

**УКРУПНЕННАЯ ЛАБОРАТОРНАЯ
УСТАНОВКА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ
ДИНАМИКИ ПРОЦЕССА КОКСОВАНИЯ**© 2009 Власов Г.А., д.т.н. (ОАО "АКХЗ"),
Барский В.Д., д.т.н., Рудницкий А.Г. (УГХТУ)

Разработан термохимический реактор для физического моделирования процесса коксования, составлен его тепловой баланс, исследованы особенности состояния угольной загрузки в процессе ее нагревания и пиролиза, описано изменение эффективного коэффициента температуропроводности во времени. Исследование материального баланса и динамики процесса коксования показало, что поток на выходе из реактора состоит из паровых продуктов первичного пиролиза органической массы угля.

A thermochemical reactor was developed for the physical simulation of coking process. The reactor energy balance was estimated. The features of coal charging condition was probed in the process of coal heating and pyrolysing, the change of thermoconductivity effective coefficient was described in time. The mass balance and the coking process dynamics researches showed that the reactor exit stream consisted from vapor products of primary pyrolyse coal organic mass.

Ключевые слова: угольная шихта, коксование, физическая модель.

Моделирование процессов путем сочетания математических и физических моделей оказывается особенно эффективным, когда возможности физической модели соответствуют поставленной задаче. Так, результаты коксования углей в тонком слое (объемный прогрев) позволили осуществить математическое моделирование кинетики процесса первичного пиролиза по широкому спектру его продуктов [1]. Однако, полученные на такой физической модели результаты не учитывают одновременное наличие в угольной загрузке непрерывного спектра различных состояний коксуемого материала (слоевой прогрев) [2].

В связи с этим, для моделирования процесса слоевого коксования и исследования динамики образования паровых продуктов (ПП) разработана лабораторная установка* [3], позволяющая проводить пиролиз пробы угольной шихты массой до 1600 г с отбором, конденсацией и фракционированием ПП коксования. Центральным элементом этой установки является термохимический реактор для коксования угольной шихты, режим обогрева которого является предметом настоящего сообщения.

Тепловой баланс и динамика температурных полей

Исследовали изменения температуры нагревательной печи в различные промежутки времени коксования, а также скорость подъема температуры печи без угольной загрузки. С помощью автоматического регулирования обогрева угольной загрузки и постоянства ее прогрева по всей высоте реактора обеспечивалась стабильность выхода и качества продуктов коксования.

Проведены эксперименты по оценке величины энергопотребления во времени пустым реактором и реактором с угольной загрузкой. Установлено, что на нагрев загрузки затрачивается лишь около 60 % тепла, аккумулированного печью, при этом к реактору подводится одинаковое количество тепла, но отнимается загрузкой – разное. В последней стадии коксования скорость прогрева коксового пирога увеличивается за счет преобладания теплопереноса по механизму излучения.

Изменения температуры печи при коксовании шихты, загруженной в предварительно нагретую до 1273 К печь (кривая 1), изменения температуры печи без загрузки, нагреваемой от 293 до 1273 К (кривая 2) и изменения температуры печи при коксовании шихты, загруженной в холодную печь (кривая 3) показаны на рис. 1.

* В создание установки и экспериментальные исследования значительный вклад внес к.т.н. В.М. Чуишев.

Таблица 1

Тепловой баланс коксования в лабораторном реакторе

%	Приход тепла			Расход тепла		
	п/п	Наименование статей	кДж/кг	%	Наименование статей	кДж/кг
1	Теплота от электрической печи	2494,56	94,92	Теплота образования кокса	1266,92	48,20
2	Теплосодержание влажной шихты	39,47	1,50	Образование и нагрев газа	452,09	17,20
3	Теплота реакций (коксования и пиролиза продуктов)	94,10	3,58	Образование и нагрев паров химических продуктов коксования (смолы, бензола, аммиака)	223,35	8,50
4				Испарение воды	431,16	16,40
5				Потери тепла в окружающее пространство	255,05	9,70
	Итого:	2628,13	100,00	Итого:	2628,57	100,00

