соответствует осевой координате по длине реактора  $z/L$  порядка 0,6. Более мелкие частицы сланца при их контакте с горячими

частицами теплоносителя нагреваются быстрее, протекающие в них физико-химические процессы завершаются на более коротком расстоянии от места ввода топлива и теплоносителя.



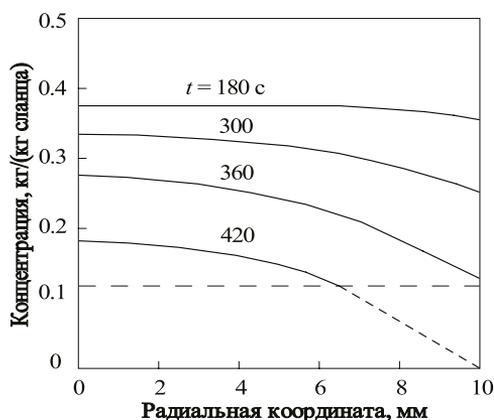
**Рис. 6.2.** Динамика прогрева сланцевых частиц в реакторе-пиролизере.  $G_a/G_f = 3$ ,  $R = 10$  мм,  $T_{a,0} = 850$  К,  $T_{f,0} = 293$  К



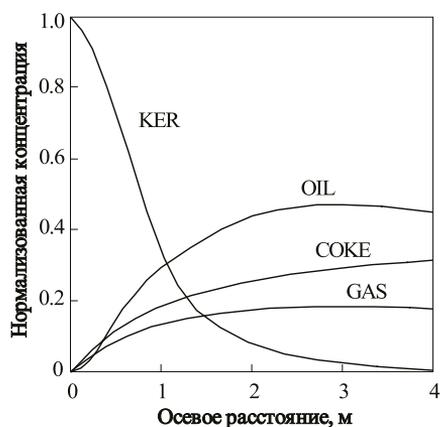
**Рис. 6.3.** Влияние дробления частиц на динамику разложения керогена при движении смеси топливо/теплоноситель вдоль оси реактора. Критическая пористость  $\varepsilon_{cr} = 0,25$  (1);  $0,3$  (2);  $0,4$  (3).  $G_a/G_f = 3$ ,  $L = 4$  м,  $T_{a,0} = 850$  К,  $T_{f,0} = 293$  К

Для оценки влияния дробления частиц сланца на их прогрев и скорость выделения летучих была проведена серия расчетов с различными значениями критической пористости  $\varepsilon_{cr}$ . Для прибалтийского сланца-кукерсита пористость частиц меняется от начальной пористости  $\varepsilon_0 = 0,19$  до максимальной пористости  $\varepsilon_{max} = 0,50$ , когда вся органическая масса выделяется в газовую фазу в виде летучих. На рис. 6.3 приведены результаты расчета динамики разрушения органической массы сланца при различных значениях критической пористости  $\varepsilon_{cr}$ . Видно, что изменение этого параметра в пределах от  $0,25$  до  $0,50$  мало влияет на поведение нормализованной концентрации керогена  $c_{ker}$ . Для дальнейших расчетов было принято наиболее реальное значение  $\varepsilon_{cr}$ , равное  $0,4$ , которое соответствует остаточной концентрации керогена в сланце  $0,1$  кг/кг сланца.

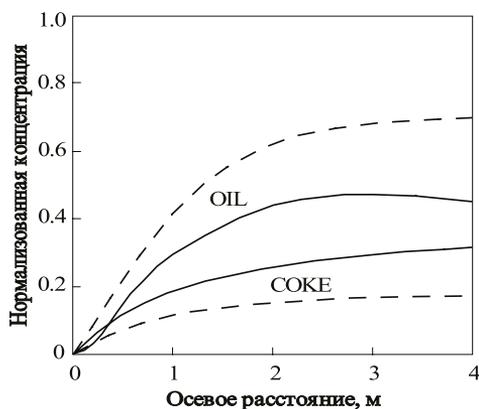
Динамика разложения керогена внутри частиц сланца радиуса  $10$  мм приведена на рис. 6.4. Видно, что по мере движения смеси топливо-теплоноситель вдоль оси пиролизера концентрация керогена в частицах уменьшается и при достижении  $c_{ker}$  значения  $0,117$ , соответствующего принятой критической пористости частицы  $\varepsilon_{cr} = 0,4$ , внешняя оболочка частицы рассыпается и смешивается с зольной массой, приобретая ее температуру. При этом обломки оболочки быстро теряют остатки органической массы, что показано на рисунке штриховой линией.



