Журнал прикладной химии. 2021. Т. 94. Вып. 10-11

УДК 66.096.5+627.867.8

НОВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ И ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА НЕФТЯНОГО КОКСА

© М. А. Яблокова, А. Ю. Иваненко, Е. А. Пономаренко

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), 190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26 E-mail: yablokova m@mail.ru

> Поступила в Редакцию 23 июня 2021 г. После доработки 15 ноября 2021 г. Принята к публикации 29 ноября 2021 г.

Предложена новая технология утилизации отходов, образующихся после установок замедленного коксования битума. Показано, что при прессовании мелких нетоварных фракций нефтяного кокса, нагретых без доступа воздуха, гранулы оказываются намного прочнее полученных в воздушной среде. Выявлены диапазоны температур и давлений прессования, при которых прочностные характеристики гранул оказываются достаточными для последующей обработки прокаливанием во вращающейся трубчатой печи. Разработана методика расчета вертикального пневмотранспорта полидисперсной системы частиц нефтяного кокса с одновременным нагреванием до рабочих температур прессования. Разработана математическая модель нагревания полидисперсного пористого сыпучего материала в газотранспортной трубе, учитывающая процесс сушки частиц в начальный период, а также математическая модель одновременных процессов сушки и нагревания полидисперсного материала в аппарате с неоднородным псевдоожиженным слоем.

Ключевые слова: утилизация отходов нефтехимических производств; мелочь нефтяного кокса; формование; полидисперсный материал; вертикальный пневмотранспорт; математическая модель; нагревание топочными газами; тепломассоперенос; сушка

DOI: 10.31857/S0044461821100091

В современных условиях все большее значение приобретает разработка процессов и аппаратов, обеспечивающих комплексную утилизацию отходов химической и нефтехимической промышленности с максимальным снижением их вредного воздействия на биосферу.

На нефтеперерабатывающих заводах России и ближнего зарубежья уже накоплено и продолжает накапливаться огромное количество отходов процесса замедленного коксования битума, а именно мелких нетоварных фракций нефтяного кокса (частиц размерами от нескольких микрометров до 6–7 мм), образующихся при выгрузке готового продукта с помощью гидрорезки. Отвалы неиспользуемой нефтекоксовой мелочи занимают значительные по площади территории и загрязняют воздух, водные объекты, почву, ухудшая тем самым качество окружающей среды.

Между тем, формованный нефтяной кокс мог бы найти применение как компонент гидрофобного слоя

фундаментов резервуаров на нефтеперерабатывающих заводах, в качестве топлива для печей обжига цемента, а после прокаливания совместно с товарными фракциями нефтяного кокса мог бы быть использован для производства электродов в алюминиевой промышленности или в качестве бездымного топлива [1].

Нефтяной кокс обладает адсорбционной способностью, сопоставимой с адсорбционной емкостью активированного угля, поэтому очень перспективным может стать применение коксовой мелочи в качестве адсорбента для очистки сточных вод и газовых выбросов [2].

Разработка энерго- и ресурсосберегающего процесса переработки нефтекоксовых отходов и его аппаратурного оформления, а также методов расчета оборудования для переработки коксовой мелочи является актуальной задачей.

Известные в настоящее время технологии формования нефтекоксовой мелочи [2–5] связаны с применением высоких температур, давлений и связующих веществ, поэтому требуют использования дорогостоящих и энергоемких смесителей. В качестве связующих веществ в большинстве случаев применяются не отходы, а товарные продукты (например, нефтяной битум), что еще более удорожает получаемые гранулы или брикеты.

Кроме того, серьезным недостатком имеющихся процессов формования мелочи нефтяного кокса являются нерациональные, слишком энергозатратные способы нагревания материала до температур прессования.

Цель исследования — разработка процесса переработки мелких нетоварных фракций нефтяного кокса путем их формования без связующего при повышенных температурах с получением гранул, пригодных по своим прочностным характеристикам для последующего прокаливания во вращающейся трубчатой печи совместно с товарными фракциями. Необходимо также разработать рациональное аппаратурное оформление процесса, методику расчета оборудования для одновременного транспортирования и нагревания полидисперсной мелочи нефтяного кокса бросовым теплом отходящих дымовых газов.

Во многих научно-технических источниках информации [3–5] предлагается прессование коксовой мелочи с использованием разнообразных связующих компонентов. Однако с экономической точки зрения наибольший интерес представляет возможность формования нефтекоксовой мелочи без связующего. В этом случае технологический процесс не требует оборудования для нагревания связующего вещества и тщательного смешения его малых количеств с большими объемами коксовой мелочи.

Основные задачи исследования: найти оптимальные условия формования мелочи нефтяного кокса без связующего вещества; разработать процесс переработки нефтекоксовой мелочи в промышленных условиях, а также методы расчета аппаратов с псевдоожиженным слоем и пневмотранспортных установок для одновременного подсушивания, разогрева и транспортирования полидисперсного сыпучего материала.

Экспериментальная часть

Дисперсионный состав нефтекоксовой мелочи был определен методом ситового анализа. Размеры частиц изменялись в диапазоне от нескольких микрометров до 8 мм (табл. 1).

