

## ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА В РЕАКТОРЕ-ПИРОЛИЗЕРЕ БАРАБАННОГО ТИПА

Г. Я. Герасимов, Г. К. Тер-Оганесян

Институт механики МГУ, 117192 Москва

На основе экспериментальных исследований определены кинетические параметры высокотемпературного пиролиза сланца. Рассмотрена простая математическая модель, позволяющая рассчитывать динамику процесса термической деструкции твердого топлива и найти характерное время процесса. Приведен пример конструктивного выполнения реактора-пиролизера барабанного типа.

Вовлечение в топливно-энергетический баланс страны низкосортных твердых топлив (бурых углей и сланцев) и необходимость их сжигания на действующем котельном оборудовании делают актуальной задачу поиска новых подходов к решению проблем теплоэнергетики. Опыт эксплуатации энерготехнологических установок по переработке сланцев методом полукоксования исходного топлива твердым теплоносителем позволил предложить новый способ сжигания низкосортных твердых топлив [1]: вначале исходное твердое топливо проходит термическую обработку в предтопке с циркулирующим кипящим слоем, а затем газообразные продукты термической обработки сжигаются в топке котельного агрегата. Основные узлы предтопка — реактор-пиролизер, в котором топливо смешивается с твердым теплоносителем (золой) и выделяются летучие продукты при термической деструкции (пиролизе) 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 эффективно сжигать различные низкосортные твердые топлива, но и дает возможность существенно улучшить экологические показатели: снизить выбросы твердых частиц за счет вывода значительной части зольной массы исходного топлива до поступления его в котельный агрегат; уменьшить выбросы оксидов серы благодаря эффективному связыванию их во взвешенном состоянии в аэрофонтанной топке зольной массой или с помощью специальных минеральных добавок; сни-

зить выбросы оксидов азота за счет реализации в аэрофонтанной топке низкотемпературного режима дожигания.

При разработке предлагаемого способа сжигания большую роль играет его рациональное аппаратное оформление. В частности, это относится к выбору оптимальных конструктивных параметров и к созданию метода расчета наиболее ответственного узла установки — реактора-пиролизера. Опыт эксплуатации установок по термической переработке твердых топлив показывает, что наиболее простой и эффективной конструкцией реактора-пиролизера является вращающийся горизонтальный барабан. Непрерывное перемещение материала в таком реакторе не только устраняет слеживание и спекание частиц, наблюдаемые в реакторах бункерного типа, но и обеспечивает самоочистку стенок от коксовых отложений [2].

Цель настоящей работы — разработка достаточно простого метода расчета термической деструкции твердого топлива в реакторе-пиролизере барабанного типа. Для определения кинетических параметров процесса проведены экспериментальные исследования высокотемпературного пиролиза сланца.

1. Горючие сланцы характеризуются высоким содержанием минеральных компонентов, которые тесно связаны с органическим веществом (керогеном). Минеральная часть подразделяется на карбонатную и песчано-глинистую составляющие, соотношение между ними различно для различных сланцев и может изменяться в достаточно широких пределах. Кероген представляет собой гомогенное молекулярное соединение, не растворяющееся в органических растворителях и стойкое к действию боль-

шинства химических реактивов. Хотя существует много технологий переработки сланцев, о происхождении и составе керогена известно сравнительно мало [3]. Характерным для керогена является высокое содержание водорода (для сланцев массовое отношение C/H  $\approx$  8, что близко к значению этого соотношения для нефти).

При нагреве частиц сланца кероген переходит в пластическое состояние, при этом выделяется смола, впоследствии распадающаяся на смесь жидких углеводородов — газ и кокс. Для небольших частиц (размером меньше 100 мкм), внутреннее термическое сопротивление которых мало, при скорости нагрева порядка  $10^4 \div 10^5$  K/с кинетика процесса не зависит от диаметра частиц и описывается уравнением

$$\frac{dY}{dt} = -k_p(T)Y, \quad Y(0) = Y_0, \quad (1)$$

где  $Y$  — массовая концентрация керогена в частицах сланца,  $k_p$  — константа скорости разложения керогена,  $T$  — температура окружающей среды. Более крупные частицы нагреваются не мгновенно, внутри появляются значительные температурные градиенты. Динамика процесса описывается эффективной константой скорости, которая зависит уже не только от уровня температур, но и от скорости нагрева, дисперсного состава топлива и других параметров. В этом случае уравнение (1) позволяет определить изменение локальной концентрации керогена  $Y(r, t)$  внутри сферической частицы в зависимости от радиальной координаты  $r$ , причем распределение температуры  $T(r, t)$  должно находиться из условий прогрева частицы в процессе ее теплообмена с окружающей средой.

