

Шишанов Михаил Валентинович

**ОПТИМАЛЬНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ КОКСОВОГО
ПРОИЗВОДСТВА**

05.17.07 – химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертация на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва – 2013

Работа выполнена на кафедре химической технологии углеродных материалов Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева

Научный руководитель доктор технических наук, профессор,
Налетов Алексей Юрьевич,
профессор кафедры химической технологии углеродных материалов Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева

Официальные оппоненты доктор технических наук, профессор,
Филоненко Юрий Яковлевич,
президент Липецкого эколого-гуманитарного института (ЛЭГИ)

доктор химических наук, профессор,
Макаров Михаил Глебович,
профессор кафедры технологии основного органического и нефтехимического синтеза Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева

Ведущая организация Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова (МИТХТ)

Защита состоится 17 декабря 2013 г. в 10:00 на заседании диссертационного совета Д 212.204.08 при Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева (125047 г. Москва, Миусская пл. д. 9), конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан

15 ноября 2013 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета

Вержичинская С.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Производство кокса является наиболее энергоемким звеном коксохимического предприятия, поскольку использует до 70% всего объема топливно-энергетических ресурсов (ТЭР). Одновременно с этим коксовое производство (КП) относится к числу экологически опасных производств. Среди основных выбросов можно выделить: пыль, оксиды азота, диоксид серы, монооксид углерода, аммиак, фенол/бензол, сероводород, цианистый водород; бенз[а]перен (класс опасности 1, т.е. накапливается в организме и приводит к онкологическим заболеваниям). Основными процессами, в которых используются ТЭР в процессе коксования, являются процессы отопительной системы, напрямую связанные с эффективным использованием коксового газа. При уменьшении энергоемкости получения кокса, например, на 10%, годовой экономический эффект может составить порядка 100 млн. рублей для производства с выработкой 4 млн. т. кокса в год. При этом повышение показателей энергосбережения и экологической чистоты не должно сопровождаться снижением качества получаемого кокса. Одним из показателей качества кокса является показатель его прочности CSR. При увеличении показателя CSR на 1%, годовая экономия в доменных печах может составить 8 тыс. т. кокса или экономический эффект 40 млн. рублей для производства с выработкой 4 млн. т. кокса в год.

Работа выполнена в соответствии с энергетической стратегией России на период до 2030 г. (утверждена распоряжением Правительства Российской Федерации от 13 ноября 2009 г. № 1715-р).

Цель работы – разработка энергосберегающего и экологически обоснованного технологического решения по оптимальной организации системы отопления печи коксования на основе метода информационно-термодинамического анализа.

Задачи:

- установление оптимального распределения энергетических нагрузок на элементы отопительной системы на основе дискретного ее представления;
- выбор оптимального технологического решения для системы отопления действующего производства;
- разработка математических моделей процесса коксования;
- разработка предложений по оптимальной организации отопительной системы коксового производства с целью повышения качества кокса, минимизации выбросов оксидов азота и когенерации для обеспечения синергетики эффектов.

Научная новизна и полученные результаты.

– впервые с позиции системного подхода на основе информационного критерия макроэнтропии, учитывающей взаимодействие элементов системы отопления печи коксования, было получено оптимальное распределение энергетических нагрузок на основании нулевого начала термодинамики;

– установлено, что уменьшение нагрузки в отопительных каналах согласно оптимальному прогнозу связано со снижением температуры процесса коксования до минимально допустимых значений – 1100 °С, что приводит к увеличению времени коксования, но повышает качество кокса для действующих производств;

– установлено, что уменьшение нагрузки в отопительных каналах и одновременно снижение нагрузки по другим элементам отопительной системы согласно оптимальному прогнозу приводит к необходимости использования принудительной циркуляции дымовых газов с коэффициентами рециркуляции, существенно превышающими существующие коэффициенты для коксовых печей с рециркуляцией;

– установлено, при снижении температуры процесса и увеличении кратности циркуляции значение коэффициента теплоотдачи не уменьшается, что не приводит к уменьшению времени коксования;

– разработано multifunctionальное энерготехнологическое решение по организации системы отопления новых коксовых производств на основе совмещения рециркуляции и когенерации, позволяющее существенно снизить выбросы оксидов азота и получить дополнительное количество электроэнергии.

Практическая значимость работы.

– разработаны одномерная и двумерная модели описания теплового процесса коксования, позволяющие прогнозировать качество кокса, адекватность которых проверена по данным действующего производства ОАО «Москокс»;

– для действующего производства разработаны рекомендации по снижению температуры в простенках до 1100-1150 °С с увеличением времени пребывания с 18-20 до 25-28 часов, что позволит повысить выход качественного кокса на 20-30% в условиях снижения потребностей в продукции коксового производства;

– разработана новая multifunctionальная схема отопительной системы печей коксования, позволяющая без снижения производительности коксовых батарей уменьшить

концентрации в выбросах оксидов азота с 340 мг/м^3 до 1 мг/м^3 и получить дополнительно до 150 МВт с одной батареи (50 печей коксования).

Апробация работы. Основные положения и результаты работы были обсуждены на XXVII международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2013».

