

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КОКСОВАНИЯ  
УГОЛЬНЫХ ШЛАМОВ**

Наведено результати термодинамічних розрахунків з аналітичного моделювання процесів спалювання вугільних шламів, проаналізовано динаміку виходу основних компонентів газу в режимі температур 200-2500 °С з метою виявлення можливості отримання додаткових енергоресурсів.

**MODELING OF COKING PROCESSES COAL SLACKS**

Results over of coal slacks incineration processes analytical modeling thermodynamics calculations are carry out, the dynamics of gas basic components exit is analyzed in the mode of temperatures 200-2500°C with the purpose of additional power resources receipt possibility exposure.

В Украине в угледобывающих регионах вокруг обогатительных фабрик сконцентрировано более 35 шламонакопителей, в которых накоплены жидкие отходы углеобогащения с более чем 130 млн. м<sup>3</sup> шламов. Площадь земель под ними – более 2,5 тыс. га, выведенных из оборота [1]. Подобные объекты являются, по своей сути, техногенными месторождениями с запасами углей, рассредоточенных в массе отходов, находящихся на поверхности и удобных для переработки.

Острая нехватка и поэтому высокая цена основных энергоносителей в Украине требует поиска альтернативных источников их получения, в том числе, путем переработки промышленных отходов, к которым относятся низкокачественные угли, угольные шламы и т.п.

ИГТМ НАН Украины в рамках госбюджетной темы исследовал возможность термопереработки углепородных шламовых смесей для получения энергетических газов и утилизации твердой составляющей в строительной отрасли. Энерготехнологический подход основан на особенности органической массы углей (ОМУ) при нагревании от 400 °С до 2500 °С разлагаться на твердые, жидкие и газообразные компоненты, в которые входят горючие вещества: углерод, водород, кислород, азот и сера в составе высокомолекулярных соединений. Летучие вещества при этом содержат испарившуюся влагу, жидкие продукты в парообразном виде и газообразные продукты разложения ОМУ. В нелетучем, твердом остатке сохраняются в несколько измененном виде все минеральные вещества, образующие золу. Поскольку выход летучих веществ из углей характеризует состав и степень углефикации его органического вещества, то в антрацитах выход летучих не превышает 8 % от сухой беззольной массы, в каменных углях – от 8 до 50 %, в бурых 45-60 % и сапропелитах – 80 % и более.

Одним из процессов термопереработки углей, освоенных в промышленном масштабе, является коксование, проходящее в установках без доступа кислорода с температурой нагрева до 1100° С с получением кокса, жидких смол и газов. Объемы выделения этих компонентов с ростом температуры увеличиваются, а кокса – снижаются.

Целью работы является теоретическое моделирование процессов разложения углеродной массы шламов при их сжигании.

При моделировании процессов разложения углеродной массы шламов на составляющие их компоненты проведены технический анализ проб шлама Червоноградской ЦОФ [2-4]. Затем с учетом результатов анализа проб осуществлено компьютерное термодинамическое моделирование химико-технологических и теплотехнических процессов [5].

Такие расчеты основываются на вытекающей из общих принципов термодинамики возможности однозначного определения состава и термодинамических свойств данной системы при интересующих исследователя температуре и давлении, если известен состав этой системы и исходные температура и давление. Сведения о составе энтальпии, энтропии и теплоемкости системы при различных температурах и давлениях позволяют оценить возможности ее использования как для получения каких-либо представляющих технологический интерес веществ, так и для энергетических целей.

В условиях термодинамического равновесия температура и общее давление одинаковы по всей системе, а парциальные давления компонентов соответствуют константам равновесия протекающих в системе реакций. Отметим при этом, что для расчета равновесного состава системы могут быть избраны любые возможные в ней химические реакции, а не обязательно такие, которые в действительности определяют механизм химического превращения исходных составов в продукты реакции.

Кроме того, следует подчеркнуть особенности проведения термодинамических расчетов равновесных составов в связи с возможностью их использования для сравнения с составом, получаемым на экспериментальных и технологических установках. В этой связи следует помнить следующее.

В расчетах приняты допущения, что газообразные вещества по своим свойствам не отличаются от свойств идеальных газов. Учет отклонения свойств газа от идеального представляет сложную задачу, но при невысоких давлениях эти отклонения не столь существенны, и можно полагать, что неидеальность газов имеет второстепенное значение по сравнению с другими возможными причинами различия вычисленных и установленных экспериментальных данных;

В расчетах принимается, что общее давление и температура одинаковы во всей системе. Учитывая сильную зависимость составов от температуры, можно предполагать, что неравномерность распределения температуры по реактору является одной из основных причин, осложняющей сравнения вычисленных равновесных составов с установленными экспериментально;

Вычисленные равновесные составы соответствуют состоянию равновесия, т.е. стабильному со временем состоянию, которое достигается только после того, как в системе (по истечении достаточного для этого времени) пройдут до возможного в данных условиях конечного предела все протекающие в ней реакции. При этом также предполагается, что в системе достигается равномерное распределение по объему всех ее компонентов (нет градиентов концентрации).