Таблица 2

Состав и свойства исходной шихты

Марочный состав шихты, %							Технический анализ, %					Пластометрический анализ, мм	
ДГ	Г	ГЖ	Ж	К	ОС	Т	W ^r	A ^d	V ^d	V ^{daf}	S ^{dt}	X	Y
3,0	41,0	4,0	25,0	22,0	3,0	2,0	9,0	10,6	28,7	32,1	2,02	41,0	15,0

Полученные результаты позволили рассчитать тепловой баланс лабораторного реактора для коксования угольной шихты (масса загрузки 1400 г), табл. 1.

Видно, что основную часть теплоты загрузка получает от нагрева электрической печи (94,92 %) и только незначительное количество теплоты поступает от экзотермических реакций, происходящих внутри угольной загрузки и в подсводовом пространстве в процессе коксования (3,58 %), а также за счет теплосодержания влажной шихты. Примерно половина теплоты затрачивается на нагрев угольной загрузки и получение твердого остатка – кокса; на нагрев газа и химических продуктов коксования тратится соответственно 17,2 % и 8,50 %. С влагой уносится 16,4 % теплоты. Тепловые потери состоят из теплоты, теряемой наружными поверхностями реактора в окружающее пространство (около 10 %).

Сопоставление относительных величин статей теплового баланса лабораторного коксования с промышленными данными говорит об их согласованности [4].

Возвращаясь к рис. 1, отметим, что полный период коксования шихты, опущенной в горячую печь, составил 85 минут, реактор без загрузки набрал температуру 1273 К за 95 минут и коксование угольной загрузки в печи с начальной температурой стенки 293 К закончилось за 135 минут. В дальнейшем коксовали в печи, разогретой до температуры $T_1 = 1223 \pm 10$ К. Массу угольной загрузки меняли от 1100 до 1600 г, поддерживая ее рабочую влажность на уровне 9,5 %.

На рис. 2 представлены зависимости температур нагрева стенки реактора (T_1) и центра угольной

загрузки (T_4) от массы загрузки и времени коксования. Видно, что от массы загружаемой шихты в значительной мере зависит период коксования (105 мин., 125 мин. и 135 мин.): если в осевой плоскости при минимальной массе 1110 г температура 373 К достигается на десятой минуте и удерживается на этом уровне примерно 35 минут, то при навеске 1600 г эти величины составляют соответственно 25 и 65 минут.

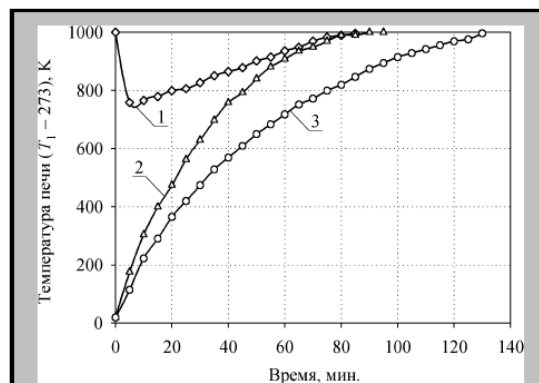


Рис. 1 Изменения температуры стенки реактора T_1 в горячей и холодной печи, с загрузкой и без загрузки:

1 – температура реторты с загрузкой, опущенной в горячую печь; 2 – температура реторты без загрузки; 3 – температура реторты с загрузкой, опущенной в холодную печь

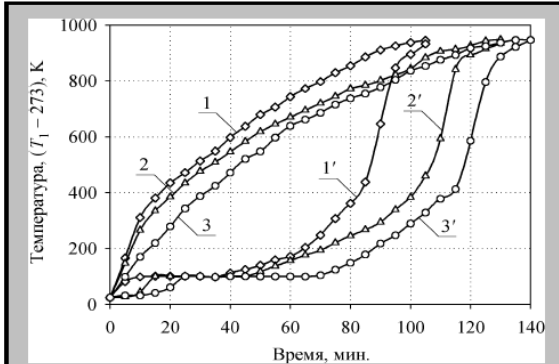


Рис. 2 Зависимость временных изменений температуры нагрева печи и центра загрузки от массы загрузки:
 1 – T₁ (1110); 1' – T₄ (1110); 2 – T₁ (1400); 2' – T₄ (1400); 3 – T₁ (1600); 3' – T₄ (1600)