Экспериментальные данные по величине  $k_p$  весьма ограничены и относятся, в основном, к области температур  $T < 700$  K (низкотемпературный пиролиз или ретортинг) [4]. В связи с этим в настоящей работе проведено экспериментальное исследование процесса с целью получения значений  $k_p$  при более высоких температурах.

Термическое разложение сланца исследовалось на лабораторном стенде непрерывного действия с газовым теплоносителем. Для опытов был выбран прибалтийский сланец — кукерсит, который хорошо изучен в лабораторных и промышленных условиях и широко используется в сланцеперерабатывающей промышленности. Отобранная проба сланца подвергалась размолу на вибромельнице, затем

проводились сушка и рассев частиц через сито с размером ячейки 80 мкм. Средний состав опытного образца (на сухую массу):  $A^d = 43,19$ ;  $(CO_2)_c^d = 15,50$ ;  $C^d = 29,22$ ;  $H^d = 3,67$ ;  $S^d = 1,74$ , где  $A$  — зольность топлива,  $(CO_2)_c$  — карбонатная составляющая минеральной части. Влажность топлива (аналитическая)  $W^a = 0,59$  %.

Нагрев частиц сланца до температуры процесса проводился в спутном потоке инертного газового теплоносителя. За счет достаточно высокой степени размола основная масса частиц нагревалась со скоростью порядка  $10^5$  K/с. Образующиеся парогазовые продукты термического разложения керогена и частицы сланца находились в реакционной зоне в течение заданного промежутка времени ( $\approx 0,24$  с), который примерно равен характерному времени процесса для исследуемой области температур. Процесс прекращался посредством «замораживания» — резкого охлаждения парогазовых продуктов до температуры  $\approx 600$  K при их смешении с холодным теплоносителем (углекислотой). Выход продуктов пиролиза (смола, газовый бензин, пирогенная вода и коксик) определялся непосредственными замерами, выход газа — по материальному балансу (с учетом потерь 2 %).

Состав продуктов пиролиза сланца представлен в таблице. Видно, что выход смолы при увеличении температуры процесса растет и проходит через максимум в диапазоне  $T = 870 \div 900$  K. При расчете на условную горючую массу сланца максимальный выход смолы составляет 72,6 %. Рост выхода газового бензина с увеличением температуры, очевидно, связан с последующим разложением тяжелой части смолы, что подтверждается уменьшением

T, K	Массовый состав продуктов пиролиза сланца, %*				
	Смола	Бензин	Вода	Коксик	Газ
790	8,9	0,7	1,2	86,4	0,8
830	18,0	1,4	1,1	76,1	1,4
830	22,3	1,6	1,6	70,5	2,0
870	26,6	3,0	1,8	60,4	6,2
870	27,3	2,6	3,6	58,3	6,2
900	26,8	2,7	3,3	56,7	8,5
900	27,8	2,8	2,5	55,6	9,9
930	21,8	4,1	2,5	55,4	14,2
930	19,8	3,4	4,9	54,4	15,5

Примечание. \* Потери приняты равными 2 %.

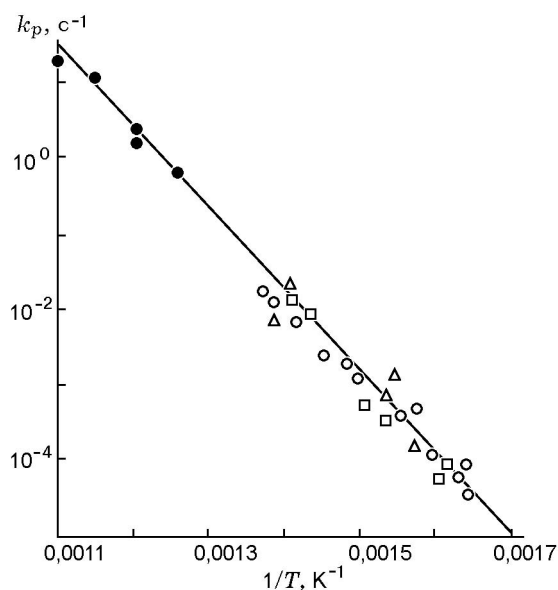
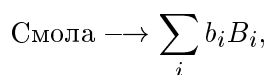


Рис. 1

общего выхода смолы. Элементный состав смолы для всех опытов примерно одинаков и в среднем равен: С = 77,8; Н = 9,4; (О + N + S) = 12,8 % (по массе).