В расчетах комплексные пробы угольного шлама приняты строго постоянными по составу. Процессы в реакторе зависят от особенностей этих топлив. В расчетах также принято, что компенсация тепловых эффектов процессов производится за счет внешних источников тепла.

По причине указанных допущений, принятых в теоретических расчетах параметров термодинамических процессов высокотемпературной переработки угольного сырья, зачастую показывают результаты, значительно отличающиеся от истинных значений. Тем не менее, применение подобного метода в научных исследованиях представляется необходимым, так как он позволяет определить наиболее вероятное направление изучаемого процесса.

Для исследования многокомпонентных гетерогенных систем (уголь – минеральная часть – окислитель  $H_2O$ ) использована, отработанная для высокотемпературных процессов, универсальная программа термодинамических расчетов «АСТРА-3», основанная на фундаментальных законах термодинамики и законов сохранения массы, энергии и заряда [5]. Программа позволяет построить математическую модель образования газообразных и конденсированных веществ в гетерогенной многокомпонентной системе. С ее помощью были выполнены расчетно-теоретические исследования равновесного состава указанных веществ в зависимости от физико-технических характеристик угля и температуры в диапазоне 200-2500°C.

Окислитель  $H_2O$  в нашем случае задан с целью определения возможности непосредственной (с имеющейся в шламонакопителе влагой) переработки существующей массы шламов в виде водоугольной массы в режиме коксования, а также с последующей за коксованием плазменной газификацией твердого остатка.

Система алгебраических уравнений, устанавливающая связь между параметрами состояния, линеаризованная для программирования, включает в себя:

– уравнение концентрации газообразных индивидуальных веществ

$$\delta_i = \ln M_i \frac{I_i(T)}{R_o(T^o)^2} \cdot T + y + \sum_{j=1}^m \frac{n_{ji}}{R_o} \lambda_j + \frac{n_{jr}}{R_o} \lambda_e + \left( \frac{S_i(T^o)}{R_o} - \frac{2I_i(T^o)}{R_o(T^o)} \right), \quad (1)$$

где  $i = 1, 2, \dots, k$ ;  $j = 1, 2, \dots, m$ ;  $k$  – количество газообразных компонентов в системе;  $m$  – число неопределенных множителей Лагранжа;  $M_i$  – молекулярная масса газообразных компонентов в системе;  $I_i(T)$  – энтальпия компонента;

$R_o(T^o)$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – температура;  $y = \ln\left(\frac{R_o T}{\nu}\right)$  – параметр системы;

$\nu$  – удельный объем всей системы;  $n_{ji}$ ,  $n_{jr}$  – стехиометрические коэффициенты;  $\lambda_j$ ,  $\lambda_e$  – неопределенные множители Лагранжа;  $S_i$  – энтропия; « $^o$ » – начальные значения температуры и энтропии (итерационные);

– уравнение концентрации отдельных конденсированных компонентов

$$x_r = \frac{AI_r(T)}{(T^o)^2} \cdot T + \sum_{j=1}^m A \cdot n_{ji} \cdot \lambda_j + (AS_r^o(T^o)) - \frac{2AI_r(T^o)}{(T^o)}, \quad (2)$$

где ( $r = 1, 2, \dots, R$ );  $R$  – число конденсированных компонентов;  $A$  – атомная масса;  $I_r(T^o)$  – энтальпия конденсированного компонента;  $S_r(T^o)$  – энтропия конденсированного компонента;

– уравнение состояния идеального газа

$$\left[ -\exp(-y^o) \right] p + \left( 2 \sum_{i=1}^k \exp x_i^o \right) y + \sum_{i=1}^k \exp x_i = 2y^o \sum_{i=1}^k \exp x_i^o, \quad (3)$$

где  $p$  – давление газа в системе.

1) уравнение общей электронейтральности термодинамической системы

$$\left( \sum_{i=1}^k n_{ei} \frac{I_i(T^o)}{R_o(T^o)} \exp x_i^o \right) T + \left( \sum_{i=1}^k n_{ei} \exp x_i^o \right) y + \sum_{i=1}^k n_{ei} \exp x_i^o \cdot \sum_{j=1}^m \frac{n_{ji}}{R_o} \lambda_j + \left( \sum_{i=1}^k \frac{n_{ei}}{R_o} \exp x_i^o \right) \lambda_e = \sum_{i=1}^k n_{ei} \exp x_i^o \left[ x_i^o - 1 - \frac{S_i^o(T^o)}{R_o} + \frac{2I_i(T^o)}{R_o T^o} \right], \quad (4)$$

где  $n_{ei}$  – величина, определяющая знак и кратность ионизации компонента (для однократно заряженных ионов –  $n_{ei} = +1$ , для двукратно положительно заряженных частиц –  $n_{ei} = +2$ , для электронного газа –  $n_{ei} = -1$ , для отрицательно заряженных ионов  $n_{ei} < 0$ ).