Публикации. По теме диссертации опубликовано 4 научных работ, в том числе 3 статьи в журнале, включенном в перечень ВАК.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы, приложений. Общий объем работы включает 129 страниц, содержит 11 таблиц, 19 рисунков, список литературы из 137 наименований, 15 приложений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность выбора объекта исследования, постановки задачи и выбора метода исследования. В качестве основного теплонапряженного и экологически опасного объекта исследования КП выбрана система отопления печи коксования. Сформулирована цель и задачи диссертационной работы.

В **первой главе** представлен литературный обзор, систематизирующий научные и практические работы в области оптимальной организации коксового производства. Приведен краткий анализ возможных научных подходов к решению поставленных задач и обосновано применение метода информационно-термодинамического подхода к выбору оптимальной организации системы отопления печи коксования. В соответствии с методологией принятого подхода представлен объект исследования (рис.1) и выделены его элементы - подсистемы. Рассмотрено понятие "качество кокса" и его современное практическое определение (CSR, CSI).

Во **второй главе** проведен расчет материального и теплового балансов схемы отопления печи коксования (рис. 1), данные которых являются основанием для выбора оптимального распределения энергии в соответствии с методологией информационно-термодинамического анализа (ИТА). ИТА технологических систем предполагает представление современных химических производств как систем переработки информации, содержащейся и переносимой технологическими потоками. В ИТА предполагается двухуровневое представление ХТС.

Соответственно, выделяют 2 вида информации: макро- и микроинформация. Принимая во внимание, что в исходной задаче оптимизации системы отопления выделяются макроскопические подсистемы (процессы), задача будет решаться только на макроуровне на основании поиска оптимального согласования подсистем в соответствии с нулевым началом термодинамики.

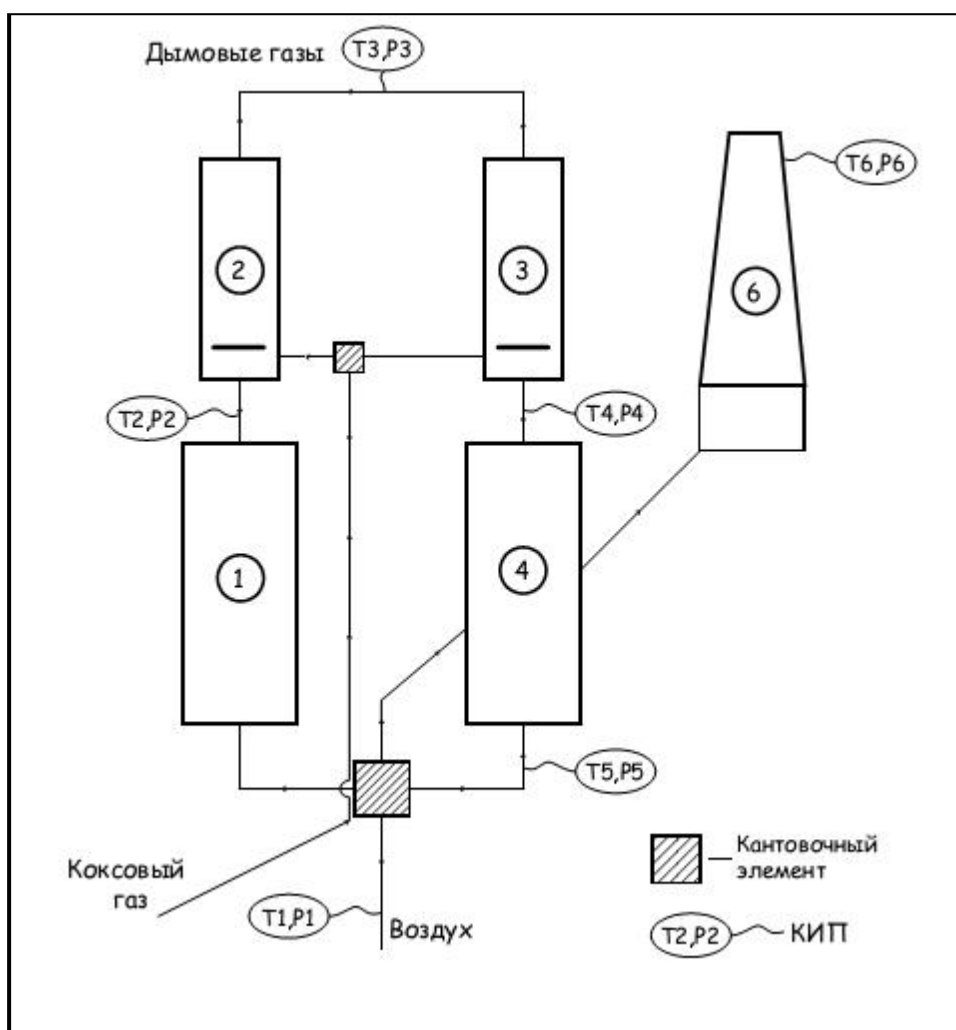


Рис 1. Схема отопления печи коксования (1,4 - регенератор; 2,3 - отопительный канал, 5 - боров+труба)

Макроуровень представлен совокупностью выделенных элементов, характеристиками которых являются средние уровни внутренней энергии $\langle U_i \rangle$ ($i = 1, 2, \dots, n$). Вероятностный характер описания макроуровня позволяет анализировать бесконечно большое количество вариантов распределения энергии между подсистемами в рамках замкнутой (по исходным постулатам) термодинамической системы, отображающей отопительную систему печи

коксования. Характеристикой, описывающей возможные варианты распределения энергий между подсистемами является макроэнтропия.