При исследовании процесса формования нефтекоксовой мелочи в лабораторных условиях было обнаружено, что гранулы, полученные прессованием мелких фракций, нагретых до 350–400°С без доступа воздуха, оказывались значительно прочнее, чем аналогичные гранулы, образующиеся при прессовании того же самого материала, нагретого в воздушной среде (табл. 2). Мы объясняем это тем, что при нагревании сырого (непрокаленного) кокса без доступа воздуха продолжается процесс пиролиза, начатый, но не завершенный полностью в установке замедленного коксования. Выделяющаяся в процессе продолжающегося пиролиза смола обволакивает частицы нефтяного кокса и служит естественным связующим веществом при последующем их прессовании.

Большим преимуществом представляется тот факт, что связующее выделяется непосредственно на каждой частичке нефтяного кокса, что делает гранулы более однородными и прочными, чем при использовании связующего, привнесенного извне.

В лабораторных опытах ограничение доступа воздуха достигалось тем, что нагреваемую в муфельной печи пресс-форму, заполненную коксовой мелочью, закрывали сверху металлическим поршнем, плотно подогнанным к стенкам внутреннего отверстия. Эксперименты показали, что требуемая для последующей обработки прочность гранул на ударное разрушение и сжатие достигается при формовании под давлением 40 МПа после нагревания до температуры 350°С. Наивысшая прочность на сжатие (2.6 МПа) достигалась при прессовании давлением 80 МПа после нагревания дисперсного материала до 400°С. Однако для обработки гранул во вращающейся печи прокаливания столь высокая прочность не требуется.

Перед проведением экспериментов мелочь нефтяного кокса предварительно высушивали в лабораторном сушильном шкафу при температуре 105°С до прекращения изменения массы материала. При одной и той же температуре и давлении прессования опыты проводили не менее 5 раз. Результаты экспериментов по формованию гранул оказались воспроизводимыми (табл. 2). Оценку прочности образцов на сжатие проводили на статической испытательной машине Zwick Roell Z5.0, способной создавать максимальное усилие 5 кН. Оценку ударной прочности гранул осуществляли, выполняя четырехкратное сбрасывание закрытого металлического контейнера с гранулами на стальную плиту с высоты 1.85 м (выход фрагментов крупнее 10 мм должен составлять при этом не менее 80%).*

^{*} ГОСТ 21289–18. Брикеты угольные. Методы определения механической прочности.

1 ' '	· 1	L	1 1			
Граничные размеры фракций, мм	0-0.15	0.15-0.5	0.5-1.0	1.0-3.0	3.0-5.0	5.0-8.0
Массовый процент частиц во фракции,%	12.6	17.2	16.8	46.0	3.5	3.9

Таблица 1 Распределение частиц нефтяного кокса по размерам

Гранулы, полученные при температурах 350–400°С и давлениях 30–60 МПа, во всех выполненных экспериментах удовлетворяли указанному условию. Тест на истирание во вращающемся барабане образцов, полученных при давлении 30–40 МПа и температуре 350–400°С, также дал вполне удовлетворительные результаты.

Таким образом, гранулы с достаточно высокими техническими характеристиками могут быть получены формованием под давлением 30–40 МПа из мелочи нефтяного кокса, нагретой до температуры 350–400°С без доступа кислорода воздуха.

В промышленных условиях ограничение доступа кислорода воздуха к коксовой мелочи может достигаться тем, что ее нагревание будет проводиться отработанными дымовыми газами из печи прокалки товарного нефтяного кокса [6], содержание кислорода в которых не превышает 2–5%. Нагревание мелочи нефтяного кокса до требуемой температуры можно проводить в вертикальной газотранспортной трубе, по которой частицы кокса будут доставляться в расходный бункер формовочной машины. Использование бросового тепла отходящих газов позволяет снизить затраты на процесс нагревания. Оптимальную температуру газообразного теплоносителя можно получать, смешивая с помощью эжектора отработанные топочные газы из печи прокаливания и газы с более низкой температурой, отходящие из котла-утилизатора.

Математическое моделирование газодинамики при нагревании мелочи нефтяного кокса в пневмотранспортной трубе

Расчет процесса транспортирования и нагревания нефтекоксовой мелочи осложняется тем, что обра-

Условия прессования Нагрева		Нагревание	в воздушной среде	Нагревание без доступа воздуха		
температура прессования, °С	давление прессования, МПа	прочность гранул на сжатие, МПа	прочность при сбрасывании с высоты (% частиц крупнее 10 мм)	прочность гранул на сжатие, МПа	прочность при сбрасывании с высоты (% частиц крупнее 10 мм)	
250	30	0.52	11	0.91	54	
250	60	0.79	12	1.82	70	
300	40	1.21	17	2.16	83	
300	60	1.25	18	2.21	83	
350	30	1.26	28	2.16	91	
350	40	1.32	33	2.31	99	
350	60	1.33	41	2.31	100	
400	30	1.27	59	2.26	98	
400	40	1.31	61	2.57	100	
400	60	1.34	68	2.60	100	
450	30	1.26	66	2.23	100	
450	60	1.31	68	2.36	100	
500	30	1.18	61	2.17	87	
500	40	1.22	68	2.22	91	
500	60	1.26	66	2.26	94	

Таблица 2

Прочностные характеристики гранул нефтяного кокса, полученных при различных условиях

батываемый материал представляет собой систему полидисперсных частиц, влажность которых может достигать 10% (кокс увлажняется в процессе водной резки при выгрузке из установки замедленного коксования).