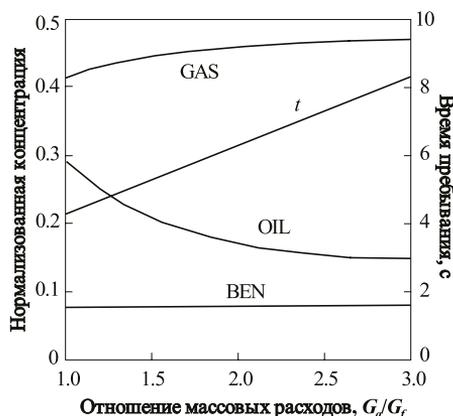
**Рис. 6.4.** Динамика разложения керогена внутри сланцевой частицы.  $G_a/G_f = 3$ ,  $R = 10$  мм,  $T_{a,0} = 850$  К,  $T_{f,0} = 293$  К,  $c_{ker,0} = 0,376$  кг/(кг сланца),  $\varepsilon_{crit} = 0,4$



**Рис. 6.5.** Динамика преобразования керогена в продукты его термической деструкции при движении смеси топливо-теплоноситель вдоль оси пиролизера:  $G_a/G_f = 3$ ,  $T_{a0} = 850$  К,  $T_{f0} = 293$  К



**Рис. 6.6.** Динамика коксования сланцевого масла при движении смеси топливо-теплоноситель вдоль оси пиролизера:  $G_a/G_f = 3$ ,  $T_{a0} = 850$  К,  $T_{f0} = 293$  К. Пунктиром показаны расчетные кривые без учета отложения OIL на частицах золы



**Рис. 6.7.** Состав газообразных продуктов пиролиза на выходе из реактора идеального смешения и время пребывания смеси  $\tau$  в реакторе в зависимости от  $G_a/G_f$ :  $T_a = 710$  К,  $G_a + G_f = 9,27$  кг/с

Динамика преобразования керогена в продукты его термической деструкции в режиме идеального вытеснения (без учета разложения сланцевого масла в свободном от твердой фазы объеме пиролизера) показана на рис. 6.5. Из анализа рисунка следует, что по мере разрушения керогена увеличивается концентрация сланцевого масла OIL. Одновременно растет концентрация конденсированного углерода COKE в частицах топлива и зо-

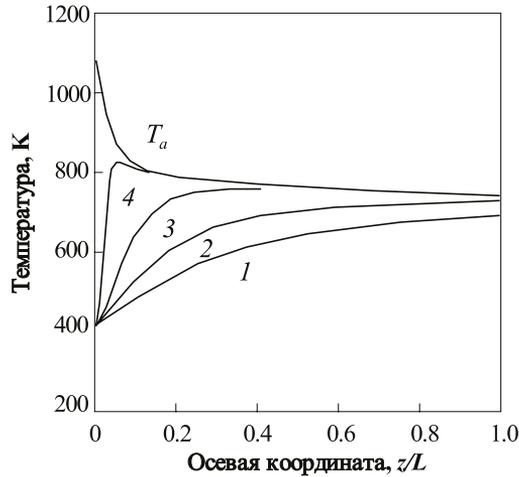
льного теплоносителя за счет протекания вторичных химических процессов. Небольшое уменьшение концентрации сланцевого масла на конечном участке реактора объясняется его коксованием на частицах теплоносителя. Роль кинетики отложения OIL на частицах золы в общем процессе коксования продуктов пиролиза показана на рис. 6.6. Как видно из рисунка, коксование сланцевого масла на частицах золы дает почти половину общего количества кокса, выносимого из пиролизера с твердой фазой.

На рис. 6.7 приведены результаты расчета кинетики разложения сланцевого масла в свободном от топлива и теплоносителя объеме реактора-пиролизера (реактор идеального смешения). Расчет проведен для различных отношений  $G_a/G_f$  при постоянстве общего расхода смеси топлива и теплоносителя и конечной температуры смеси. Как видно из рисунка, массовая концентрация газа и газового бензина слабо зависит от отношения  $G_a/G_f$ . Уменьшение массовой концентрации OIL с увеличением  $G_a/G_f$  объясняется увеличением коксования OIL на частицах золы при увеличении расхода  $G_a$ . Эффект кинетики разложения сланцевого масла в надслоевом пространстве хорошо виден при сравнении массовых концентраций компонентов на рис. 6,5, где приведены данные расчета при  $G_a/G_f = 3$ , с массовыми концентрациями компонентов на рис. 6.7. За счет разложения OIL концентрация GAS увеличивается в два раза, концентрация OIL уменьшается почти в три раза.