Макроэнтропия выражается через весовые коэффициенты, учитывающие в вероятностном виде флуктуации среднего энергетического уровня подсистем (процессов) по отношению к уровню системы в целом в виде.

$$H_M = - \sum_i n_i \ln n_i, \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad (1)$$

где n_i - весовые коэффициенты, рассчитываемые на основании зависимости:

$$n_i = \exp \left(- \frac{\langle U_i \rangle}{RT_3} \right), \quad (2)$$

$$n_i = \exp \left(- C_{v,i} \Delta T_{3,i}^2 / 2RT_3^2 \right), \quad (3)$$

где $\langle U_i \rangle$ - средний энергетический уровень элемента схемы; RT_3 - уровень энергии ХТС в целом.

Для поиска оптимального решения воспользуемся методом неопределенных множителей Лагранжа и запишем постановку задачи оптимизации в виде максимизации функции (1) при наличии ограничений типа равенств (5 и 6).

$$H_M = - \sum_i n_i \cdot \ln n_i \rightarrow \max \quad (4)$$

с ограничениями:

$$\sum_i n_i = 1, \quad (5)$$

$$\sum_i n_i \cdot \langle U_i \rangle = \langle U_c \rangle. \quad (6)$$

Поиск оптимальных весовых коэффициентов приводит к следующему выражению:

$$n_i^{opt} = \frac{\exp \left(- \frac{\langle U_i \rangle}{RT_3} \right)}{\sum_i \exp \left(- \frac{\langle U_i \rangle}{RT_3} \right)}, \quad i = 1, 2 \dots N. \quad (7)$$

В свою очередь на основании оптимальных значений могут быть определены оптимальные уровни энергии, вычисленные в масштабе 1 моль (кмоль).

$$\Delta T_{3,i}^{opt} = T_3 \sqrt{\left[\ln \left(\frac{1}{n_i^{opt}} \right) \cdot 2R \right] / C_{v,i}}. \quad (8)$$

На рис. 2 представлены результаты прогноза оптимального распределения энергии между подсистемами.

Данные на рис.2 представляют собой результаты объективной тенденции взаимодействия подсистем вне зависимости от физико-химических особенностей протекающих процессов. В силу этого задачей следующего этапа является технологическая интерпретация полученных результатов применительно к системе отопления печи коксования.



Рис. 2. Диаграмма распределения начальных ("серый") энергетических уровней и оптимальных ("черный").

Рассмотрим полученный прогноз с позиции изменения положения каждого энергетического уровня.

1) По прогнозу среднего энергетический уровень процесса 1 (подогрев воздуха в регенераторе) уменьшается.

В предшествующих работах по ИТА было показано, что этого можно достичь следующим:

- уменьшением мольной доли потока воздуха (X_i);
- уменьшением конечной температуры воздуха ($T_{ср,i}$).

2) По прогнозу средний энергетический уровень процесса 2 (вертикал на огне) также уменьшается. В соответствии с зависимостью (6) это может быть достигнуто:

- уменьшением мольной доли потока воздуха в соответствии с п.1(X_i);
- уменьшением начальной температуры воздуха ($T_{cp,i}$);
- уменьшением конечной температуры дымовых газов ($T_{cp,i}$).

3) По прогнозу средний энергетический уровень процесса 3 снижается.

Это снижение достигается при выполнении условий в.п.2.

4). По прогнозу средний энергетический уровень процесса 4 уменьшается, что согласуется, ввиду связанности процессов в едином энергоблоке, с предшествующими технологическими приемами по п.1,2.

5). По прогнозу средний энергетический уровень процесса 5 снижается, что указывает на необходимость более полной рекуперации теплоты дымовых газов.

Напомним, что положение среднего термодинамического уровня преобразования определяется мольной долей потока до узла смешения или после узла разделения, которая принимается равной единице для максимального значения мольного расхода потока, а также значениями температур на входе и выходе элемента отопительного тракта.

Если принять, что уменьшение среднего уровня энергии первого преобразования (подогрев воздуха в регенераторе) обусловлено исключительно уменьшением мольной доли потока воздуха по отношению к потоку, мольная доля которого принята за 1, а второго и третьего преобразований (отопительные каналы на огне и нисходящая сторона) – обусловлены уменьшением средних температур, поскольку мольная доля этих потоков всегда равна 1 (максимальный мольный расход), то согласовать результаты прогноза, возможно только, если увеличить кратность рециркуляции дымовых газов, до существенно больших, чем принято, значений, что принципиально отличается от способа простого удлинения факела путем частичной рециркуляции потока дымовых газов.

Данная технологическая интерпретация результатов прогноза вызывает необходимость исследования параметров процесса коксования и качества кокса. Будем представлять это исследование в двух аспектах: для действующего и нового КП.