Выполнен газодинамический анализ движения полидисперсного сыпучего материала в газотранспортной трубе. Для построения математической модели пневмотранспорта полидисперсного материала была применена модель взаимопроникающих континуумов [7, 8], дополненная уравнениями межфракционного взаимодействия, учитывающими столкновения частиц различных фракций между собой [9].

Дифференциальные законы сохранения массы (1) и сохранения импульса (2) дисперсной смеси записываются для физически малого объема отдельно для каждой фазы, имеющей плотность ρ_i и объемную долю в потоке ε_i :

$$\frac{\partial(\rho_i \varepsilon_i)}{\partial \tau} + \nabla(\rho_i \varepsilon_i \mathbf{V}_i) - \nabla D_i \nabla(\rho_i \varepsilon_i) - \sum_{\substack{i=0\\j\neq 0}}^N \mathbf{J}_{ji} = 0, \quad (1)$$

$$\rho_i \varepsilon_i \frac{d\mathbf{V}_i}{d\tau} = \rho_i \varepsilon_i \mathbf{g} + \nabla \mathbf{F}_i + \sum_{\substack{i=0\\i\neq 0}}^{N} [\mathbf{R}_{ji} + \mathbf{J}_{ji} (\mathbf{V}_i - \mathbf{V}_j)], \quad (2)$$

где $i, j = 0, ..., N; \mathbf{J}_{ji} = -\mathbf{J}_{ij}; \mathbf{R}_{ji} = -\mathbf{R}_{ij}.$

В системе уравнений (1), (2) полужирным шрифтом обозначены векторные величины: V — скорость (м·с⁻¹); J — поток массы за счет фазовых переходов (кг·м⁻³·c⁻¹); g_i — вектор массовых сил (м·с⁻²); F_i тензор напряжений в *i*-той фазе (Па·м⁻¹); R_{ij} — сила межфазного взаимодействия, отнесенная к единице объема смеси (H·м⁻³), возникающая из-за сил трения, сцепления между фазами; индекс 0 относится к сплошной фазе, индексы 1, ..., N — к фракциям частиц дисперсной фазы. В уравнении сохранения массы (1) первое слагаемое представляет собой изменение во времени т массы *i*-той фазы в выделенном объеме; второе слагаемое — перенос массы конвективным потоком; третье слагаемое — изменение массы за счет потока турбулентной диффузии, связанной с мелкомасштабным пульсационным движением фаз; D_i — в общем случае тензор коэффициентов турбулентной диффузии *i*-той фазы. В четвертом слагаемом переменная J_{ji} характеризует поток массы из *j*-той фазы в *i*-тую и обратно за счет фазовых переходов.

В уравнении переноса импульса (2) первое слагаемое характеризует массовые силы, действующие на *i*-тую фазу. Во втором слагаемом, представляющем собой тензор напряжений в *i*-той фазе, пренебрегая вязкими напряжениями, можно принять

$$\nabla \mathbf{F}_i = -\varepsilon_1(\operatorname{grad} p) \tag{3}$$

где *р* — давление газа (Па).

Третье слагаемое уравнения (2) описывает интенсивность обмена импульсом между фазами. Второй член, стоящий в скобках, следует трактовать как реактивную силу; V_i , V_j — скорости массы, претерпевающей превращение $j \rightarrow i$.

Силу межфазного взаимодействия между сплошной и дисперсными фазами можно представить в виде

$$\mathbf{R}_{0i} = \varepsilon_i \mathbf{f}_{0i} S_i , \qquad (4)$$

где \mathbf{f}_{0i} — удельная сила межфазного взаимодействия между частицами и газом [7], приведенная к единице поверхности *i*-той фазы (H·м⁻²); S_i — удельная поверхность *i*-той фазы (поверхность фазы, отнесенная к ее объему) (м²·м⁻³).

$$\mathbf{f}_{0i} = \left(\frac{3}{\mathrm{Re}_i} \frac{4 - 3\varepsilon_i}{\varepsilon_i} + 0.45(\mathrm{Re}_i\zeta)^{-4/9} + 0.042\right)\rho_0(\mathbf{V}_0 - \mathbf{U}_i)|\mathbf{V}_0 - \mathbf{U}_i|\zeta^3,\tag{5}$$

где Re_i — критерий Рейнольдса для внешней задачи обтекания частиц *i*-той фракции газом,

$$\operatorname{R}e_{i} = \frac{|\mathbf{V}_{0} - \mathbf{U}_{i}|\delta_{i}\rho_{0}}{\mu_{0}},$$
(6)

 ζ — коэффициент извилистости каналов между частицами, для шарообразных частиц $\zeta \approx \varepsilon + 0.5\pi(1 - \varepsilon)$ [7].