Полученные данные позволяют определить значения  $k_p$  в исследуемой области температур. Предполагалось, что после завершения процесса твердая фаза (коквик) состоит из золы А, карбонатной составляющей минеральной части  $(\text{CO}_2)_c$  и керогена Y. При фиксированном значении температуры процесса  $T$  из (1) получаем  $k_p \tau = \ln(Y_0/Y)$ , где  $\tau$  — время процесса. При определении  $k_p$  не учитывалось возможное поступление в газовую фазу  $\text{CO}_2$ , образующегося в результате разложения карбонатов минеральной части сланцев. Диссоциация  $\text{CaCO}_3$  начинается при  $T \approx 1000$  К. Тем не менее, как показано в [5], наличие в минеральной части сланца примесей, в частности  $\text{SiO}_2$ , может ускорить разложение  $\text{CaCO}_3$ . На рис. 1 точками показаны экспериментальные значения константы скорости  $k_p$ , полученные в настоящей работе. В области исследуемых температур их можно аппроксимировать зависимостью  $k_p = 6,31 \cdot 10^{13} \exp(-25600/T) \text{ c}^{-1}$ , которая при низких температурах хорошо описывает экспериментальные данные [4].

Дальнейшее поведение смолы определяется процессом ее разложения на более легкие составляющие. Как показано в [6], образование газовой фазы можно описать глобальной реакцией вида



где  $B_i$  — продукты термического разложения смолы, с постоянными значениями стехиометрических коэффициентов  $b_i$  и константой скорости разложения смолы  $k = 5,35 \cdot 10^7 \exp(-19400/T) \text{ c}^{-1}$ . Экспериментальные данные по выходу продуктов пиролиза сланца, полученные в настоящей работе, показывают, что состав образующегося газа практически не зависит от температуры процесса, причем стехиометрические коэффициенты  $b_i$  для различных компонентов газа следующие:

$\text{C}_2\text{H}_4$	= 0,120;	$\text{C}_3\text{H}_6$	= 0,060;
$\text{C}_4\text{H}_6$	= 0,023;	$\text{C}_4\text{C}_8$	= 0,020;
$\text{CH}_4$	= 0,130;	$\text{C}_2\text{H}_6$	= 0,050;
$\text{C}_3\text{H}_8$	= 0,016;	$\text{C}_4\text{H}_{10}$	= 0,007;
$\text{CO}_2$	= 0,190;	$\text{H}_2$	= 0,150;
$\text{CO}$	= 0,224;	$\text{H}_2\text{S}$	= 0,010.

Результаты измерений показывают, что органическая масса коксика с ростом температуры уменьшается и при температуре пиролиза выше 900 К практически равна нулю.

2. Современные теории химического строения органической массы угля рассматривают ее как ансамбль конденсированных ароматических, гидроароматических и гетероциклических структур (кластеров), содержащих в виде заместителей различные функциональные группы и соединенных между собой мостиковыми связями [7]. При быстром нагреве частиц угля происходит разрыв связей, прикрепляющих функциональные группы к кольцевым кластерам с образованием летучих газовых компонентов ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , алифатические углеводороды). Считается, что выход функциональных групп происходит независимо друг от друга, а кинетика выхода не зависит от сорта угля [8]. Одновременно с выходом легких газовых компонентов идет расщепление мостиковой структуры угля с выходом крупных молекулярных фрагментов (смолы).

Рассмотрим пористую сферическую частицу угля радиусом  $R$ , помещенную в высокотемпературную область. В простейшем случае кинетика выхода функциональных групп из частицы в газовую фазу описывается системой дифференциальных уравнений первого порядка:

$$\begin{aligned} \frac{dY_i(r, t)}{dt} &= -G_i(r, t), & Y_i(r, 0) &= Y_{i,0}, \\ G_i(r, t) &= Y_i(r, t)A_i \exp(-E_i/T(r, t)). \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь  $Y_i$  — концентрация  $i$ -й функциональной группы (кг/кг исходной органической массы угля);  $Y_{i,0}$  — начальное значение  $Y_i$ ;  $r$  — радиальная координата внутри частицы;  $A_i$  и  $E_i$  — кинетические параметры;  $T$  — температура.