Особенности теплового состояния угольной загрузки

Особенностью теплового состояния угольной загрузки при коксовании является нестационарное температурное поле в коксуемой массе как следствие направленности теплового потока от греющей стенки к центру загрузки. Образующиеся при этом изотермические “слои” характеризуются различными

величинами теплофизических параметров из-за изменения вещественного состава и плотности коксуемой угольной загрузки, а также испарения влаги и выделения ППП пиролиза угля. Это вызывает непостоянство прогрева коксуемой массы и возникновение градиента температуры переменной величины.

На рис. 3 представлены кривые, отражающие характер изменения во времени разности температур греющей стенки и центра загрузки разной массы:

$$\Delta T = T_1 - T_4. \quad (1)$$

С учетом постоянства во всех опытах диаметра реторты эту величину следует рассматривать как градиент температуры, являющийся движущей силой теплопереноса и определяющий его скорость.

Учитывая, что во всех опытах на коксование подавали одинаковое количество энергии (теплоты), наблюдаемые на рис. 2 и 3 различия кривых можно в значительной части объяснить эндотермическими процессами испарения и образования различных количеств, соответственно, воды и ППП пиролиза, и уноса с ними из реакционного пространства разного количества теплоты (пропорционально массам загрузки). Это объясняет идентичность закономерностей подъема температуры T₁ и T₄ при коксовании проб разной массы и соответствующих кривых изменения разности этих температур в ходе коксования.

Таблица 3

Статьи баланса	Фактическая масса		В % на сухую массу
	г	%	
Вес исходной шихты	1400,00	100,0	100,00
Твердая фаза	945,00	67,5	76,61
Влага внешняя	166,50	11,9	0,00
Влага пирогенетическая	0,00	0,0	0,00
Смола	118,05	8,4	9,57
Аммиак	4,36	0,3	0,36
Бензольные углеводороды	19,65	1,4	1,59
Сероводород	7,21	0,5	0,58
Обратный коксовый газ	122,50	8,8	9,93
Невязка	16,73	1,2	1,36

Таблица 4

Характеристика кокса			
Технический анализ, %		Элементный анализ, %	
A ^d	12,6	C	96,17
V ^d	0,5	H	0,37
V ^{daf}	0,6		
S ^{dt}	1,77	N + O	1,44
K _{ос}	1,19		
K _{обс}	0,88		

* В опыте использована производственная шихта, свойства которой близки к свойствам угля марки К.

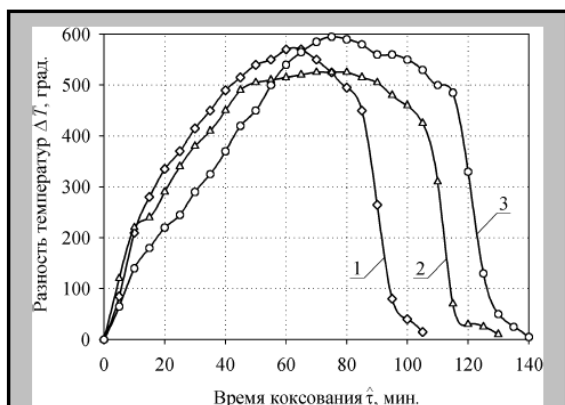


Рис. 3 Зависимость градиента температуры от времени коксования различной массы угольной шихты: 1 – 1110 г; 2 – 1400 г; 3 – 1600 г

По результатам проведенных экспериментов устанавливали связь между скоростью подъема температуры в центре загрузки и ее градиентом:

$$\frac{dT_4}{dt} = a \cdot [1 - l^{-2} \cdot f(\Delta T)], \quad (2)^*$$

где l – расстояние от греющей стенки до центра загрузки, м;

a – эффективный коэффициент температуропроводности, $m^2/час$.