Рассмотрим одномерное движение двухфракционного материала с размерами частиц δ_i и δ_j , причем $\delta_i > \delta_j$ (рис. 1). Выбранная система координат $\{x, r\}$ (рис.1) — инерционная, движется равномерно и прямолинейно вдоль оси трубы со скоростью, равной скорости крупной фракции. Аксиальная ось *x* совпадает с осью трубы, ось *r* — радиальная. В такой системе координат скорости частиц крупной фракции равны нулю, а мелкие частицы набегают на крупные с относительной скоростью **u** = **V**₂ – **V**₁.

В соответствии с рис. 1, *а* уравнения сохранения импульса и кинетической энергии:

$$\begin{cases}
M\mathbf{W} = -\mathbf{T}, \\
m\mathbf{V} = m\mathbf{u} + \mathbf{T}, \\
mu^2 = M\mathbf{W}^2 + m\mathbf{V}^2, \\
\mathbf{T} = k\mathbf{R},
\end{cases}$$
(7)

где M, m — массы частиц соответственно *i*-той и *j*-той фракций; V, W — векторы скоростей частиц после столкновения (м·с⁻¹); T — импульс, которым обмениваются частицы (кг·м·с⁻¹); R — направляющий вектор единичной длины; k — размерный параметр;

$$\mathbf{R} = \begin{vmatrix} -\cos\phi \\ \sin\phi \end{vmatrix}.$$
 (8)

После преобразований уравнений системы (7) получаем уравнение относительно параметра *k*:

$$k = \frac{2mu_x \cos\varphi}{\left(1 + \frac{m}{M}\right)}.$$
(9)

Вертикальная и горизонтальная составляющие импульса обмена T соответственно равны

$$T_x = -\frac{2mu_x \cos^2\varphi}{\left(1 + \frac{m}{M}\right)},\tag{10}$$

$$T_r = \frac{2mu_x \cos\varphi \sin\varphi}{\left(1 + \frac{m}{M}\right)}.$$
 (11)

Если $m \ll M$, то после соответствующих преобразований можно найти [9] средневероятные значения аксиальной и радиальной составляющих импульса, получаемого крупной частицей:

$$T_{mdx} = mu_x, \tag{12}$$

$$T_{mdr} = \frac{\pi}{4} m u_x. \tag{13}$$

Частота столкновений (количество соударений) одной крупной частицы фракции *i* с мелкими частицами фракции *j* в единицу времени определяется соотношением

$$\omega_{mdij} = \frac{\pi (\delta_j + \delta_i)^2}{4} |\mathbf{u}| N_j.$$
(14)

Интервал между соударениями частиц фракции *j* с частицей фракции *i*

$$\boldsymbol{\tau}_{mdij} = \frac{1}{\omega_{mdij}} = \frac{4}{\pi (\delta_j + \delta_i)^2 \mathbf{u} N_j}.$$
 (15)

Сила, действующая на частицу *i*-той фракции, вызванная бомбардировкой мелкими частицами *j*-той фракции, равна

$$\mathbf{F}_{1i} = m_j \frac{\pi(\delta_j + \delta_i)^2}{4\left(1 + \frac{m_j}{m_i}\right)} |\mathbf{u}|^2 N_j, \tag{16}$$

где |**u**| — модуль относительной скорости частиц различных фракций.



Рис. 1. К выводу уравнений сохранения импульса при столкновении двух частиц.

M, m — массы частиц соответственно *i*-той и *j*-той фракций; V, W — векторы скоростей частиц после столкновения (м·c⁻¹); T — импульс, которым обмениваются частицы (кг·м⁻¹·c⁻¹); R — направляющий вектор единичной длины; *a* и φ — линейная и угловая координаты точки столкновения частиц. Удельная сила взаимодействия между *i*-той и *j*-той фракциями

$$\mathbf{R}_{ij} = \frac{6(\delta_j + \delta_i)^2}{4\delta_i^3 \left(1 + \frac{m_j}{m_i}\right)} |\mathbf{U}|^2 C_j M_{\mathrm{s}},\tag{17}$$

где C_j — массовая доля *j*-той фракции, M_s — суммарная масса частиц (кг).

Для анализа переходных процессов использовалось понятие времени динамической релаксации частиц:

$$\tau_{\rm p} = \frac{\rho_i \delta_i}{18\mu_0},\tag{18}$$

где µ0 — динамическая вязкость газовой фазы (Па·с).

Как показали расчеты, характерные значения времени релаксации для частиц коксовой мелочи

в зависимости от размера находятся в диапазоне 10⁻⁶–10⁻² с, что на несколько порядков ниже времени пребывания частиц в газотранспортной трубе. Это позволило принять следующие допущения:

 поток газовзвеси в трубе можно считать стационарным и установившимся, т. е. производными по времени в уравнениях (1) и (2) можно пренебречь;

— характерное время процессов межфазного переноса (испарение влаги, выгорание летучих) значительно больше времени релаксации частиц, поэтому в уравнениях (1) и (2) можно пренебречь также и последними слагаемыми.

