

Э.С. Ключев, асп.,
В.Н. Сапегин, м. н. с.
(ИГТМ),

А.И. Слащев, студент

(ГБУЗ «Национальный горный университет»)

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ УТИЛИЗАЦИИ ОТХОДОВ ОБОГАЩЕНИЯ УГЛЕЙ

В статті розглянуто процеси термічної деструкції й горіння вуглецевих матеріалів. За допомогою методів математичної статистики встановлено закономірності, що описують ці процеси.

MATHEMATICAL MODELING OF THERMAL PROCESSES OF WASH SLURRY WASTES UTILIZATION

The processes of thermal destruction and combustion of carbonic material was reviewed in this article. The regularities, which describe these processes, were determined due to methods of mathematical statistics.

Актуальность. Накопление промышленных и бытовых отходов – проблема актуальная, особенно в свете современных требований экологической безопасности [1]. Одним из возможных вариантов решения этой проблемы является разработка и внедрение малоотходных технологий по термической переработке отходов хозяйственной деятельности предприятий угольной отрасли.

Степень исследования проблемы. Разработкой теории горения ископаемого топлива, а также построением физической и математической модели данного процесса в свое время занимались многие ученые ближнего и дальнего зарубежья. Работы в этом направлении начаты еще в начале прошлого века. Впервые расчет времени выгорания частиц пылевидного твердого топлива выполнил В. Нуссельт [2]. Он решил задачу для изотермических условий, принимая, что скорость горения частицы определяется только диффузией кислорода, не учитывая изменение его концентрации. В последующих работах [3, 4] также принималось, что скорость горения угольной пыли определяется молекулярной диффузией и что на поверхности частицы концентрация кислорода равна нулю. В экспериментальных работах Н. Хоттеля [5] и В.И. Блинова [6] впервые учтена скорость химической реакции в процессе горения угольной частицы. В работах Б.В. Канторовича [7, 8] впервые исследован процесс выгорания комплекса частиц пылевидного монодисперсного твердого топлива в изотермических условиях с учетом совместного влияния диффузии и скорости химической реакции, внутреннего реагирования частиц, переменной концентрации кислорода по длине зоны горения и скорости движения частиц переменной массы. Современные достижения в области теории горения пылеобразного твердого топлива показывают, что это наиболее приемлемый способ, позволяющий проводить сжигание путем увеличения реакционной способности частиц [9, 10].

При изучении таких процессов следует учитывать то, что основной особенностью природного топлива является его способность выделять продукты термической деструкции. С точки зрения физической химии термическая деструкция твердого топлива представляет собой процесс разрушения структуры макромолекул веществ с разрывом химических связей под влиянием нагрева с образованием новых продуктов, которые будут отличаться от исходных по химическому строению, атомному составу и свойствам. При этом эта реакция может осуществляться как с разрывом главной цепи макромолекулы, которая лежит в основе углерода, так и с отщеплением различных боковых заместителей [11]. Сложность описания данного процесса состоит в том, что при термической деструкции одновременно протекает множество различных реакций, кинетику которых изучают по динамике образования газообразных, жидких и твердых продуктов реакции [12].

Целью работы является изучение процессов горения и термической деструкции отходов обогащения угля с применением методов планирования эксперимента, математического моделирования и статистической обработки результатов эксперимента.

Исследованию были подвергнуты отходы Червоноградской ЦОФ. Как показали анализы проб (табл. 1), изучаемый материал представляет собой многокомпонентную смесь углеродно-глинистой массы и различных минеральных веществ, которые на протяжении многих лет накапливались в шламонакопителе [13, 14].