Получены следующие уравнения:

$$\frac{dT_4}{dt} = K_{0T} \cdot \exp\left(\frac{-E_T}{3101,22 + 415,70 \cdot \tau}\right) \cdot (T_{4к} - T_4)^{n_T}; \quad (3)$$

$$f(\Delta T) = b_0 + b_1 \tau + b_2 \tau^2 + b_3 \tau^3 + \dots, \quad (4)$$

где τ – условное время (– время, мин);

n_T, K_{0T}, E_T – параметры уравнения (3);

b_j – коэффициенты уравнения (4);

$T_{4к}$ – конечная температура в центре загрузки, К.

После приведения единиц измерения длины и времени соответственно к метрам и часам, из (2) получили:

$$a = 0,03 \cdot \frac{dT_4}{dt} / f(\Delta T). \quad (5)$$

Подстановка в (5) уравнений (3) и (4) дает значения эффективного коэффициента теплопроводности при коксовании – соответственно 1100 г, 1400 г и 1600 г

угольной шихты, загружаемой в холодную печь (см. рис. 4).

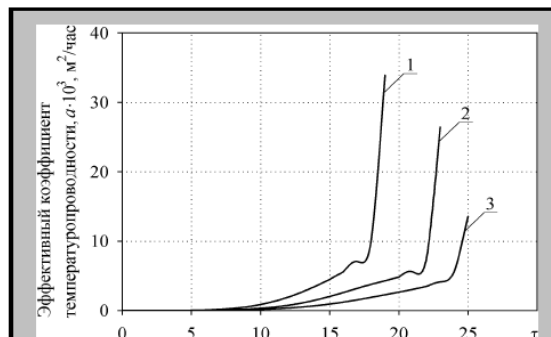


Рис. 4 Изменение температуропроводности загрузки в ходе коксования при исходной массе шихты: 1 – 1110 г; 2 – 1400 г; 3 – 1600 г

Полученные зависимости по своему характеру и уровню значений абсолютно идентичны и “разнесены” во времени только за счет различия масс шихты и, в значительной степени, абсолютного содержания воды в загрузке. Более того, они согласуются с результатами работ [5-11], что говорит об удовлетворительном моделировании на разработанной нами лабораторной печи теплового режима промышленного процесса.

Чтобы исключить сдвиг кривых во времени все дальнейшие эксперименты на лабораторной установке проводили при постоянной массе загрузки, равной 1400 г.

В табл. 2 в качестве эталона приводятся данные о составе и качестве шихты, прококсованной на лабораторной установке с загрузкой пробы в печь, которая предварительно разогрета до 1273 К.

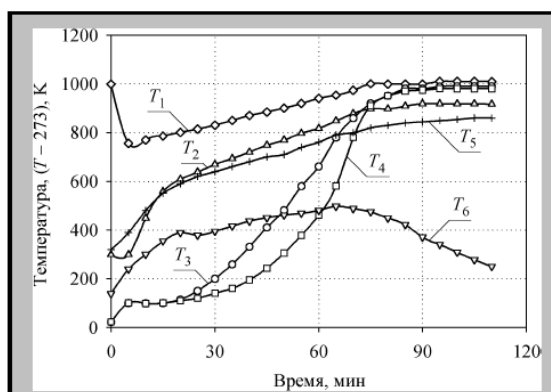


Рис. 5. Динамика температурного режима в ходе лабораторного коксования (опыт № 6) (T_1 и T_5 – температура на расстоянии $1/3$ м от греющей стенки, T_3 – то же на расстоянии $2/3$ м и T_2, T_4, T_6 – температура в подсводовом пространстве)

* Уравнение (2) рассматривается как аналог уравнения нестационарной теплопроводности

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} = a \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial L^2}$$

Из рис. 5, где приведены температурное поле и его динамика в ходе коксования этой шихты, следует, что загрузка пробы в горячую печь практически не меняет характер кривых T_2-T_6 , но резко трансформирует кривую изменения температуры печи T_1 : за первые 5 минут она падает почти на 523 K^{**} и только после этого начинается непрерывный подъем. Из рис. 6 видно, что это приводит к новому виду зависимости величины движущей силы теплопереноса в загрузке от времени коксования (сравни с кривой для 1400 г на рис. 3).