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 с разными энергиями связи. Поэтому в последнее время используются модели, рассматривающие выход отдельных функциональных групп как последовательность большого числа параллельных независимых реакций, для которых величина  $E$  имеет гауссовское распределение. В предположении, что константы скорости этих реакций имеют один и тот же предэкспоненциальный множитель  $A_i$ , скорость изменения концентрации функциональной группы  $G_i(r, t)$ , входящая в кинетическое уравнение (2), определяется выражением

$$G_i(r, t) = Y_{i,0} \int_0^{\infty} A_i \exp \left\{ -\frac{E}{T(r, t)} - A_i \int_0^t \exp \left( -\frac{E}{T(r, t)} \right) dt \right\} f_i(E) dE, \quad (3)$$

$$f_i(E) = [\sigma_i(2\pi)^{1/2}]^{-1} \exp \left( -\frac{(E - E_i)^2}{2\sigma_i^2} \right).$$

Кинетические параметры  $A_i$ ,  $E_i$  и  $\sigma_i$  выхода функциональных групп в газовую фазу и методика расчета их исходного состава по известному элементному составу угля даны в [9].

**3.** Для выяснения основных закономерностей теплообмена частиц твердого топлива с теплоносителем в реакторе-пиролизере воспользуемся моделью реактора идеального вытеснения, в которой каждый элементарный объем движущейся среды рассматривается как перемещающаяся вдоль оси реактора замкнутая система. Предположим, что размеры всех частиц топлива одинаковы, а их смешение с частицами твердого теплоносителя происходит мгновенно и равномерно на входе в реактор.

Рассмотрим частицу топлива радиусом  $R$ , помещенную в засыпку мелких частиц теплоносителя. Уравнение, описывающее теплообмен

между частицей топлива и частицами засыпки, имеет вид

$$\rho_a c_a m \left( \frac{4}{3} \pi R^3 \right) \frac{dT_a}{dt} + \int_0^R \rho_p c_p 4\pi r^2 \frac{\partial T(r, t)}{\partial t} dr = 0. \quad (4)$$

Здесь  $\rho_a$ ,  $c_a$  и  $T_a$  — соответственно плотность, теплоемкость и температура частиц теплоносителя;  $m$  — отношение массового расхода теплоносителя к массовому расходу топлива;  $\rho_p$  и  $c_p$  — соответственно плотность и теплоемкость частицы топлива. Предполагается, что в (4) тепловой эффект реакций термического разложения органической массы топлива мал [10]. Интегрирование (4) при постоянных значениях плотностей и теплоемкостей дает следующее уравнение, связывающее температуры  $T_a(t)$  и  $T(r, t)$ :

$$\rho_a c_a m [T_{a,0} - T_a(t)] = 3R^{-3} \int_0^R \rho_p c_p r^2 [T(r, t) - T_0] dr, \quad (5)$$

где  $T_{a,0}$  и  $T_0$  — начальные температуры частиц теплоносителя и топлива. Уравнение теплопроводности, описывающее прогрев частицы топлива, имеет вид

$$\rho_p c_p \frac{\partial T(r, t)}{\partial t} = \lambda_p \Delta T(r, t), \quad (6)$$

где  $\lambda_p$  — теплопроводность частицы. Как показано в [11], тепло от засыпки к нагреваемой частице топлива передается главным образом теплопроводностью через газовую прослойку. Поэтому граничное условие на поверхности частицы имеет вид

$$-\lambda_p \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=R} = \frac{\text{Nu} \lambda [T(R, t) - T_a]}{2R}.$$

Здесь  $\lambda$  — теплопроводность газа,  $\text{Nu}$  — число Нуссельта. В случае теплообмена частиц топлива с частицами засыпки  $\text{Nu} \approx 15$  при  $R = 5 \div 10$  мм [11].

Численное решение системы уравнений теплообмена (5), (6) совместно с кинетическим уравнением (2) позволяет рассчитать динамику термического разложения твердого топлива и определить характерное время процесса  $\tau$ .