В **третьей главе** рассматриваются вопросы влияния температурного режима на качество кокса на основе разработанных одномерной и двумерной модели процесса коксования. Для действующих производств внесение конструктивных изменений в конструкцию коксовых печей невозможно, в силу чего проводится анализ изменения качества кокса только при уменьшении температуры процесса коксования (в простенке) до минимально возможных значений. Для новых производств при минимальных затратах на

модернизацию в качестве дополнительного фактора рассматривалась полуширина камеры коксования (b).

Критерием оценки являлся максимальный выход «качественного кокса», где под «качественным коксом» понимается кокс на выходе, температурное состояние которого соответствует интервалу 950-1090 °С.

На рис. 3. представлена одномерная модель процесса коксования. В основе данной модели лежит уравнение нестационарной теплопроводности, с тремя граничными условиями (факел-стенка, стенка-пирог и ось.), начальными условиями для стенки и пирога и двумя допущениями: модель не учитывает усадку, температура в простенке по высоте и времени усреднена. При расчете уравнений была выбрана консервативная схема, устойчивость которой обеспечивал минимальный шаг по времени.

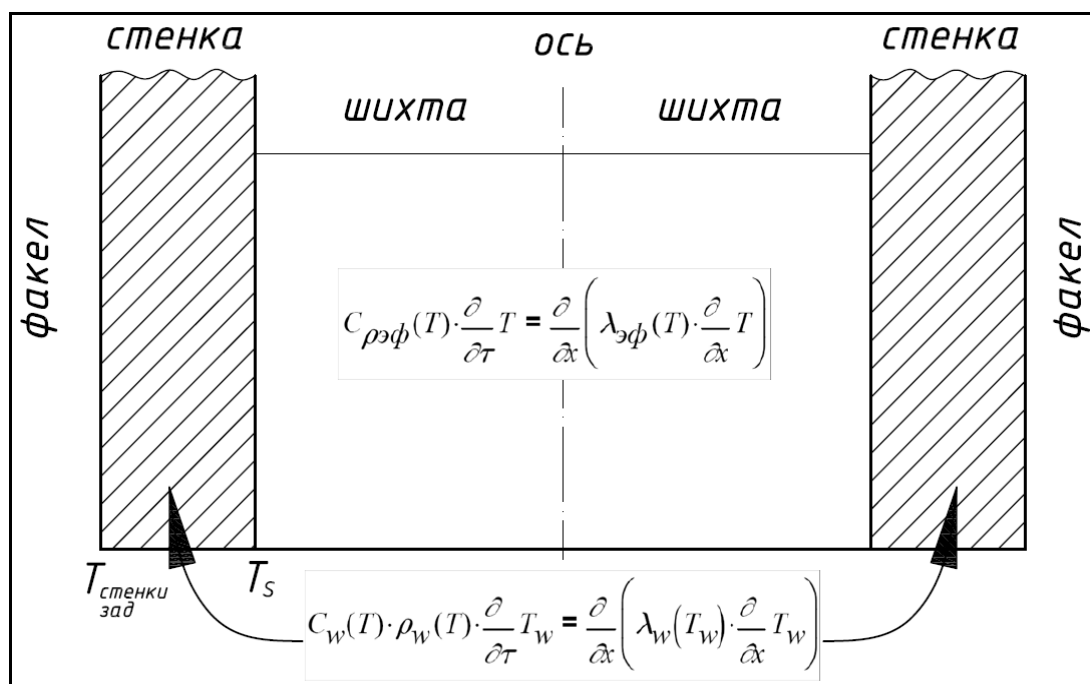


Рис. 3. Одномерная математическая модель процесса коксования

Модель была численно реализована в среде Mathcad. Адекватность одномерной модели была проверена на основе данных, полученных на ОАО «Москокс».

Результаты расчета по одномерной модели представлены в табл.1 и на рис.4 и 5.

Из полученных результатов видно, что наибольшая производительность «качественного кокса» (условный м³/ч) соответствует наиболее "жесткому" режиму:

температура в простенке 1300 G, полуширина камеры 0,2 м. Однако, этому же режиму соответствует самый низкий объем выдачи «качественного кокса». Зависимости имеют линейный характер, поэтому выводов по изменению выхода «качественного кокса» сделать не удастся.

Таблица 1. Результаты 1D-моделирования.

$b, \text{ м}$	$T_{\text{пр.}} \cdot 1000G$	$\tau_{\text{кокс.}}(T_{\text{пр.}}, b), \text{ ч.}$	$\mu_{\text{реж.}}(T_{\text{пр.}}, b)$	$G_{\text{выгр.}}(T_{\text{пр.}}, b), \text{ М}^3/\text{ч}$	$L \cdot H \cdot b \cdot \mu_{\text{реж.}}(T_{\text{пр.}}, b), \text{ м}^3$
0,2	1,1	23,6	1	0,415	9,6
	1,15	20,7	0,931	0,431	8,9
	1,2	18,3	0,852	0,447	8,1
	1,25	16,2	0,782	0,462	7,5
	1,3	14,4	0,72	0,478	6,9
0,225	1,1	28,6	0,974	0,368	10,5
	1,15	25,1	0,888	0,382	9,5
	1,2	22,1	0,812	0,396	8,7
	1,25	19,6	0,746	0,41	8,0
	1,3	17,5	0,687	0,423	7,4
0,25	1,1	33,9	0,934	0,33	11,2
	1,15	29,8	0,851	0,342	10,2
	1,2	26,3	0,778	0,355	9,3
	1,25	23,3	0,715	0,367	8,5
	1,3	20,8	0,658	0,38	7,9
0,3	1,1	44,7	0,867	0,273	12,4
	1,15	40,1	0,79	0,284	11,3
	1,2	35,3	0,723	0,294	10,4
	1,25	31,3	0,664	0,304	9,5
	1,3	27,9	0,612	0,315	8,8

Для получения более точного прогноза выхода качественного кокса была построена двумерная модель процесса (рис.6). Принципиальное отличие двумерной (2D) от одномерной модели (1D) заключается в основном допущении к последней - усреднение температуры в простенке по высоте и времени. Для 2D-модели уже необходимо рассматривать распределение температуры в простенке по высоте.