По полученным результатам найдено уравнение для описания скорости подъема температуры в центре загрузки в зависимости от продолжительности коксования в виде (3) с параметрами $E_T = 55000$; $n_T = 1,0$; $K_{0T} = 256,5$; $T_H = 380$; $T_K = 1253$; $S_{\text{ост}} = 8,50$ с $f = 10$.

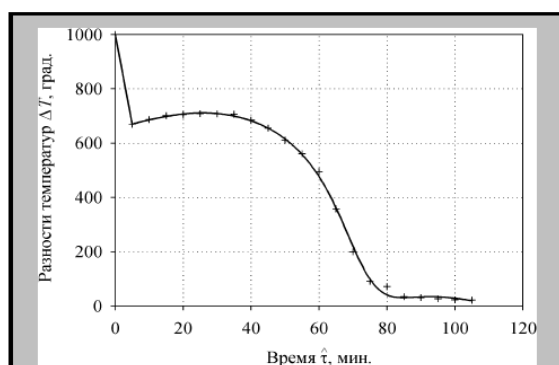


Рис. 6 Изменение разности температур T_1 и T_4 в ходе коксования шихты, загруженной в нагретую до 1273 К печь

Интегрируя функцию скорости подъема температуры, получили расчетную кривую изменения температуры в центре загрузки (рис. 7). Здесь приведена часть экспериментальных значений: остальные значения в оценке параметров уравнения не участвовали, а использовались для проверки его точности ($S_{\text{ост}} = 10,16$ с $f = 7$) в качестве внешнего дополнения [14].

Показано, что без учета части кривой для ΔT (см. рис. 6) в интервале $0 \leq \tau \leq 20$ (время перехода от режима теплового удара к режиму постепенного нагрева), ΔT адекватно описывается выражением:

$$\frac{d(\Delta T)}{dt} = -K_{0\Delta T} \cdot \exp\left(\frac{-E_{\Delta T}}{3101,122 + 415,7 \cdot \tau}\right) \cdot (\Delta T - \Delta T_K)^{n_{\Delta T}} \Delta T, \quad (6)$$

с параметрами $E_{\Delta T} = 155000$; $n_{\Delta T} = 2$; $K_{0\Delta T} = 132900$; $\Delta T_H = 380$; $\Delta T_K = 15$; $S_{\text{ост}} = 23,36$ с $f = 10$.

** Наблюдаемая величина падения температуры греющей стенки в момент загрузки хорошо согласуется с результатами работ [12,13].

Соответствующая кривая представлена на рис. 8 (а), а кривая изменения собственно величины ΔT , полученная интегрированием уравнения (6), – на рис. 8 (б) ($S_{\text{ост}} = 7,67$ с $f = 7$). Эти зависимости позволили рассчитать по уравнению (5) динамику эффективного коэффициента температуропроводности в виде^{***}, представленном на рис. 9.

Совместный анализ полученных результатов показывает, что теплообмен в лабораторной печи можно разделить на четыре стадии:

- 1) нагрев загрузки до 373 К;
- 2) испарение свободной влаги при 373 К;
- 3) нагрев от 373 К до 723-743 К;
- 4) нагрев от 743 К до 1173-1223 К.