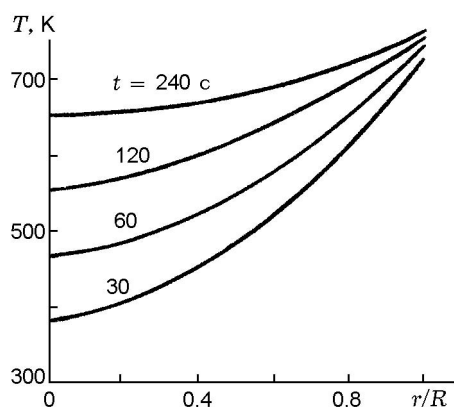


Рис. 2

В качестве примера рассмотрим пиролиз частиц сланца при их нагреве в засыпке из мелко-го теплоносителя. Если пренебречь вторичными реакциями отложения смолы при ее движении во внутрипоровом пространстве частицы, для определения локальной концентрации керогена  $Y(r, t)$  внутри частицы можно воспользоваться значениями  $k_p$ , полученными при нагреве мелких частиц топлива в спутном потоке инертного газового теплоносителя. Будем считать, что радиус частиц топлива  $R = 10$  мм, отношение массового расхода теплоносителя к массовому расходу топлива  $m = 2$ , начальная температура сухих частиц топлива  $T_0 = 293$  К, начальная температура теплоносителя  $T_{a,0} = 973$  К. Примем [12], что  $c_p = 1,0$  кДж/(кг · К),  $\rho_p = 1200$  кг/м,  $\lambda_p = 0,3$  Вт/(м · К). Начальное массовое содержание керогена в сухой массе сланца  $Y_0 = 0,374$  (см. средние характеристики опытного образца сланца).

На рис. 2–4 приведены результаты расчета основных характеристик процесса: распределение температуры  $T = T(r, t)$  и концентрации керогена  $Y = Y(r, t)$  внутри частиц топлива, а также изменение среднего содержания керогена  $\langle Y \rangle$  в частице топлива в зависимости от времени. При этом  $\langle Y \rangle$  определяется по формуле

$$\langle Y \rangle(t) = 3R^{-3} \int_0^R Y(r, t)r^2 dr.$$

Из рис. 4 видно, что в рассматриваемых условиях разложение керогена завершается за время  $\tau = 480$  с.

4. При нагревании частицы твердого топлива размягчаются и проходят через стадию пластического состояния. Устранить спекание

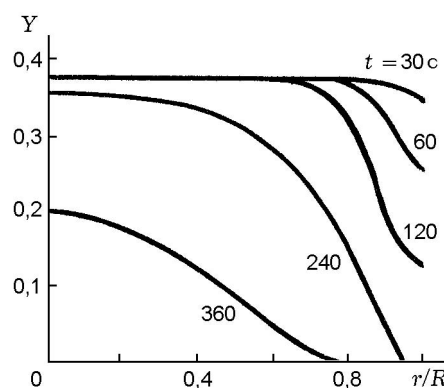


Рис. 3

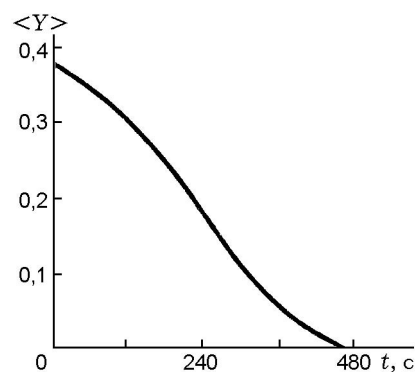


Рис. 4

частиц можно за счет непрерывного движения смеси твердого топлива и теплоносителя в реакторе. Простейшей конструкцией, позволяющей выполнить эти требования, является вращающийся горизонтальный барабан.

Специфичность реактора-пиролизера барабанного типа по сравнению с реакторами аналогичной конструкции, используемыми в других отраслях промышленности (цементной, силикатной, химической, металлургической и т. д.), заключается в том, что он относится к числу коротких горизонтальных барабанов (соотношение между длиной  $L$  и диаметром  $D$  равно 2–3), вращающихся с малой скоростью (1–2 оборота в минуту) и работающих с высокой степенью заполнения объема материалом ( $\varphi = 0,4 \div 0,6$ ) при относительно малом времени пребывания твердой фазы (600 ÷ 1000 с) и сравнительно высокой температуре ( $T = 700 \div 900$  К) [13].

Высокая степень заполнения объема реактора твердой фазой наиболее просто достигается установкой подпорок колец на концах барабана. К подпорным кольцам привариваются патрубки, на которых устанавливаются концевые уплотнения специальной конструкции. Че-

рез эти патрубки проводятся 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. Выход реактора по такой схеме выполнен с подпорным устройством, состоящим из кольца с диаметром отверстия  $D_*$ , относительно малым по сравнению с диаметром реактора, и из цилиндрического патрубка длиной  $l$ . Щель между наружной поверхностью вращающегося патрубка и неподвижной системой продувается паром для устранения попадания туда парогазовой смеси из реактора.