Тогда, с учетом вышесказанного, движение многофазного вертикального потока можно описать следующей системой уравнений (индекс 0 относится к сплошной фазе — газу, индексы 1, ..., N — к фракциям коксовых частиц):

$$0 = -\rho_0 \varepsilon_0 g - \varepsilon_0 \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}x} - \sum_{i=1}^N f_{0i} \varepsilon_i S_i - \left(\tau_{w0} \frac{4}{d}\right),\tag{19}$$

$$0 = \rho_i \varepsilon_i g - \varepsilon_i \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}x} + f_{0i} \varepsilon_i S_i + \sum_{\substack{i=1\\i\neq i}\\j\neq i}^N R_{ij} - \left(\tau_{wi} \frac{4}{d}\right),\tag{20}$$

$$f_{0i} = \left(\frac{3}{\mathrm{Re}_i} \frac{4 - 3\varepsilon_0}{\varepsilon_0} + 0.45(\mathrm{Re}_i\zeta)^{-4/9} + 0.042\right)\rho_0(V_0 - U_i)|V_0 - U_i|\zeta^3,\tag{21}$$

$$R_{ij} = \frac{m_j m_i}{m_j + m_i} \frac{\pi (\delta_j + \delta_i)^2}{4} (U_j - U_i) |U_j - U_i| \frac{6\varepsilon_j}{\pi \delta_j^3} \frac{6\varepsilon_i}{\pi \delta_i^3},$$
(22)

$$\operatorname{Re}_{i} = \frac{|V_{0} - U_{i}|\delta_{i}\rho_{0}}{\mu_{0}},$$
(23)

$$\sum_{i=1}^{N} \varepsilon_i = 1, \tag{24}$$



Рис. 2. Распределения частиц по размерам (a) и скоростям (δ) в газотранспортной трубе.

где τ_{w0} и τ_{wi} — касательные напряжения на стенке трубы для сплошной и дисперсных фаз.

Система уравнений модели вертикального пневматического транспорта полидисперсного сыпучего материала (19)-(24) носит выраженный нелинейный характер, поэтому ее решение проводилось численными методами. Для проведения расчетов были разработаны алгоритм и компьютерная программа на языке Delphi. Итогом численного решения явились найденные технологические параметры для реальной производственной задачи пневмотранспорта 10 т.ч-1 коксовой мелочи: требуемый объемный расход топочного газа 11.2 м³·с⁻¹ (найден из теплового баланса); диаметр вертикальной трубы $d_{\rm TD} = 0.7$ м; расходная концентрация $M_{\rm M} = 0.550$ кг кг⁻¹; скорость газа в сечении $V_0 = 28.71 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$; средняя скорость частиц $V_{\rm cp} = 20.27 \text{ м} \cdot \text{c}^{-1}$; объемная доля газа $\varepsilon_0 = 99.6\%$; градиент давления $dp/dx = 10.5 \ \Pi a/M$.

Фракционный состав материала в газотранспортной трубе отличается от состава на входе (рис. 2, a): относительное содержание крупных частиц увеличивается, поскольку они дольше задерживаются в трубе, а относительное содержание мелких частиц уменьшается (они вылетают быстрее крупных).

Расчеты показали, что столкновения частиц различных фракций оказывают существенное влияние на движение дисперсного материала. Силы межфракционного взаимодействия, обусловленные столкновением частиц (\mathbf{R}_{ij}), по численным значениям оказались вполне соизмеримы с силами межфазного взаимодействия частиц с газом (\mathbf{R}_{i0}).

На частицы мелких фракций столкновение с крупными частицами оказывает тормозящее воздействие (удельная сила \mathbf{R}_{ij} имеет отрицательное значение), в то время как для крупных частиц сила \mathbf{R}_{ij} по знаку совпадает с силами межфазного взаимодействия с газом (\mathbf{R}_{i0}), т. е. крупные частицы «подгоняются» мелкими. Все это приводит к уменьшению разброса между скоростями движения частиц различных размеров.

Для проверки адекватности разработанной математической модели проводили сравнение рассчитанных по ней значений скоростей твердых частиц с экспериментальными данными исследователей [10], которые изучали вертикальный пневмотранспорт бидисперсного сыпучего материала с размерами частиц 25 и 250 мкм. По данным [10], скорость частиц диаметром 250 мкм в потоке с концентрацией твердой фазы 1 кг·кг⁻¹ оказалась выше скорости свободного витания приблизительно на 7.0%. Расчеты по нашей модели показывают увеличение скорости частиц диаметром 250 мкм за счет столкновения с частицами диаметром 25 мкм на 6.1%. Скорость мелких частиц в эксперименте [10] уменьшилась по сравнению со скоростью свободного витания на 2–5%. Расчет по нашей модели дал значение снижения скорости частиц диаметром 25 мкм на 3.3%. Таким образом, предложенная нами математическая модель показывает адекватные экспериментам результаты.

Математическое моделирование тепломассопереноса при нагревании мелочи нефтяного кокса

Полученные модельные представления о газодинамике движения полидисперсного материала в восходящем газовом потоке дали возможность перейти к расчету тепломассообменных процессов при пневмотранспорте полидисперсных сыпучих материалов. Была разработана математическая модель нагревания и сушки нефтекоксовой мелочи в газотранспортной трубе.