Таким образом, результаты тестового расчета процесса пиролиза сланца показывают, что дробление частиц не оказывает существенного влияния на динамику процесса. Вторичные химические реакции коксования приводят к значительному выносу из реактора углерода на зольных частицах. Реакции разложения продуктов пиролиза в надслоевом пространстве реактора ведут к уменьшению доли сланцевого масла в общей массе газофазных продуктов пиролиза и увеличению доли газа и газового бензина.

Расчет реального реактора-пиролизера барабанного типа проведен применительно к установке по переработке сланцев УТТ-3000. Технические характеристики реактора приведены в [3]. В частности, внутренний диаметр реактора  $D$  и его длина  $L$  равны, соответственно, 4,38 и 14,4 м, размеры подпорного устройства:  $d = 2,2$  м и  $l = 1,2$  м, а угловая скорость вращения реактора:  $\omega = 0,094 \text{ с}^{-1}$  (0,9 оборота в минуту). Рабочие параметры реактора выбраны на основании эксплуатационных характеристик установки УТТ-3000, работающей на Эстонской ТЭС, которые приведены в [25]. Расходы топлива  $G_f$  и теплоносителя  $G_a$  приняты равными, соответственно, 32,4 и 74,5 кг/с, начальные температуры топлива и теплоносителя:  $T_{f,0} = 418 \text{ К}$  и  $T_{a,0} = 1070 \text{ К}$ . При данных параметрах реактора расчет по формулам (6.1) дает среднее время пребывания частиц в реакторе  $\tau_r = 21,8$  мин. и степень заполнения реактора твердой фазой  $\phi = 0,54$ .

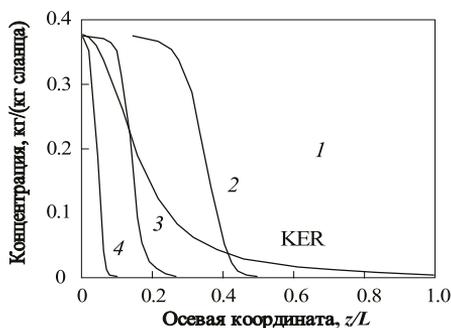
Динамика прогрева частиц топлива различных фракций и охлаждения теплоносителя по мере продвижения смеси твердых частиц вдоль оси реак-



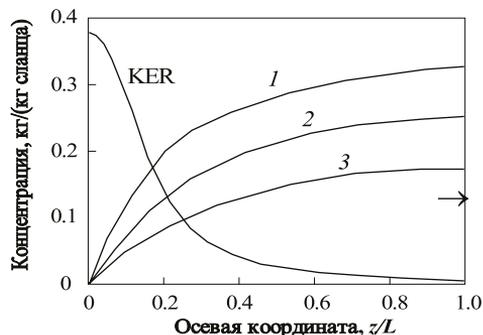
**Рис. 6.8.** Зависимость температуры теплоносителя  $T_a$  и различных фракций сланца от осевой координаты реактора-пиролизера в установке УГТ-3000. Цифры 1 – 4 у кривых соответствуют среднему размеру частиц фракции 5, 10, 15 и 20 мм, соответственно

тора показана на рис. 6.8. Анализ рисунка показывает, что частицы мелких фракций быстро нагреваются до температуры теплоносителя, а затем вместе с ним медленно остывают до конечной температуры  $T = 740$  К на выходе из реактора. Частицы крупных фракций с диаметром частиц порядка 20 мм прогреваются значительно медленнее и на выходе из реактора имеют температуру примерно на 50 К меньше, чем температура теплоносителя. Приведенные температуры относятся к центру частиц. Температура поверхности частиц данной фракции на начальном участке реактора примерно на 50 К выше, чем температура в центре частиц, причем разница температур быстро уменьшается до 10 К при  $z/L = 0,5$ . Следует отметить, что полученная картина прогрева частиц сланца лишь в общих чертах описывает реальный процесс, так как за счет сегрегации частиц мелкие частицы при движении смеси вдоль оси вращающегося реактора начинают концентрироваться в окрестностях центра циркуляции смеси [9].