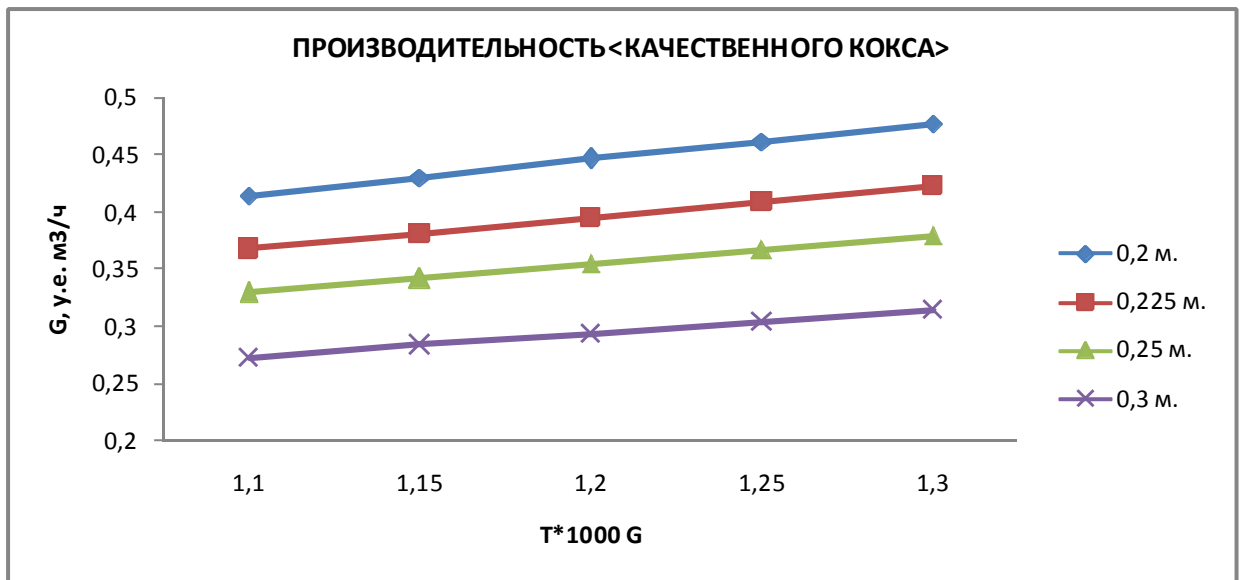


Рис. 4. Зависимость производительности «качественного кокса» от полуширины камеры коксования и температуры в простенке

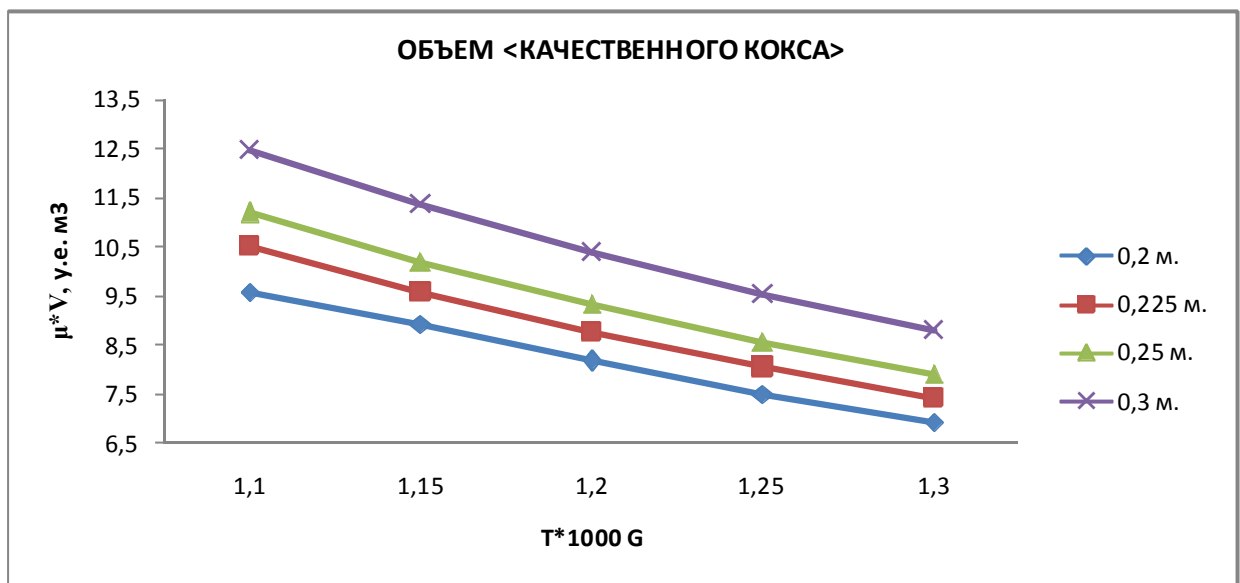


Рис. 5. Зависимость объема выдачи «качественного кокса» от температуры в простенке и полуширины камеры коксования

Адекватность двумерной модели была проведена на основании практических данных, представленных американским исследователем Gaillet (Кривая Gaillet).