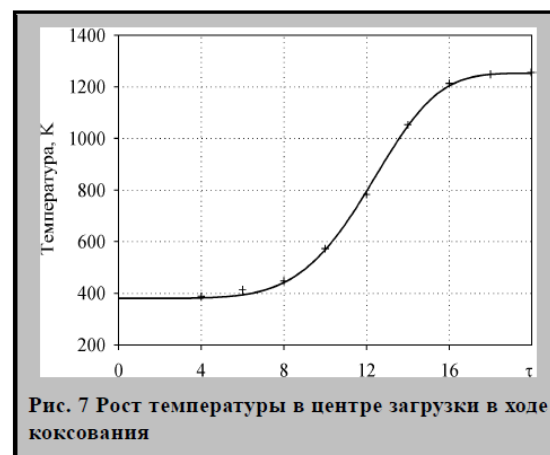


Рис. 7 Рост температуры в центре загрузки в ходе коксования

Различная длительность первой стадии, протекающей по механизму теплопроводности, определяется разным абсолютным содержанием воды в шихте. В наибольшей степени это проявляется при загрузке шихты в холодную печь. Загрузка шихты в горячую печь резко сокращает длительность этой стадии.

Длительность второй изотермической стадии зависит также от абсолютного содержания воды в загрузке. Заметим, что при “горячей загрузке” длительность этой стадии уменьшается почти в два раза.

Третья стадия теплообмена совпадает с периодом протекания основных процессов пиролиза органической массы угля (ОМУ) и осуществляется, по видимому, путем сочетания механизмов теплопроводности и конвекции, которая порождается усадочными явлениями в твердом остатке и переносом теплоты ППП пиролиза.

*** Нисходящая ветвь этой кривой говорит о быстром прекращении процесса теплопереноса из-за исчезновения его движущей силы – градиента температуры (см. рис. 8 (б) при $\tau > 15$).

На четвертой стадии, характеризующейся наиболее интенсивным теплопереносом, последний определяется преимущественно радиацией.

Приведенные выше соображения полностью отражаются характером изменения эффективного коэф-

фициента температуропроводности (см. рис. 4 и 9), который хорошо согласуется с существующими представлениями о механизме теплопереноса в промышленных камерных печах.

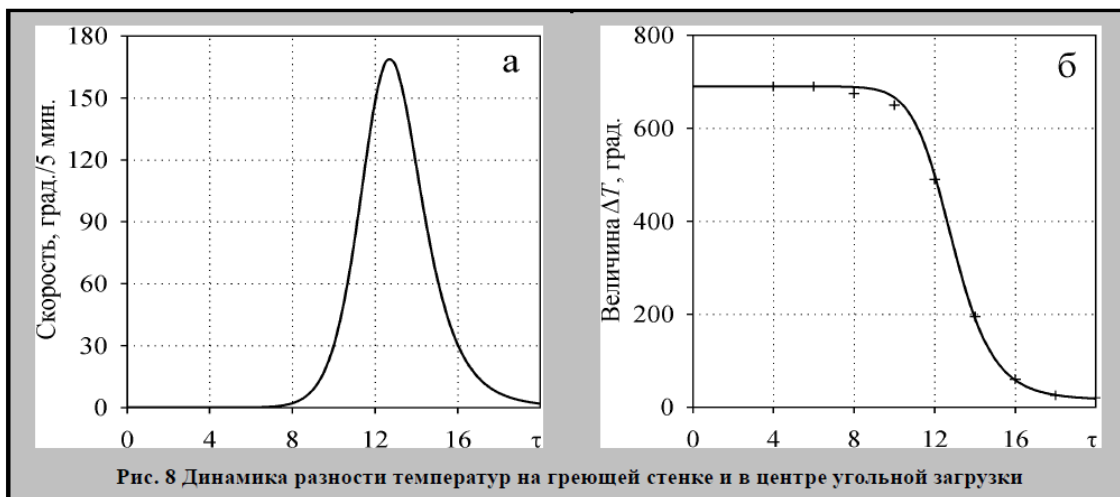


Рис. 8 Динамика разности температур на греющей стенке и в центре угольной загрузки



Рис. 9 Изменение температуропроводности в ходе коксования шихты, загруженной в горячую печь

Материальный баланс и динамика пиролиза угольной шихты

Из табл. 3 и 4 видно, что по выходу основных продуктов протекающий в лабораторной печи процесс можно отнести к первичному пиролизу угля марки К. Этот же вывод был сделан на основе сравнения динамики выхода газа в данном опыте с динамикой образования ПГП первичного пиролиза [1].