2) уравнение сохранения массы химических элементов

$$\sum_{i=1}^k n_{ji} \exp x_i + \sum_{r=1}^R (n_{jr} \exp x_i^o) x_r = [\mathcal{E}L_j] + \sum_{r=1}^R n_{jr} (x_r^o - 1) \exp x_i^o, \quad (5)$$

где ( $j = 1, 2, \dots, m$ );  $\mathcal{E}L_j$  – расчетный параметр, определяемый из выражения

$$\mathcal{E}L_j = \frac{1000g_j}{A_j}, \quad (6)$$

где  $g_j$  – массовая доля  $j$ -го элемента в системе;  $A_j$  – атомная масса этого элемента.

3) уравнение энтропии термодинамической системы

$$\begin{aligned}
& -S + \sum_{i=1}^k \left[ S_i^o(T^o) - R_o(1 + x_i^o - y^o) \right] \exp x_i + \sum_{i=1}^k \left( \frac{C_{pi}(T^o)}{T^o} \exp x_i^o \right) T + \sum_{i=1}^k (R_o \exp x_i^o) y + \\
& + \sum_{r=1}^R \left( \frac{C_{pr}(T^o)}{T^o} \exp x_r^o \right) T + \sum_{r=1}^R \left[ S_r^o(T^o) \exp x_r^o \right] x_r = \sum_{i=1}^k \left[ C_{pi}(T^o) + R_o(y^o - 1) \right] \exp x_i^o + \quad (7) \\
& + \sum_{r=1}^R \left[ C_{pr}(T^o) + S_r^o(T^o)(x_r^o - 1) \right] \exp x_r^o,
\end{aligned}$$

где  $C_{pi}$ ,  $C_{pr}$  – теплоемкости газообразных и конденсированных компонентов.

#### 4) уравнение определения энтальпии

$$\begin{aligned}
& -H + \sum_{i=1}^k H_i(T^o) \exp x_i + \sum_{i=1}^k \left[ C_{pi}(T^o) \exp x_i^o \right] T + \sum_{r=1}^R \left[ H_r(T^o) \exp x_r^o \right] x_r + \quad (8) \\
& + \sum_{r=1}^R \left[ C_{pr}(T^o) \exp x_r^o \right] T = \sum_{i=1}^k C_{pi}(T^o) T^o \exp x_i^o + \sum_{r=1}^R \left[ H_r(T^o)(x_r^o - 1) + C_{pr}(T^o) T^o \right] \exp x_r^o,
\end{aligned}$$

где  $H$ ,  $H_i(T^o)$ ,  $H_r(T^o)$  – энтальпия термодинамической системы, газообразного и конденсированного и компонентов.

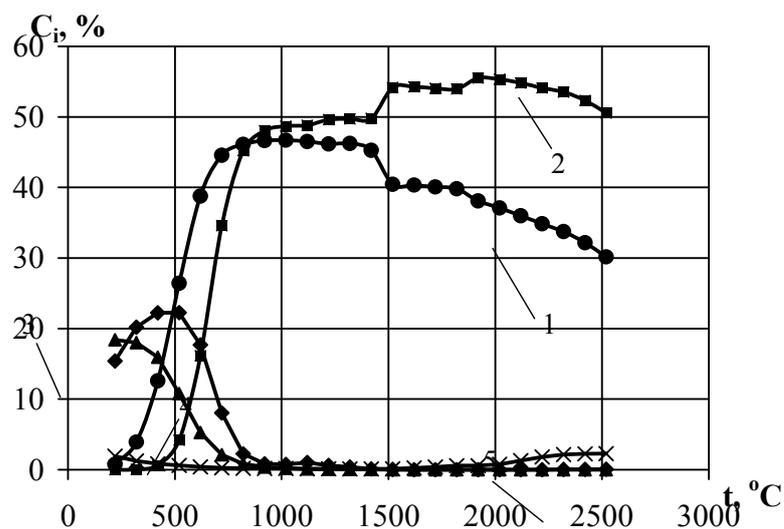
В общем случае число переменных может достигать 300 и более и, следовательно, потребуется большое число итераций. Практически в программе «АСТРА-3» максимальное число итераций равно 150. Расчет считается завершенным, если максимальная относительная погрешность станет меньше 0,0001 %.

Программа позволяет определить равновесный состав термодинамической системы, состоящей максимум из 20 химических элементов [5].