При нагревании коксовой мелочи влажная частица, попадающая в поток горячих дымовых газов, последовательно проходит несколько стадий. Вначале происходит разогрев поверхностных слоев до температуры начала испарения влаги, далее следует стадия испарения, и завершается процесс стадией нагревания высушенной частицы то требуемой температуры формования.

Микроструктура нефтяного кокса [11–13] характеризуется малочисленными порами относительно больших размеров (от 10 до 300 мкм), находящимися на значительных расстояниях друг от друга. В этом случае можно пренебречь адсорбционно связанной влагой и считать всю массу воды находящейся в свободном состоянии. Основной механизм удаления влаги из подобных пористых тел — испарение. Коксовые частицы, согласно классификации влажных материалов, следует отнести к категории капиллярно-пористых тел, механизм удаления влаги из которых зависит от режима сушки (мягкий или жесткий). В нашем случае нагревания частиц нефтяного кокса в высокотемпературном потоке дымовых газов сушка происходит в жестком режиме. Испарение происходит внутри материала, во влажном ядре, причем перенос влаги внутри частицы к поверхности происходит в виде пара. Скорость перемещения пара внутри материала зависит от структуры и размера имеющихся в нем пор.

Математическую модель тепломассопереноса при нагревании коксовых частиц можно записать в виде системы уравнений (25)–(31):

на поверхности частиц

$$q_{\kappa} = 4\pi R^2 \alpha (t_{\Gamma} - t_{\rm R}), \qquad (25)$$

Nu =
$$\frac{\alpha \delta}{\lambda_0}$$
 = 2 + 0.35Pr^{0.35}Re^{0.58} + 0.03Pr^{0.33}Re^{0.51}; (26)

на стадии сушки

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} = a \left(\frac{\partial^2 t}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial t}{\partial r} \right) - \frac{G_v}{4\pi r^2} \frac{c_v}{\rho c} \frac{\partial t}{\partial r}, \qquad (27)$$

$$q_{\rm T} = -4\pi r^2 \lambda \frac{\partial t}{\partial r},\tag{28}$$

$$\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}\tau} = \frac{q_{\mathrm{T}}}{4\pi r^2 \rho w_0 H_{\mathrm{e}}},\tag{29}$$

$$G = \frac{q_{\rm T}}{H_{\rm e}};\tag{30}$$

при нагревании сухих частиц

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} = a \left(\frac{\partial^2 t}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial t}{\partial r} \right), \tag{31}$$

где q_{κ} — конвективный тепловой поток от газа с температурой t_{Γ} к поверхности частицы радиуса Rс температурой t_{R} (Вт); α — коэффициент теплоотдачи от газа к обтекаемой им частице (Вт·м⁻²·K⁻¹); λ_{0} — коэффициент теплопроводности газовой фазы (Вт·м⁻²·K⁻¹); a — коэффициент температуропроводности нефтяного кокса,

$$a = \frac{\lambda}{\rho c},\tag{32}$$

 λ — коэффициент теплопроводности нефтяного кокса (Вт·м⁻²·K⁻¹), *с* — коэффициент теплоемкости неф-

тяного кокса (Дж·кг⁻¹·К⁻¹); р — плотность нефтяного кокса (кг·м⁻³); G_v — массовый расход водяного пара из частицы в газ (кг·с⁻¹); c_v — теплоемкость пара присоответствующих температуре и давлении (Дж·кг⁻¹·К⁻¹); $q_{\rm T}$ — тепловой поток от поверхности частицы к ее ядру за счет теплопроводности (Вт); w_0 — начальная влажность коксовой частицы; G — массовый поток пара, фильтрующегося из ядра частицы к ее поверхности (кг·с⁻¹); H_e — теплота парообразования (Дж·кг⁻¹).

Система уравнений (25)–(31) решалась численными методами. Для проведения расчетов по представленному алгоритму была разработана компьютерная программа на языке Delphi. Были получены поля температур внутри частиц различных размеров в зависимости от времени и условий нагревания (приведены в работе [14]). Обобщенные результаты численного решения приведены на рис. 3, 4.

Время пребывания частиц крупных фракций в транспортной трубе недостаточно для их полного высыхания и нагрева до требуемой температуры (рис. 3, 4). При разработке технологической схемы установки необходимо предусмотреть предварительный подогрев и подсушку материала в отдельном аппарате.

Для этой цели предлагается использовать цилиндрический аппарат с неоднородным псевдоожиженным слоем. Размеры и режимы сушки подбираются таким образом, чтобы частицы крупных фракций находились в режиме псевдоожиженного слоя (скорость газов выше скорости начала псевдоожижения, но меньше скорости уноса), а частицы мелких



Рис. 3. Зависимость времени нагрева до начала испарения и времени полного испарения для частиц различного размера.



Рис. 4. Распределение температур по радиусу частиц фракции 6.5 мм при скорости обтекания $u = 22.3 \text{ м} \cdot \text{c}^{-1}$, $\alpha = 275 \text{ BT} \cdot \text{M}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$.