На рис. 10 сплошная линия соответствует значениям объемного выхода коксового газа, рассчитанным по найденному нами для описания первичного пиролиза уравнению:

$$V_{к.г.} = K_0 \cdot \int_0^{22} \exp \frac{-E}{3101,122 + 415,7 \cdot \tau} \cdot (V_{к.г.}^K - V_{к.г.}^H)^n \cdot d\tau, \quad (7)$$

где ; $E = 35500$; $n = 2$; $K_0 = 0,122$; $V_{к.г.}^H = 4$;

$V_{к.г.}^K = 395$, $S_{ост.} = 18,31 \text{ дм}^3$ при $f = 18$.

Полученное описание первичного пиролиза подтверждает общность механизмов основных процессов, протекающих при пиролизе в тонком слое и в разработанной нами лабораторной печи. Вместе с тем, из рис. 10 следует существенное неслучайное занижение расчетных данных на начальной стадии и ошутимое завышение на средней стадии.

Это явление можно объяснить совместным действием:

- “слоевого” эффекта, когда ПГП, одновременно образующиеся в разных температурно-пространственных зонах, смешиваются при выходе из реактора;

- эффекта “слоевого цилиндра”, когда по мере удаления от центра загрузки на расстояние r масса (m) слоев одинаковой толщины Δr и, как следствие, выход из них ПГП, растет по уравнению:

$$m = a + b \cdot r, \quad (8)$$

где $a = \pi \rho \cdot l \cdot r^2$ и $b = 2\pi r \cdot l \cdot \Delta r$; l – высота загрузки, m ; ρ – плотность загрузки, кг/м^3 .

Оба указанных выше эффекта приводят к спрямлению кривой динамики образования ПГП (см. рис. 10).

Для лучшего описания фактических данных была введена новая модель общего вида, описанная нами ранее [15]:

$$y_{\tau} = (y_K - y_H) \cdot [1 - e^{-F(\tau)}], \quad (9)$$

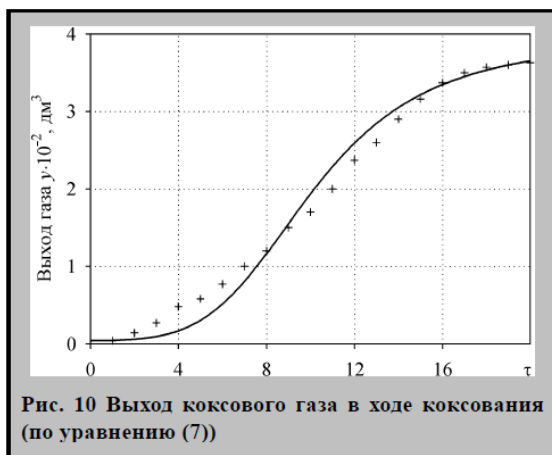
где $F(\tau) = b_0 \tau + \frac{1}{2} b_1 \tau^2 + \frac{1}{3} b_2 \tau^3 + \dots$

y_K и y_H – значения результата процесса в его конце и в любой момент τ .

Применительно к рассматриваемому случаю, когда в качестве величины y взят объемный выход газа, получены следующие оценки коэффициентов: $b_0 = -2100 \cdot 10^{-6}$; $b_1 = 7512 \cdot 10^{-6}$ и $b_2 = 920 \cdot 10^{-6}$. При этом

$$(\tau - \text{время, мин.}); y_H = 4; y_K = 367; S_{\text{ост.}} = 8,17 \text{ при}$$

$$f = 18 (S_{\text{ост.}} = 18,31 \text{ по (7)}).$$



В заключение отметим, что полученные данные говорят о потере в ходе пиролиза коксовым газом разнообразия вещественного состава: содержание всех компонентов снижается в пользу молекулярного водорода. Это приводит к существенному снижению плотности и калорийности обратного коксового газа.