Результаты расчета зависимости термического разложения керогена в частицах разных фракций от осевой координаты реактора приведены на рис. 6.9. Частицы мелких фракций, которые быстро прогреваются до температуры теплоносителя, так же быстро теряют свою органическую массу в процессе пиролиза. При этом разложение керогена сопровождается как выходом летучих компонентов в газовую фазу, так и коксованием тяжелых фракций летучих внутри частиц. Разложение керогена в частицах крупных фракций протекает более медленно. Тем не менее к моменту выхода твердой фазы из объема реактора концентрация керогена в них незначительна.



**Рис. 6.9.** Разложение керогена в частицах сланца при движении смеси вдоль оси реактора-пиролизера в установке УТТ-3000. Цифры 1 – 4 у кривых соответствуют среднему размеру частиц фракции 5, 10, 15 и 20 мм, соответственно. Кривая KER описывает общее поведение керогена



**Рис. 6.10.** Выход сланцевого масла в зависимости от осевой координаты реактора-пиролизера: 1 – без учета вторичных реакций, 2 – с учетом коксования внутри частиц, 3 – с учетом коксования внутри частиц и на золе. Стрелкой показана концентрация сланцевого масла на выходе из реактора с учетом разложения в надслоевом пространстве

На рис. 6.10 анализируется влияние различных вторичных реакций на динамику выхода сланцевого масла из исходного топлива по длине реактора-пиролизера установки УТТ-3000. Видно, что отсутствие вторичных реакций приводит к почти полному превращению керогена в сланцевое масло. Коксование сланцевого масла внутри частиц топлива дает значительное снижение его выхода при пиролизе. В соответствии с кинетической схемой (4.7) коксование масла сопровождается отложением кокса внутри частиц сланца и выходом газа наружу. Аналогичный процесс протекает вне частиц сланца при коксовании сланцевого масла на частицах теплоносителя. В итоге концентрация сланцевого масла уменьшается примерно в два раза. Учет разложения сланцевого масла в надслоевом пространстве реактора приводит к дополнительному снижению его концентрации на выходе из реактора. Соответствующее значение концентрации, равное 0,125 кг/кг сланца, показано на рис. 6.10 стрелкой. Реальное значение данной величины, полученное на установках УТТ-3000, меняется в пределах от 0,11 до 0,13 кг/кг сланца [2, 25–26].

## Литература к главе VI

1. **Qian J. and Wang J.** World oil shale technologies// Proc. Int. Conf. “Oil Shale: Recent Trends in Oil Shale”, 7-9 November 2006. Amman, Jordan. Paper No. A-118.
2. **Volkov E. and Stelmakh G.** The stages of research on creating commercial units for processing oil shales fines. Development of the “GALOTER” process in 1944-1999// Oil Shale. 1999. Vol. 16, No. 2. Pp. 161–185.

3. **Красновский Г.А.** Исследование реакторов барабанного типа для термической переработки мелкозернистого сланца и методика их расчета. Дисс. ... к-та техн. наук. М., 1970.

4. **Герасимов Г.Я., Тер-Оганесян Г.К.** Исследование высокоскоростного пиролиза сланца// Химическая физика процессов горения и взрыва/ XI Симп. По горению и взрыву. Т. 1. Черногловка, 1996, С. 18–20.

5. **Герасимов Г.Я., Тер-Оганесян Г.К.** Термическая деструкция твердого топлива в реакторе-пиролизере барабанного типа// Физика горения и взрыва. 2001. Т. 36, № 3. С. 70–75.

6. **Волков Э.П., Герасимов Г.Я., Плешанов А.С.** Тепломассообмен при термической деструкции твердого топлива в реакторе-пиролизере барабанного типа// Тепломассообмен ММФ-96. Т. 10. Тепломассообмен в энергетических установках и энергосбережение. Ч. 1. Минск, 1996, С. 137–141.

7. **Gerasimov G., Volkov E., and Samuilov E.** Thermodynamic and Kinetic Study of Oil Shale Processing// Engineering Physics and Mechanics: Analyses, Prediction and Applications. Eds. M. Sosa and J. Franco. N.Y.: Nova Science Publishers, 2010. Pp. 473–492.