фракций — в режиме пневмотранспорта, пронизывая снизу вверх псевдоожиженный слой крупных частиц. В аппарат для сушки подается часть газа-теплоносителя, необходимая для предварительного подогрева и сушки коксовых частиц. Оставшиеся горячие газы подаются через смесительный узел в начало подъемной транспортной трубы для разогрева коксовых частиц до требуемой температуры формования гранул.

Мелкие фракции сырого (непрокаленного) нефтяного кокса с влажностью до 10% подаются шнековым питателем 2 в нижнюю часть цилиндрического аппарата псевдоожиженного слоя 3 (рис. 5). Под опорную



Рис. 5. Схема установки формования мелочи нефтяного кокса.

1, 10 — дымососы; 2 — шнековый питатель; 3 — аппарат псевдоожиженного слоя; 4 — газораспределительное устройство; 5 — газотранспортная труба; 6 — циклон-разгрузитель; 7 — теплоизолированный накопительный бункер с поддувом газов через ложное днище; 8 — секторный питатель-дозатор; 9 — формовочная машина; 11 — установка для очистки газовых выбросов; 12 — дымовая труба.

* Смесь дымовых газов, отходящих из печи установки прокалки нефтяного кокса, и газов, выходящих из котла-утилизатора. решетку данного аппарата газодувкой *1* подается газ с температурой около 500°С, представляющий собой смесь дымовых газов, отходящих из печи дожигания установки прокалки товарного нефтяного кокса с температурой примерно 1300°С, и газов, выходящих из котла-утилизатора с температурой 300°С. Смешение этих двух газовых потоков, обедненных кислородом, осуществляется в эжекторе (на рисунке не показан).

В аппарате псевдоожиженного слоя мелочь нефтяного кокса нагревается сначала до температуры 100°С, затем высыхает до нулевой влажности и нагревается до температуры около 180°С (рис. 6). Последующее нагревание полидисперсной системы частиц коксовой мелочи до температуры формования (350–400°С) осуществляется в вертикальной пневмотранспортной трубе 5 топочным газом, который подается в нее через газораспределительное устройство 4. Габаритные размеры и газодинамические характеристики аппарата с псевдоожиженным слоем и пневмотранспортной трубы 5 рассчитываются по методикам, представленным в работе [14].

Нагретые частицы нефтекоксовой мелочи отделяются от газового потока в циклоне (или группе циклонов) *6* и поступают в бункер 7 с теплоизолированными боковыми стенками. Во избежание остывания и слеживания нагретых частиц кокса бункер 7 имеет ложное днище с подачей под него газа-теплоносителя через металлическую сетку или перфорированный лист.

Отработанный газ удаляется из циклонов дымососом 8, проходит очистку в установке 9, после чего выбрасывается в атмосферу через дымовую трубу высотой около 100 м. Это та же самая труба, через которую отводятся газы после котла-утилизатора теплоты дымовых газов установки прокаливания нефтяного кокса.

Из бункера 7 нагретая до температуры формования коксовая мелочь с помощью питателя-дозатора 8 подается в формовочную машину 9. Тип машины не обязательно должен быть таким, как показано на рис. 5. В принципе, могут использоваться любые формовочные машины, отвечающие требованию создавать давление 30–40 МПа и выдерживать температуру 400°C.

Формованные гранулы мелочи нефтяного кокса далее подаются в барабанную вращающуюся печь установки прокаливания нефтяного кокса для совместной обработки с крупными фракциями. Таким образом, мелочь нефтяного кокса из отхода превращается в часть товарного продукта установки замедленного коксования и установки прокаливания нефтяного кокса.

Для моделирования неоднородного псевдоожиженного слоя полидисперсного материала в аппарате 3 (рис. 5) можно использовать систему уравнений, аналогичную уравнениям (19)–(24), но с некоторыми отличиями. В частности, поскольку отношение высоты к диаметру в сушилке намного меньше, чем в пневмотранспортной трубе, нет необходимости учитывать гидравлические потери на трение о стенки аппарата. Кроме того, из-за довольно значительного изменения скорости частиц по вертикали на начальном участке (в нижнем сечении скорость частиц равна нулю) необходимо учитывать инерционные силы. Результаты тепломассообменного расчета аппарата с неоднородным псевдоожиженным слоем приведены на рис. 6.



Рис. 6. Зависимости температуры газа и наиболее крупных частиц нефтяного кокса от высоты аппарата с псевдоожиженным слоем.

За 13–15 с пребывания в аппарате наиболее крупные частицы высушиваются и нагреваются до 180°С. Расчеты показывают, что последующее «догревание» коксовой мелочи до температуры формования (400°С) может быть проведено в газотранспортной трубе высотой около 6 м.

Выводы

Крупнотоннажный отход нефтепереработки — мелкие нетоварные фракции нефтяного кокса — загрязняет окружающую среду и нуждается в обязательной утилизации.