Скорость движения сыпучего материала  $u$  в горизонтальном направлении (или время пребывания частиц в реакторе  $\tau = L/u$ ) и степень заполнения реактора  $\varphi$  зависят от расхода топлива  $G$  и расхода теплоносителя  $mG$ , угловой скорости вращения реактора  $\omega$ , его диаметра  $D$  и длины  $L$ , а в реакторе с концевой диафрагмой — также от размеров подпорного устройства с диаметром отверстия  $D_*$  и длиной патрубка  $l$ . В [13] на основе анализа экспериментальных данных установлено, что

$$\begin{aligned} \varphi &= ARt^p \text{Fr}^{0,05} (D_*/D)^q (1 + l/D), \\ \tau &= \rho_s \varphi V / [(1 + m)G], \end{aligned} \quad (7)$$

где  $Rt = 2\pi(1 + m)G/\rho_s\omega V$  — удельное напряжение реактора по твердой фазе,  $\text{Fr} = (\omega/2\pi)^2 D/g$  — число Фруда,  $\rho_s$  — плотность твердой фазы,  $V = \pi D^2 L/4$  — объем реактора,  $g$  — ускорение свободного падения. При  $Rt = 0,01 \div 0,20$ ;  $\text{Fr} = (3 \div 110) \cdot 10^{-5}$ ;  $L/D = 1,8 \div 5,0$ ;  $D_*/D = 0,24 \div 0,64$  и  $l/D = 0,005 \div 0,5$  в зависимостях (7)  $A = 0,066 \exp(0,95L/D)$ ,  $p = 0,18(L/D - 1)D_*/D$ ,  $q = 0,5(L/D - 3,1)$ .

Рассмотрим пример конструктивного выполнения реактора с производительностью по сланцу  $G = 100$  т/ч = 27,8 кг/с. При  $\tau = 480$  с и  $m = 2$  можно предложить следующие геометрические параметры установки:  $D = 4$  м,  $L = 10$  м,  $D_* = 2$  м,  $l = 1$  м. Степень заполнения реактора твердой фазой и угловая скорость вращения реактора определяются при этом из формул (7):  $\varphi = 0,29$ ;  $\omega = 0,094$  с<sup>-1</sup>.

## ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
2. Ferron J. R., Singh D. K. Rotary kiln transport processes // AIChE J. 1991. V. 37, N 5. P. 747–758.
3. Cane R. F. The origin and formation of oil shale // Oil Shale / T. F. Yon (Ed.). N. Y.: Elsevier, 1976. P. 27–60.
4. Sresty G. C., Dev H., Show R. U., Brides J. E. Kinetics of low temperature pyrolysis of oil shale by ITTRJ RE process // Proc. 15th Oil Shale Symp., Colorado, 1982. P. 279–292.
5. Отс А. А. Процессы в парогенераторах при сжигании сланцев и канско-ачинских углей. М.: Энергия, 1977.
6. Kavianian U. R., Vesavage V. F., Dickson P. F., et al. Kinetic simulation model for steam pyrolysis of shale oil feedstock // Ind. Eng. Chem. Res. 1990. V. 29, N 4. P. 527–534.
7. Химия и переработка угля / В. Г. Липович, Г. А. Калабин, М. В. Камчиц и др. М.: Химия, 1988.
8. Solomon P. R., Hamblen D. G. Pyrolysis // Chemistry of Coal Conversion / R. H. Schlosberg (Ed.). N. Y.: Plenum Press, 1985. P. 121–252.
9. Герасимов Г. Я. Моделирование процесса пиролиза угольных частиц // Инж.-физ. журн. 1999. Т. 72, № 2. С. 253–259.
10. Saxena S. C. Devolatilization and combustion characteristics of coal particles // Prog. Energy Combust. Sci. 1990. V. 16. P. 55–94.
11. Баскаков А. П., Корочкина С. К. Изучение теплообмена между частицами твердого мелкозернистого теплоносителя в засыпке // Тепло и массоперенос. Общие вопросы теплообмена. М.: Госэнергоиздат, 1963. С. 660–667.
12. Агроскин А. А. Физика угля. М.: Недра, 1965.
13. Красновский Г. А. Исследование реакторов барабанного типа для термической переработки мелкозернистого сланца и методика их расчета: Дис. ... канд. техн. наук. М., 1970.

Поступила в редакцию 4/VIII 1999 г.