Результаты расчета по 2D – модели представлены на рис. 7 и 8.

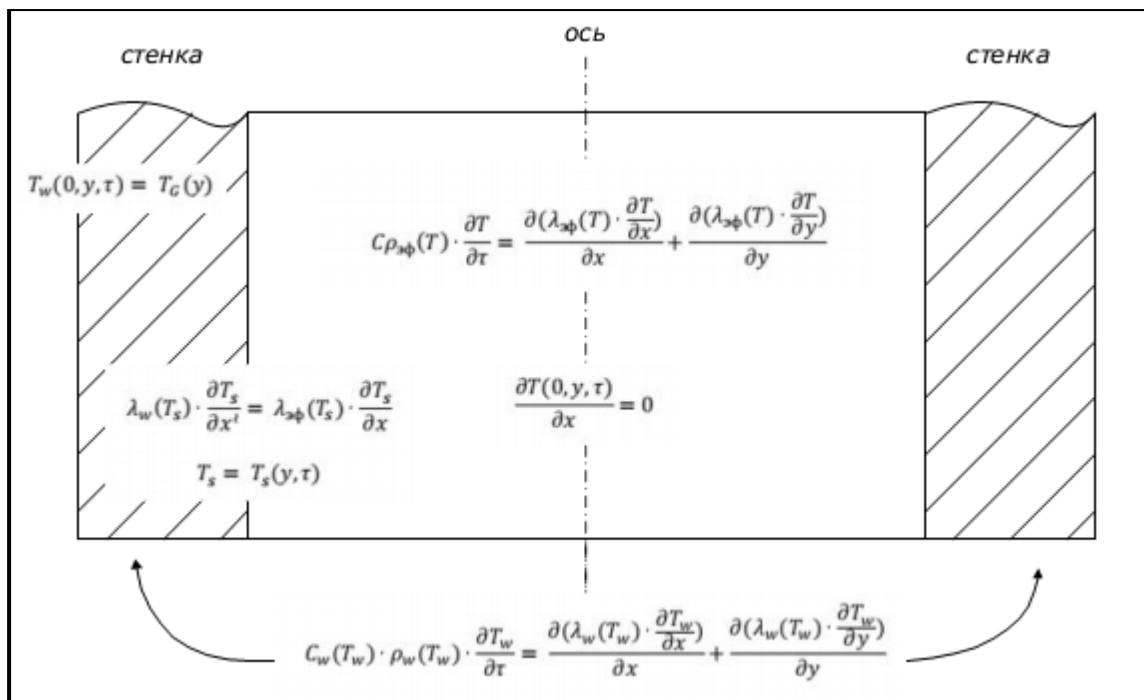


Рис. 6. Двумерная математическая модель процесса коксования

Данные, представленные на рис. 7 и 8 отличаются нелинейными зависимостями, из которых можно сделать вывод, что температурный режим коксования в соответствии с прогнозом (1100 °С) является предпочтительным, что наглядно видно на рис. 9. По результатам модельных расчетов представлены зависимости выхода качественного кокса и прогнозируемое изменение параметра прочности кокса CSR от температуры процесса, которые указывают на необходимость снижения температуры в простенке на действующих коксовых печах.