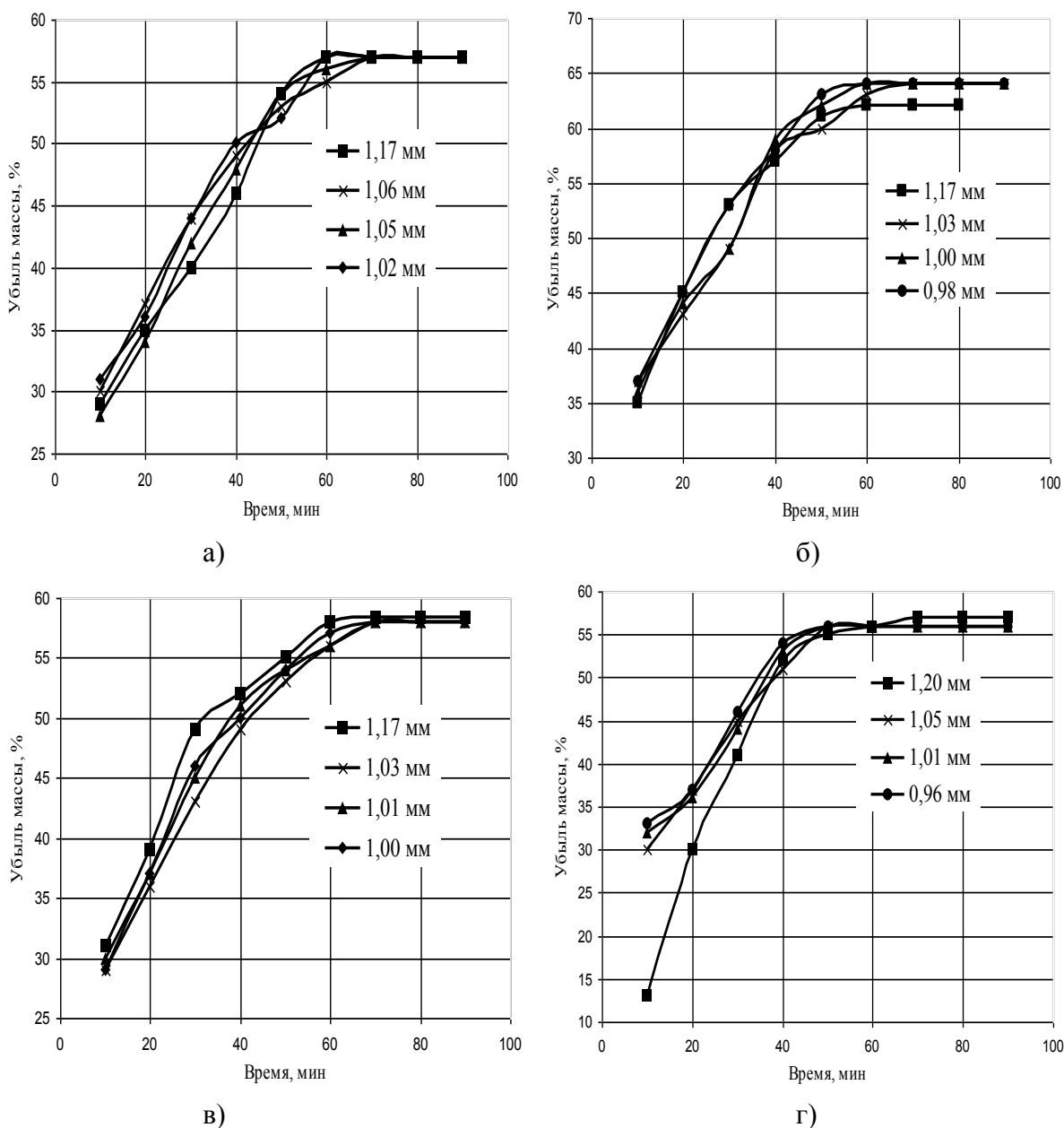
Таблица 1 – Элементный состав и показатели технического анализа проб угольного шлама Червоноградской ЦОФ