Вместе с тем, с помощью раздельного отбора газа можно менять его вещественный состав и теплофизические характеристики в достаточно широком диапазоне. Например, отобрав газ до $\tau = 40$ мин., можно получить 33 % (по объему) от общего выхода обратного коксового газа с теплотворной способностью выше 20,93 МДж/м³ и объемной долей метана и его высших гомологов более 40 %.

Библиографический список

1. Wlasow G.A., Barsky W.D. Wstępna piroliza i produkty chemiczne koksovania // Karbo. – V.LIII. – 2008. – № 2. – S. 90-96.
 2. Барский В.Д., Рубчевский В.Н. Элементы теории процесса слоевого коксования. 1. Физическая модель // Кокс и химия. – 1998. – № 2. – С. 14-22.

3. Пат. 62225А України, МПК G 01 N 1/22. Пристрій для безперервного відбору парогазових проб продуктів піролізу органічних з'єднань / Власов Г.О., Гляшенко В.М., Ревенко Н.М. та ін. – № 2003000958; Заявл. 04.02.2003; Опубл. 15.12.2003; Бюл. № 12. – 4 с.
 4. Справочник коксохимика / Под ред. А.К. Шелкова. – Т. V. – М.: Металлургия, 1966. – 454 с.
 5. Азроскин А.А., Глейбман В.Б. Теплофизика твердого топлива. – М.: Недра, 1980. – 290 с.
 6. Мамросов А.Д. Исследование процесса теплопередачи в коксовых печах с целью совершенствования слоевого коксования: Автореф. дис...канд. техн. наук / Ин-т горючих ископаемых. – М., 1978. – 17 с.
 7. Мамросов А.Д., Кирьяков Д.И., Куприенко И.Г., Хания И.М. Коэффициенты теплопереноса коксующейся массы в процессе промышленного коксования // Химия твердого топлива. – 1980. – № 5. – С. 67-72.
 8. Васильев Ю.С., Шешнев В.Г. О зависимости периода коксования от ширины коксовой камеры // Теория и практика подготовки и коксования углей: Тематич. отрасл. сб. – № 5. – М.: Металлургия, 1976. – С. 33-37.
 9. Васильев Ю.С., Шешнев В.Г. Математическое моделирование процессов теплопередачи в коксовых печах (критический обзор) // Кокс и химия. – 1980. – № 4. – С. 16-20.
 10. Васильев Ю.С., Гришаев В.В., Санжаревский П.Л. и др. Лабораторная печь для определения теплофизических характеристик углей в процессе коксования // Металлургия и коксохимия: Республ. межведомств. науч.-техн. сб. – Вып. 73, Коксохимия. – К.: Техника, 1981. – С. 50-54.
 11. Васильев Ю.С., Шешнев В.Г., Солдатенко Е.М., Санжаревский П.Л. Математическое моделирование теплопереноса при коксовании и определение теплофизических характеристик угольной загрузки // Кокс и химия. – 1985. – № 2. – С. 11-15.
 12. Кирьяков Д.И., Лобов А.А. Об ошибках измерения температуры поверхности кладки печных камер коксовых батарей // Кокс и химия. – 1990. – № 1. – С. 8-11.
 13. Кирьяков Д.И. Исследование прогрева коксуемого материала методом импульсного источника тепла // Кокс и химия. – 1991. – № 6. – С. 12-14.
 14. Ивахненко А.Г., Зайченко Ю.П., Димитров В.Д. Принятие решений на основе саморегуляции. – М.: Советское радио, 1976. – 280 с.
 15. Барский В.Д., Власов Г.А., Чуццев В.М., Рудницкий А.Г. О кинетике образования парогазовых продуктов коксования угольных шихт. 1. Объемная скорость газовой выделения // Углехимический журнал. – 2003. – № 1-2. – С. 8-14.

Рукопись поступила в редакцию 16.03.2009