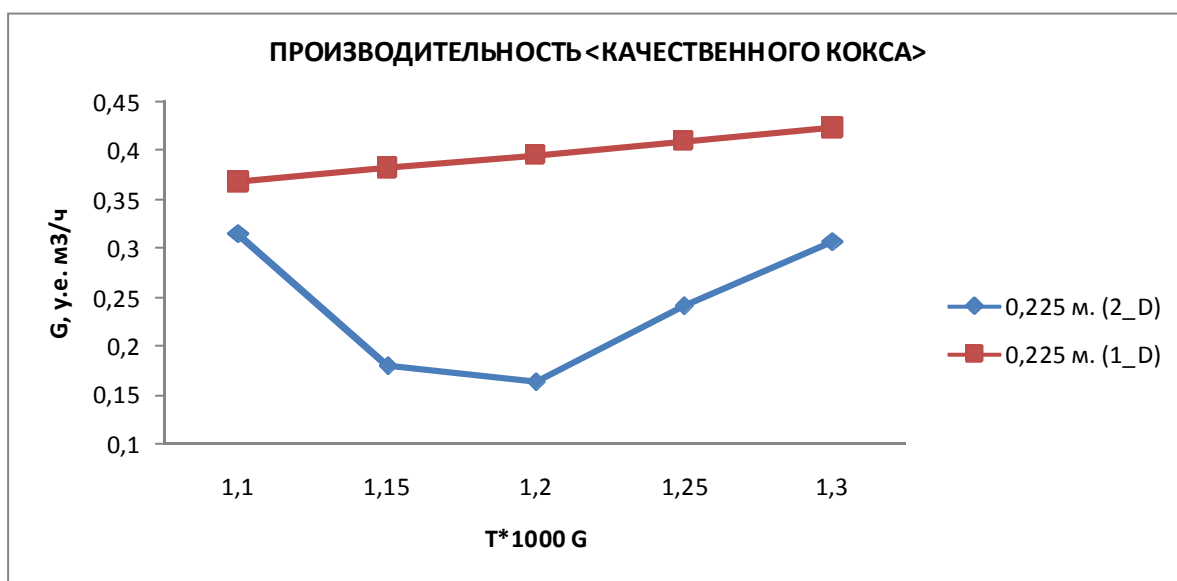


Рис. 7. Сравнение результатов моделирования (1D и 2D) для полуширины камеры коксования 0,225 м. по производительности «качественного кокса»

В четвертой главе разработано техническое предложение по оптимальной организации системы отопления печи коксования для новых КП, основанное на более полной интерпретации результатов оптимального прогноза.

На основании численного анализа влияния увеличения кратности рециркуляции потока дымовых газов при одновременном снижении температуры в простенке было показано, что коэффициент теплоотдачи от газа к стенке не уменьшается, поскольку увеличение конвективной составляющей больше, чем уменьшение лучистой составляющей. Показано, что увеличение кратности рециркуляции приводит к снижению градиента температур по высоте отопительного канала, тем самым решается одна из основных проблем процесса коксования - равномерность прогрева коксового пирога.

Для создания multifunctionальной системы отопления с минимальными концентрациями оксидов азота и выработкой дополнительной энергии (когенерацией) предложена схема на рис. 10 на основе совмещения цикла Брайтона и цикла Ренкина.

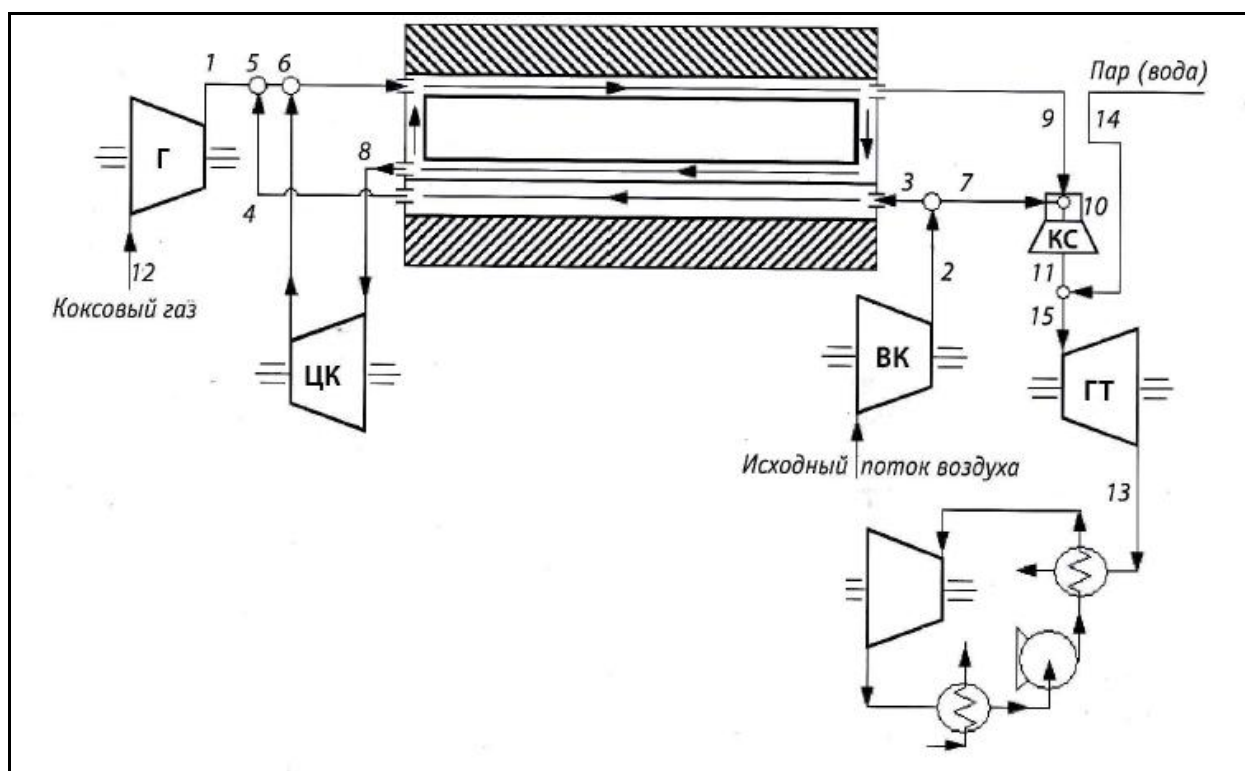


Рис. 10. Принципиальная схема multifunctionальной системы отопления печи коксования (с когенерацией)

Обозначения: Г, ЦК, ВК, КС, ГТ - компрессор коксового газа, циркуляционный компрессор, воздушный компрессор, камера сгорания, газовая турбина, соответственно.