Мелочь нефтяного кокса следует формовать в гранулы товарных размеров при давлении 30–40 МПа после нагрева до температуры 350–400°С без доступа воздуха. При этом гранулы оказываются в 1.5–2 раза прочнее, чем аналогичные гранулы, образующиеся при прессовании того же самого материала, нагретого в воздушной среде. Объясняется это тем, что без доступа воздуха продолжается процесс пиролиза, не законченный ранее в установке замедленного коксования, в результате чего на каждой частичке выделяется смола, которая служит естественным связующим.

В промышленных условиях нагревание коксовой мелочи до температур формования может проводиться смесью топочных газов и газов, отходящих из котла утилизатора. Указанная смесь имеет низкое содержание кислорода (около 2%), что практически равносильно нагреванию без доступа кислорода воздуха.

Первоначально предполагалось проводить нагревание полидисперсного пористого сыпучего нефтяного кокса с одновременной сушкой в условиях вертикального пневмотранспорта. Однако разработанные алгоритм и математическая модель данного процесса позволили выявить, что для сушки и нагревания частиц нефтяного кокса до температуры формования потребовалась бы слишком высокая газотранспортная труба.

В связи с этим предложено проводить первоначальный процесс нагревания и сушки частиц в аппарате с неоднородным псевдоожиженным слоем с последующим догреванием их в пневмотранспортной трубе.

Выполненные расчеты по разработанным алгоритму и математической модели тепломассообмена в аппарате неоднородного псевдоожиженного слоя в условиях обработки полидисперсной системы пористых твердых частиц подтвердили такую возможность.

В итоге предложен энергосберегающий процесс сушки и нагревания мелочи нефтяного кокса бросовым теплом отходящих дымовых газов в аппарате пседоожиженного слоя и в газотранспортной трубе с последующим формованием без связующего в гранулы, являющиеся товарным продуктом.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 21-79-30029).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Яблокова Марина Александровна, д.т.н., проф., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-7143-3730 Иваненко Александр Юрьевич, к.т.н.,

ORCID: https://orcid.org/0000-0002-5763-9361 Пономаренко Евгений Анатольевич, к.т.н., доцент, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-5936-5407

Список литературы

- [1] Яблокова М. А., Пономаренко Е. А., Георгиевский Н. В. Современные технологии и оборудование для утилизации мелких нетоварных фракций нефтяного кокса // Изв. СПбГТИ (ТУ). 2016. № 34 (60). С. 67–78.
- [2] Иваненко А. Ю., Яблокова М. А., Георгиевский Н. В., Некрасов В. А. Газодинамика полидисперсной системы частиц мелочи нефтяного кокса в вертикальной пневмотранспортной трубе // Фундам. исслед. 2017. № 10–2. С. 212–221.
- [3] Гусейнова А. Р., Салимова Н. А., Гусейнова Л. В. Разработка технологии получения топливных брикетов с применением коксовой мелочи // Тр. РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина. 2012. № 4 (269). С. 106–111.
- [4] Долматов Л. В., Лобыч А. М., Кутуков И. Е. Влияние состава сырья и режима получения на качество брикетного связующего // Нефтеперераб. и нефтехимия. 1999. № 12. С. 10–13.
- [5] Pat. US 8864854 B2 (publ. 2014). Pelletization and calcination of green coke using an organic binder.
- [6] Пат. РФ 2660129 (опубл. 2018). Способ формования мелких фракций нефтяного кокса.
- [7] Островский Г. М. Прикладная механика неоднородных сред. СПб: Наука, 2000. С. 14.
- [8] Нигматулин Р. И. Динамика многофазных сред. Ч. 1. М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1987. С. 18–39.
- [9] Иваненко А. Ю., Яблокова М. А. Математическое моделирование вертикального пневмотранспорта

полидисперсного материала // Теорет. основы хим. технологии. 2019. Т. 53. № 3. С. 338–348 [*Ivanenko A. Y., Yablokova M. A.* A mathematical simulation of the vertical pneumatic transport of a polydisperse material // Theoret. Foundations Chem. Eng. 2019. V. 53. N 3. P. 432–442.

https://doi.org/10.1134/S0040357119020076].

- [10] Kartushinsky A., Martins A., Rudi U. Numerical simulation of uprising gas-liquid particle flow in circulating fluidized bed // Oil Shale. 2009. V. 26. N 2. P. 125–138.
- [11] Ким В. А., Ульева Г. А. Сравнительная оценка структуры спецкоксов, используемых в электро-

термии // Вестн. МГТУ им. Г. И. Носова. 2012. № 2. С. 20–23.

- [12] Твердохлебов В. П., Храменко С. А., Бурюкин Ф. А. Нефтяной кокс для алюминиевой промышленности. Технология и свойства // J. Siberian Federal Univ. Chemistry 4. 2010. N 3. P. 369–386.
- [13] *Лебедева И. П.* Определение пористости нефтяного кокса повышенной активности // Фундам. исслед. 2008. № 7. С. 76.
- [14] Иваненко А. Ю., Яблокова М. А., Георгиевский Н. В. Тепломассоперенос при нагревании и сушке полидисперсной системы пористых частиц в вертикальной пневмотранспортной трубе // Совр. наукоемкие технологии. 2018. № 2. С. 47–52.