8. **Герасимов Г.Я.** Моделирование процесса пиролиза сланцевых частиц// Инженерно-физический журнал. 2003. Т. 76, № 6. С. 97–103.

9. **Першин В.Ф., Однолько В.Г., Першина С.В.** Переработка сыпучих материалов в машинах барабанного типа. М.: Машиностроение, 2009.

10. **Кольман-Иванов Э.Э., Гусев Ю.И., Карасев И.Н.** и др. Конструирование и расчет машин химических производств. М.: Машиностроение, 1985.

11. **Макаров Ю.И.** Аппараты для смешения сыпучих материалов. М.: Машиностроение, 1973.

12. **Specht E., Shi Y.-C., Woche H., Knabbe J., and Sprinz U.** Experimental investigation of solid bed depth at the discharge end of rotary kilns// Powder Technology. 2010. Vol. 197, No. 1-2. Pp. 17–24.

13. **Li S.-Q., Yan J.-H., Li R.-D., Chi Y., and Cen K.-F.** Axial transport and residence time of MSW in rotary kilns: Part I. Experimental// Powder Technology. 2002. Vol. 126, No. 3. Pp. 217–227.

14. **Mujumdar K.S. and Ranade V.V.** Simulation of rotary cement kilns using a one-dimensional model// Chem. Engin. Res. Des. 2006. Vol. 84, No. 3. Pp. 165–177.

15. **Manju M.S. and Savithri S.** Three dimensional CFD simulation of pneumatic coal injection in a direct reduction rotary kiln// Fuel. 2012. Vol. 102. Pp. 54–64.

16. **Saxena S.C.** Devolatilization and combustion characteristics of coal particles// Prog. Energy Combust. Sci. 1990. Vol.16, No. 1. P. 55–94.

17. **Баскаков А.П., Корочкина С.К.** Изучение теплообмена между частицами твердого мелкозернистого теплоносителя в засыпке// Тепло и массоперенос. Т.3. Общие вопросы теплообмена. М: Госэнергоиздат, 1963. С. 660–667.

18. Справочник сланцепереработчика/ Ред. М. Г. Рудина и Н. Д. Себрянникова. Л.: Химия, 1988.

19. **Cane R.F.** The origin and formation of oil shale// Oil shale/ Ed. T. F. Yon. New York: Elsevier, 1976. Pp. 27–60.

20. **Behar F., Vandembroucke M., Tang Y., Marquis F., and Espitalie J.** Thermal cracking of kerogen in open and closed systems: determination of kinetic parameters and stoichiometric coefficients for oil and gas generation// Organic Geochemistry. 1997. Vol. 26, No. 5–6. Pp. 321–339.

21. **Ganz H. and Kalkreuth W.** Application of infrared spectroscopy to the classification of kerogen types and the evaluation of source rock and oil shale potentials// Fuel. 1987. Vol. 66, No. 5. Pp. 708–711.

22. Термическая переработка сланца-кукерсита/ Ред. М.Я. Губергриц. Таллин: Валгус, 1966.

23. **Ugaja P., Duffy G.J., and Chensee M.D.** Coking reactivities of Australian shale oils// Fuel. 1990. V.69, No 9. P. 1150–1154.

24. **Агроскин А.А.** Физика угля. М.: Недра, 1965.

25. **Golubev N.** Solid oil shale heat carrier technology for oil shale retorting// Oil Shale. 2003. Vol. 20, No. 3S. Pp. 324–332.

26. **Õpik I., Golubev N., Kaidalov A., Kann J., and Elenurm A.** Current status of oil shale processing in solid heat carrier UTT(Galoter) retorts in Estonia// Oil Shale. 2001. Vol. 18, No. 2. Pp. 99–107.



Волков Э.П., Герасимов Г.Я.

**Моделирование  
энерготехнологических  
процессов**

Формат 70x100 1/16

Гарнитура Times

Усл.-п. л. 18.32. Уч.-изд. л. 14.6

Тираж 300 экз.

Издатель – Российская академия наук

Публикуется в авторской редакции

Корректурa и верстка – ООО «ВИН»

Отпечатано в экспериментальной цифровой типографии РАН

Издается по решению Научно-издательского совета  
Российской академии наук (НИСО РАН) от 12.02.2021 г.  
и распространяется бесплатно