№ пробы	C ^p , %	H ^p , %	N ^p , %	O ^p , %	S ^p _{общ} , %	A ^c , %	V ^{daf} , %	W ^p , %	Q _p ^H , МДж/кг
2	26,9	3,1	2,8	19,5	1,7	43,9	33,1	2,1	13,6
3	26,2	3,1	2,8	19,8	1,7	44,8	37,6	1,6	15,0
8	25,6	3,0	2,9	19,9	1,8	45,4	34,7	1,4	15,5
усредн.	26,8	1,8	2,9	20,4	2,8	44,1	39,9	1,2	13,0

В ходе экспериментальных работ было осуществлено сжигание проб шлама в изотермических условиях для изучения динамики их выгорания в атмосфере воздуха. Исходная масса пробы составляла 5 г. Предварительно материал подвергался просеиванию, а диапазон размеров составлял 0,96 – 1,02 мм.

Результаты поставленных опытов показаны на рис. 1. Полученные данные позволяют проводить комплексный анализ процесса при относительно медленном нагреве, например, в слоевых процессах различного рода: в печах, в ретортах, в слоевых топках. Анализ и обобщение приведенных графиков показал, что при одинаковом режиме нагрева четырех проб материа-

ла потеря массы происходит практически одинаково для разных частиц и стабилизируется уже после 70 минут от начала испытания. Показано, что чем тоньше измельчен материал, тем быстрее протекают реакции расщепления в массе шлама, подвергающейся термической деструкции. В нашем случае с уменьшением размеров частиц выход летучих из проб твердого топлива незначительно увеличивался (на 1-2%).



а – проба № 2; б – проба № 3; в – проба № 8; г – усредненная проба
Рис. 1 – Динамика выгорания проб угольных шламов

Основываясь на этих результатах, можно сказать, что в начале эксперимента потеря массы составляла 36-39 % от исходной массы топлива (исключение представляет проба № 3, для которой эта величина была на 6-7 % больше). Различие протекающих процессов деструкции молекул органиче-

ского вещества во времени связано, в основном, с неравномерностью нагрева полидисперсного материала. Графики, соответствующие времени выгорания, равном 80 мин, отличаются равномерностью, поскольку для этого времени характерно полное разложение органической массы шлама для всех фракций.

Протекание термического процесса зависит от термодинамических факторов, кинетических условий, температуры и состояния окружающей среды. Химическое превращение в гетерогенных системах не может происходить одинаково в равновеликих зернах шлама. В большинстве случаев кинетика суммарного процесса обусловлена одновременным развитием нескольких реакций различной природы.

При построении аналитической модели процесса были приняты некоторые упрощающие положения:

- частицы имеют сферическую форму и одинаковые размеры;
- частицы по слою распределены равномерно;
- при нагреве частицы находятся в неподвижном состоянии;
- градиент температуры по радиусу частиц отсутствует.

Используя методы планирования полного факторного эксперимента [15, 16], выберем математическую модель процесса, начальную точку плана и интервалы варьирования. Полное уравнение регрессии для рассмотренного процесса будет иметь вид

$$\hat{Y} = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_{12}X_1X_2, \quad (1)$$

где b_1, b_2, b_{12} – коэффициенты регрессии, которые определяются по результатам эксперимента.

Чтобы получить несмещенные оценки всех коэффициентов регрессии для построенной модели, каждую переменную варьировали на трех уровнях: +1, –1, 0 (т.е. $n = 3$). Число факторов равнялось $k = 2$ (время эксперимента X_1 и размер частиц X_2). Следовательно, количество опытов составляло $N = n^k = 3^2 = 9$. По этим данным построена расширенная матрица планирования факторного эксперимента (табл. 2).