Расчеты кинетики образования оксида азота показали, что при разделении потока воздуха на рециркулирующий первичный (на процесс коксования), и вторичный (на выработку энергии) позволяют на порядки снизить концентрации оксида азота в отходящих газах КП (за счет снижения температуры в контуре), обеспечить повышенный выход качественного кокса при тех же временах коксования и выработать дополнительно 2,9 МВт электроэнергии в расчете на одну печь.

В табл.3 представлен энергетический баланс данной схемы.

Также стоит отметить, что предложенное принципиальное технологическое решение приведет к изменению конструкции печи коксования, хотя бы потому, что согласно принципиальной схеме, печь необходимо располагать горизонтально (нет потребности в вертикальном обогреве). Таким образом, с точки зрения применения горизонтальных печей и определенного их расположения, ближайшим аналогом для реализации является система коксовых печей ТКЕК компании Thyssen Krupp. По предварительной оценке инвестиционный проект с процентной ставкой 17-20% годовых может оцениваться в сумме порядка 30-40 млн.\$, со сроком окупаемости 5-6 лет.

Таблица 3. Суммарный баланс мощности в зависимости от давления.

p, МПа	T ₃ , К	r	Q, МДж/ч	Средний коэффициент теплоотдачи, кДж/ч-К-м ²		T _{вх} , К	C _{NO₃} , мг/м ³	T _{вых} , К	N _{Σ1} , МВт	N _{ЦР} , МВт	N _Σ , МВт
				конвекцией	излучением						
0,3	495,6	0,839	694,11	30,23	371,54	1646,5	2,4	996,9	0,0649	0,0284	0,0933
0,5	570,7	0,839	814,93	30,16	450,73	1663,1	0,63	878,7	0,0812	0,0226	0,1038
0,7	627,4	0,839	909,66	30,08	516,99	1674,7	0,22	804,1	0,0842	0,0191	0,1033
0,3	496,1	1,258	673,76	34,14	369,69	1595,4	2,45	999,2	0,0589	0,0285	0,0874
0,5	571,5	1,258	789,56	34,05	449,01	1605,1	0,65	882,2	0,0757	0,0228	0,0985
0,7	628,4	1,258	879,92	33,97	514,72	1611,6	0,23	808,6	0,0792	0,0193	0,0985

Примечание. N_{Σ1} - полезная мощность газотурбинного цикла Брайтона, N_{ЦР} - мощность цикла Ренкина, N_Σ - общая полезная мощность.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Впервые на основе нулевого начала термодинамики и макроскопического описания системы отопления печи коксования было получено оптимальное решение по распределению энергии между элементами системы, указывающее на необходимость снижения энергетических уровней процессов.

2. Предложены варианты оптимальной организации системы отопления печи коксования путем уменьшения температуры в простенке до минимальных значений (1100°C) и введения принудительной рециркуляции потока дымовых газов с большими коэффициентами рециркуляции.

3. Разработаны адекватные математические модели процесса коксования, позволяющие прогнозировать выход качественного кокса в зависимости от температуры в простенке и ширины коксовой камеры, в результате чего было доказано, что выход качественного кокса увеличивается с понижением температуры в простенке.

4. Установлена взаимосвязь степени рециркуляции и снижения температуры в простенке и некоторыми показателями процесса (интенсивность теплообмена, количество переданной теплоты) и показано, что интенсивность теплообмена (коэффициент теплоотдачи) не уменьшается при незначительном снижении количества переданной теплоты.

5. Проведен анализ зависимости концентрации оксида азота в отходящих газах КП от температуры в простенке и коэффициента избытка воздуха, результаты которого использовались при разработке новой multifunctionальной системы отопления печи коксования.

6. Предложен новый вариант multifunctionальной системы отопления печи коксования, обеспечивающий синергетический эффект от совокупности достигаемых показателей: повышение выхода качественного кокса, снижение выбросов оксида азота, дополнительная выработка электроэнергии до 150 МВт на одну батарею (50 печей коксования).

Основное содержание работы опубликовано в работах:

1. *Налетов А.Ю., Шишанов М.В.* Информационно-термодинамический анализ энергоблоков на примере производства кокса // Кокс и Химия. - 2012. - №1. - С. 39-44.

2. *Шишанов М.В., А.Ю. Налетов, Налетов В.А.* Оптимальная организация технологической схемы производства кокса на основе информационно-

термодинамического принципа. 1. Механизм реализации оптимального прогноза режимов работы отопительного тракта коксовой печи на основе теории рециркуляции // Кокс и Химия. - 2012.- №9.- С. 9-13.

3. *Налетов А.Ю., Налетов В.А., Шишанов М.В.* Оптимальная организация технологической схемы производства кокса на основе информационно-термодинамического принципа. 2. Уменьшение выбросов оксидов азота и когенерация в схеме обогрева кокса потоком газа с рециркуляцией // Кокс и Химия. - 2012.- №10.- С. 30-37.

4. *Налетов А.Ю., Шишанов М.В.* Применение информационно-термодинамического анализа к отопительной системе печи коксования и возможная технологическая интерпретация полученных результатов // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXVII, №4 (144) – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеев, 2013. – С. 29-34