

КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПИРОЛИЗА УГЛЯ

Кучерук Д.А., Качковский А.Д., Пархоменко Д.И.
Донецкий Национальный Технический Университет

Пиролиз (от греческого *pyro* — огонь, жар и *lysis* — разложение, распад) — превращение органических соединений в результате деструкции их под действием высокой температуры. Обычно термин используют в более узком смысле и определяют пиролиз как высокотемпературный процесс глубокого термического превращения нефтяного и газового сырья, заключающийся в деструкции молекул исходных веществ, их изомеризации и других изменениях. Пиролиз — один из важнейших промышленных методов получения сырья для нефтехимического синтеза. Целевой продукт пиролиза — конденсируемые газы, богатые непредельными углеводородами: этиленом, пропиленом, бутадиеном. На основе этих углеводородов получают различную продукцию: топливо, полимеры для производства пластических масс, синтетических волокон, синтетических каучуков.

В условиях дорожания таких энергоносителей как газ и мазут, становится более актуальным вопрос газификации твёрдых топлив, в частности, угля. В настоящее время имеются установки двустадийного сжигания угля в виде водоугольных суспензий в кипящем слое, где на первом этапе создаются условия для газификации (пиролиза) угля, входящего в состав водоугольной суспензии, а на второй стадии происходит непосредственное сжигание полученного генераторного газа. Газификация (пиролиз) угля в форме водородоуглеродного топлива позволяет увеличить теплотворную способность исходного угля.

Поскольку при пиролизе угля с разными добавками выход продуктов газовой жидкой и твердой фазы разный, то для направления процесса в сторону с наибольшим выходом одной из фаз необходимо определить параметры процесса и установить факторы, которые влияют на них.

Эту задачу можно решить в рамках формальной кинетики. Полученные кинетические уравнения процесса термического разложения угля на основе кинетической схемы представлены на рисунке 1.

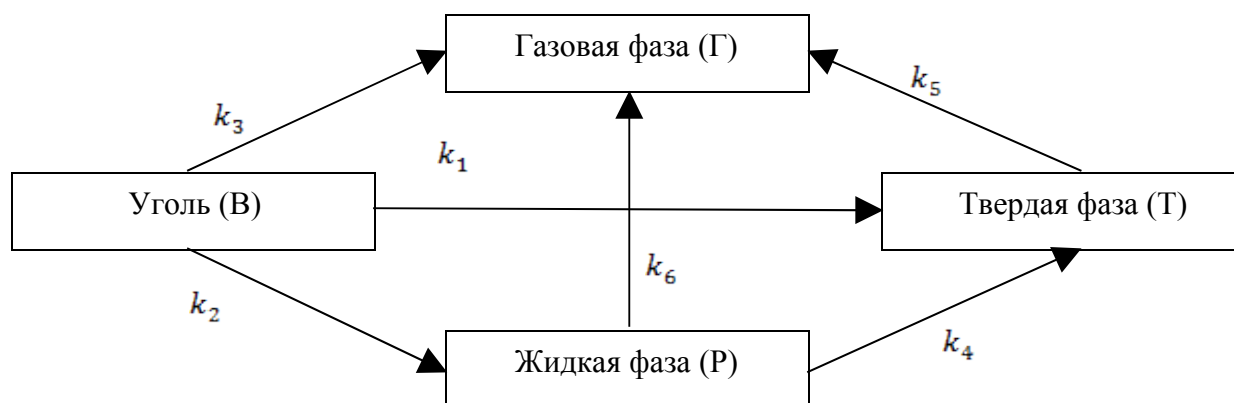


Рисунок 1. Кинетическая схема термического превращения угля (k — константа скорости (i -го превращения)).

Согласно рисунку 1 можно вывести

$$\begin{cases} \frac{dB}{dt} = -(k_1+k_2+k_3)B; \\ \frac{dP}{dt} = k_2B - (k_4+k_6)P; \\ \frac{dT}{dt} = k_1B+k_4P - k_5T; \\ \frac{d\Gamma}{dt} = k_3B+k_5T+k_6P; \end{cases} \quad (1)$$

где B,P,T и Γ – массовые доли соответствующих компонентов (B+P+T+ Γ); t - время.

После интегрирования системы дифференциальных уравнений при начальных условиях $t=0, B=B_0=1, \Gamma=P=T=0$ получено

$$\Gamma(t)=B_0-B(t)-P(t)-T(t) \quad (2)$$

Приведенные уравнения отображают сложную зависимость выхода продуктов пиролиза угля от времени.

Определим максимальный выход жидких продуктов из условия:

$$\frac{dP}{dt} = 0 \quad (3)$$

Из уравнения (3) имеем:

$$k_2B = (k_4+k_6)P \quad (4)$$

или

$$P = \frac{k_2 B_0 e^{-k_1 t}}{k_4+k_6} \quad (5)$$

Расчет теоретической температуры горения технологического газа.

Теоретическая температура горения технологического газа представляет собой максимальную температуру горения T_{max} при коэффициенте дутья $\alpha=1$:

$$T_{max} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i Q_i(T_0)}{\sum_{i=1}^n x_i c_{p,i}(T_0)} + T_0, \quad (6)$$

где x_i - мольные доли компонентов;

$Q_i(T_0)$ – теплота сгорания при температуре T_0 ;

$c_{p,i}$ - теплоемкость i-го компонента технологического газа;

T_0 - базисная температура газовой смеси.

Технологический газ состоит из компонентов: $CO, O_2, CH_4, C_2H_6, H_2, H_2S, N_2$.

В качестве примера рассмотрим технологический газ, состав которого приведен в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики компонентов газовой фазы при базисной температуре $T=800$ К.

Состав газа	x_i	$Q_i, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$C_{p,i}, \frac{\text{кДж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$
CO_2	0,073	0	51,42
O_2	0	0	33,74
CO	0,234	283,26	31,88
CH_4	0,012	800,06	63,51
C_2H_6	0	1425,52	108,07
H_2	0,087	246,48	29,61
H_2S	0,0003	519,79	42,59
N_2	0,5937	0	31,43

Используя данные таблицы 1 по формуле (6) найдем теоретическую температуру горения газа $T=2410$ К.