Табл. 2 – Расширенная матрица планирования факторного эксперимента

№ опыта	X_0	X_1	X_2	X_1X_2
1	+	+	+	+
2	+	–	+	–
3	+	0	+	0
4	+	+	–	–
5	+	–	–	+
6	+	0	–	0
7	+	+	0	0
8	+	–	0	0
9	+	0	0	0

В результате численных расчетов с применением методов математической статистики были получены следующие уравнения регрессии, которые описывают взаимосвязь убыли массы пробы со временем нагрева и размером частиц:

а) для пробы № 2:

$$\hat{Y} = 46,7 + 9,1X_1 + 0,2X_1X_2 \quad (2)$$

б) для пробы № 3:

$$\hat{Y} = 53,6 + 9,0X_1 - 0,7X_2 \quad (3)$$

в) для пробы № 8:

$$\hat{Y} = 45,3 + 10,8X_1 - 2,2X_2 + 2,3X_1X_2 \quad (4)$$

г) для усредненной пробы:

$$\hat{Y} = 47,5 + 9,4X_1 + 0,4X_2 - 0,2X_1X_2 \quad (5)$$

Полученные уравнения (2-5) для функции отклика показаны в трехмерном изображении на рис. 3. Следовательно, можно говорить о четырех однородных процессах, происходящих в одно и то же время.

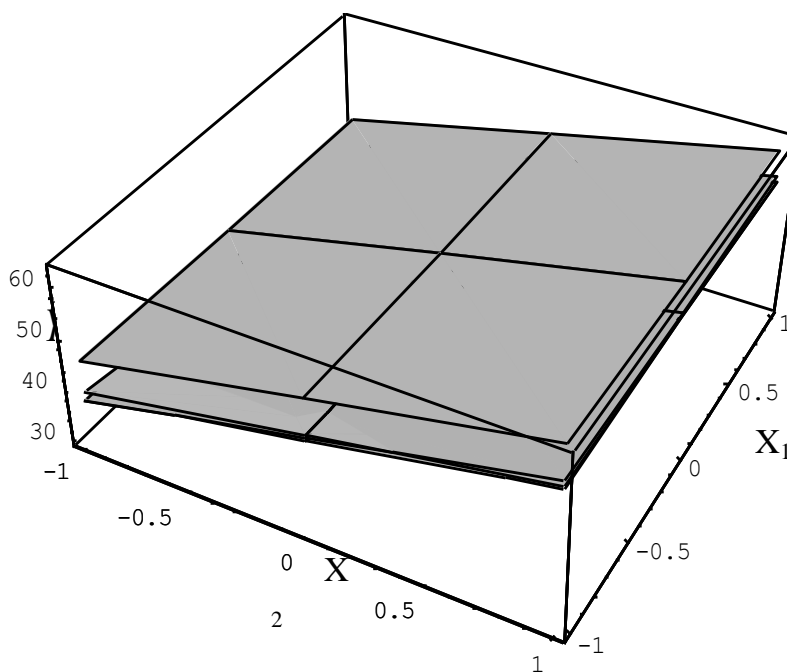


Рис. 3 – Трехмерное изображение функций отклика

Значимость экспериментальных и теоретических результатов установлена по критерию Стьюдента [15] для уровня значимости 0,05 и степеней свободы $k=N-1=9-1=8$. Расчетные величины этого параметра для уравнений (2-5) равны соответственно -0,02; -0,11; 0,01; 0,02. Полученные результаты различаются незначительно, поскольку рассчитанные значения меньше табличных. Проверка адекватности выполнена по критерию Фишера для уровня значимости 0,05 и степеней свободы $k_1=8$ и $k_2=8$. По таблице распределения Фишера получаем $F_{табл} = 6,03$. Расчетные же значения критерия Фишера для уравнений (2-5) равны, соответственно, 2,67; 2,64; 3,00; 2,64. Поскольку приведенные величины намного меньше табличной, исследуемые линейные регрессионные модели горения твердого топлива являются адекватными.

Таким образом, экспериментально доказано, что анализ процесса термического разложения органических веществ позволяет определять кинетические характеристики совместно протекающих процессов горения и термодеструкции твердого топлива в топливосжигающих устройствах и регулировать их с достаточной надежностью, что, в свою очередь, создаст возможность получать на основе экологически чистого производства ценное химическое сырье.

Весь комплекс исследований, проведенный ИГТМ НАН Украины, включающий аналитические расчеты, лабораторные эксперименты и математическое моделирование термических процессов позволил более полно раскрыть механизм процесса переработки отходов углеобогащения с учетом свойств их органической и минеральной составляющих, установить связи между параметрами процесса термодеструкции и параметрами технологии получения твердого остатка с заданными химическими показателями. Для практического применения полученных результатов и оценки параметров эффективных технологий переработки разработаны методика и компьютерная программа оценки вариантов компоновки энерготехнологического комплекса.

В энерготехнологическом комплексе по утилизации углесодержащих отходов производства создается замкнутый технологический цикл, в результате которого из исходного сырья получают конечные продукты. Вместе с тем, оценить целесообразность его строительства можно только с учетом особенностей применяемой технологии переработки. Технология получения энергии и строительных материалов основана на предварительном пиролизе углей, получении золы с заданными свойствами и увеличении концентрации необходимых для строительных материалов химических элементов.

Обработку параметров процесса утилизации предложено проводить поэтапно с оперативным автоматизированным анализом баз данных нормативно-технических документов, содержащих нормативные требования и технологические ограничения по физико-химическому, гранулометрическому составам и другим параметрам. В этом плане структуру энерготехнологического комплекса можно представить тремя основными блоками (рис. 4).

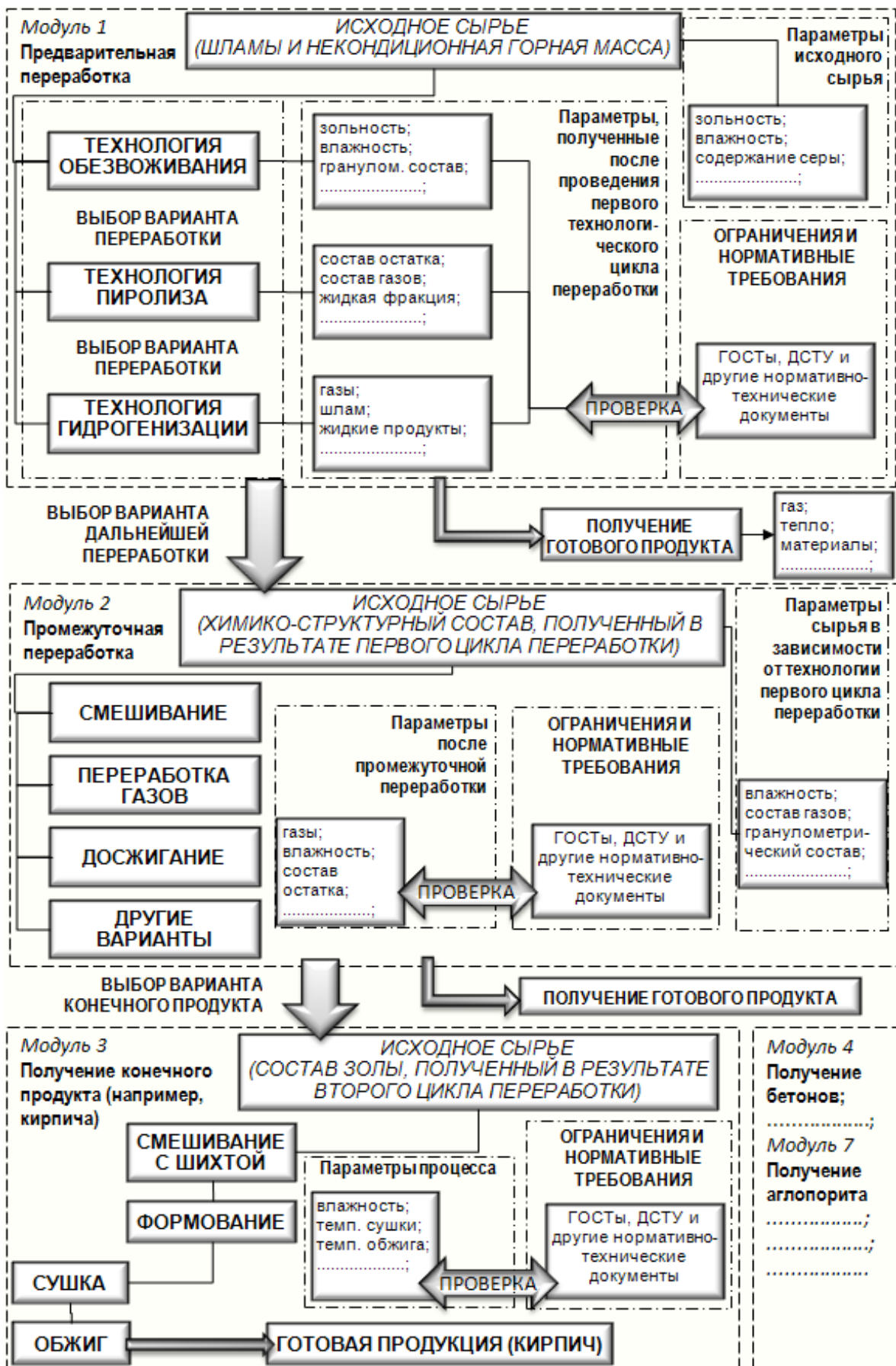


Рис. 4 – Структурная схема оценки технологических решений и параметров процесса переработки углесодержащих отходов

Сырьем для первого блока (модуль 1, рис. 4) являются шламы и некондиционные угли. Первый и второй блоки содержат алгоритмы выбора рациональных технологий предварительной и промежуточной переработки. После каждого технологического цикла оценивается качество полученных продуктов и возможность их применения для производства энергии, газов, топлива, масел, строительных материалов. Критериями оценки являются нормативные требования и ограничения действующих нормативно-технических документов на исходные и получаемые в результате переработки параметры готовых продуктов. Полный цикл энерготехнологического комплекса завершается на этапе получения конечной продукции из компонентов промежуточных циклов переработки (модуль 3, рис. 4).

На практике обычно рассматриваются несколько альтернативных вариантов промежуточных и конечных циклов переработки. Поэтому предложена методика последовательной отработки параметров энерготехнологических комплексов, на базе которой создана программа «Перспектива» [17], позволяющая на каждом этапе переработки углеотходов проводить автоматический поиск рациональных решений и параметров процесса утилизации. Это дает возможность, используя максимальный массив нормативных документов и научных исследований, отработать наиболее перспективные направления промышленного использования получаемых материалов, обосновать выбор наиболее привлекательной технологии утилизации.

Выводы:

1. Лабораторными исследованиями установлено, что при одинаковом режиме нагрева всех исследованных проб угольных шламов фактически полное выгорание углерода и завершение процесса деструкции органических веществ (стабилизация потери массы) происходит в течение 70 минут от начала экспериментов, а для проб, характеризующихся высокой зольностью и низкой влажностью, наиболее интенсивная деструкция происходит при размере частиц 1,03-1,05 мм. Доказано, что анализ процесса термического разложения органических веществ позволяет определять кинетические характеристики совместно протекающих процессов горения и термодеструкции твердого топлива в топливосжигающих устройствах и регулировать их с достаточной надежностью.

2. С помощью метода планирования полного факторного эксперимента построена математическая модель термических процессов переработки углеродистых материалов с учетом динамики потери массы. Критериями математической статистики установлена адекватность и значимость модели исследуемому процессу.

3. Разработаны методика и компьютерная программа оценки рациональных вариантов технологических решений переработки углесодержащих отходов. Предложено отработку параметров процесса утилизации проводить поэтапно с оперативным автоматизированным анализом баз данных нормативно-технических документов, содержащих нормативные требования и технологические ограничения по физико-химическому, гранулометрическому со-

ставам и другим параметрам углеотходов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Клюев Е.С. Альтернатива є: сміття на переробку / Е.С. Клюев // Вісник Присамар'я. – 2009. – № 16 (50). – 30 квітня. – С. 9.
2. Нуссельт В. Горение пылевидного твердого топлива / В. Нуссельт // Записки общества термодинамиков. – 1924. – Т. 68. – № 5. – С. 124–128.
3. Гумц В. Горение углеродных частиц / В. Гумц // Feuerungstechnik. – 1940. – Bd. 28, № 11. – P. 249–255.
4. Орнинг А. Теория горения угольной пыли / А. Орнинг // Trans. Am. Soc. Mech. Eng. – 1942. – Vol. 64, P. 497.
5. Хоттель Н. Термодинамика горения угольной пыли / Н. Хоттель // Ind. Eng. Chem. – 1934. – Vol. 26, P. 749.
6. Блинов В.И. Динамика горения угольной пыли / В. И. Блинов // Изв. ВТИ. – 1934. – № 7. – С. 8–17.
7. Канторович В.В. Газификация твердого топлива / В. В. Канторович. – М.: АН СССР, 1958. – С. 50–123.
8. Канторович В.В. Основы теории горения и газификации твердого топлива / В. В. Канторович. – М.: АН СССР, 1958. – 301 с.
9. Калинин В.В. Аналитическое определение двух пределов гетерогенного воспламенения частиц углерода и металлов / В.В. Калинин, А.С. Черненко, С. Г. Орловская // Физика аэродисперсных систем: Межвед. сб. науч. трудов / Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова. – Одесса: Астропринт, 2004. – № 41. – С. 177–189.
10. Сидоров А.Е. Горение угольных пылей / А.Е. Сидоров, А.Н. Золотко, В.Г. Шевчук // Физика аэродисперсных систем: Межвед. сб. науч. трудов / Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова. – Одесса: Астропринт, 2008. – № 45. – С. 35–44.
11. Глущенко И.М. Теоретические основы технологии твердых горючих ископаемых / И.М. Глущенко. – К.: Вища школа, 1980. – 256 с.
12. Гюльмалиев А.М. Кинетические модели процессов термической и гидрогенизационной переработки углей / А.М. Гюльмалиев, Л.Г. Абакумова, Т.Г. Гладун // Химия твердого топлива. – 1996. – № 2 – С. 73–79.
13. Решение проблем экологической безопасности шламохранилищ углеобогащающих предприятий / Приходченко В.Л., Слащева Е.А., Коваль Н.В. [и др.] // Строительство, материаловедение, машиностроение: Сб. науч. тр. / ПГАСА. – Днепропетровск, 2010. – С. 81–85.
14. Энерготехнологическая переработка низкосортных углей и отходов углеобогащения / А.Т. Курносов, В.Л. Приходченко, В.Я. Осенний [и др.] // Геотехническая механика: Межвед. сб. научн. трудов / ИГТМ. – Днепропетровск. – 2010. – Вып. 88. – С. 81–86.
15. Ахназарова С.Л. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии: учеб. пособие для хим.-технол. спец. вузов / С.Л. Ахназарова, В.В. Кафаров. – М.: Высшая школа, 1985. – 327 с.
16. Гайдадин А.Н. Применение полного факторного эксперимента при проведении исследований: метод. указания / А.Н. Гайдадин, С.А. Ефремова. – Волгоград: ВолгГТУ, 2008. – 16 с.
17. Слащев И.Н. Алгоритм и программное обеспечение оценки параметров технологий переработки углеродсодержащих отходов / И.Н. Слащев, С.Д. Приходченко, А.И. Слащев / Геотехническая механика: Межвед. сб. науч. тр. ИГТМ им. Н.С. Полякова НАН Украины. – Днепропетровск, 2011. – Вып. 92. – С. 238-247.