Для компьютерного моделирования в качестве исходных данных приняты элементный состав и некоторые данные технического анализа, а также химический состав золы углеотходов, пересчитанный на ее массу (в %):  $\text{SiO}_2$  – 20,1÷20,7;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 12,1÷12,6;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 6,8÷7;  $\text{CaO}$  – 3÷3,1;  $\text{MgO}$  – 0,9;  $\text{K}_2\text{O}$  – 1÷1,1.

Результатом компьютерного моделирования является определение процентного содержания наиболее значимых газов, а именно: водорода  $\text{H}_2$ , монооксида углерода  $\text{CO}$ , метана  $\text{CH}_4$ , диоксида углерода  $\text{CO}_2$ , сероводорода  $\text{H}_2\text{S}$  и азота  $\text{N}_2$ . Предварительные расчеты показывают, что их количество в газе довольно велико и составляет 92 – 95%.

В качестве примера результатов расчетов рассмотрим рис. 1, на котором приведены графики изменения основных горючих компонентов газа при термопереработке угольного шлама (рис. 1).



1 – H<sub>2</sub>; 2 – CO; 3 – CH<sub>4</sub>; 4 – CO<sub>2</sub>; 5 – N<sub>2</sub>

Рис. 1. – Выход компонентов газа при термической обработке шлама.

Изменение содержания водорода в газе при повышении температуры в диапазоне 200-800°C происходит по параболической зависимости. Интенсивное увеличение его количества в начальный период в основном объясняется пиролизом метана, идущего по реакции:  $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$ . Дальнейшее его снижение в диапазоне температур 1300 – 2500 °C связано с диссоциацией молекул водорода, идущей по реакции:  $\text{H}_2 \rightarrow \text{H} + \text{H}$  (кривая 1).

Повышение CO с ростом температуры (кривая 2) значительно зависит от совместного протекания многочисленных химических реакций, среди которых можно выделить следующие:  $\text{C} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$ ;  $\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$ .

Выход метана и двуокиси углерода происходит по одинаковой зависимости. Метан в коксовом газе подвергается разложению и при температуре 500 °C наблюдается интенсивное выделение метана, а затем его количество заметно снижается и при температурах выше 1000 °C выход метана не наблюдается (кривая 3).

Двуокись углерода теоретически в газе не должна содержаться, так как при высоких температурах в печи и наличии раскаленного кокса двуокись углерода должна восстанавливаться в окись углерода по реакции:  $\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$  (кривая 4), способствуя повышению доли последнего. Однако, поскольку температура газовой фазы значительно ниже температуры кокса, CO<sub>2</sub> не успевает полностью восстановиться до CO, чем объясняется присутствие заметных количеств двуокиси углерода на начальном этапе термической переработки углепородного сырья.

Поведение азота в процессе коксования углеотходов видно по кривой 5. В промышленных установках основное количество азота коксового газа пополняется вследствие подсосывания воздуха и продуктов горения в коксовую камеру. Компьютерное моделирование это не учитывает. Снижение N<sub>2</sub> при повышении температуры связано с протекающими при этом процессами диссо-

циации молекул азота по реакции:  $N_2 \rightarrow N + N$ , и при высоких температурах его содержание близко к нулю [6].

Как известно, генераторный газ, получаемый при коксовании углей, имеет состав: 25 % CO, 70 %  $N_2$ , 4 %  $CO_2$  и незначительные количества  $H_2$ ,  $CH_4$  и  $O_2$  и характеризуется калорийностью порядка  $800 \text{ ккал/м}^3 = 3,347 \text{ МДж/м}^3$ , а наличие водорода в его составе дополнительно увеличивает калорийность.

Водяной газ, как в моделируемых расчетах, получают, пропуская водяной пар над нагретым коксом, в результате чего идет реакция [9]



где C,  $H_2O$ , CO,  $H_2$  – компоненты газа;  $Q = 28,1 \text{ ккал}$  – теплота реакции.

В итоге идеальный водяной газ содержит лишь следы  $CO_2$  и  $H_2$ , достигая калорийности  $2800 \text{ ккал/м}^3 = 11,715 \text{ МДж/м}^3$ , что и получено нами в расчетах.

Математическая обработка результатов термодинамических расчетов позволяет с доверительной вероятностью 0,95 получить следующие аппроксимационные функции для концентрации компонентов газа в режимах температур  $t = 200-2500 \text{ }^\circ\text{C}$ :

$$C_{H_2} = \frac{a_1 t}{\sqrt{1+t^4}}; \quad (10)$$

$$C_{CO} = a_2 e^{-\frac{1}{t^2}}; \quad (11)$$

$$C_{CH_4} = a_3 \frac{e^t}{e^{t^2}}; \quad (12)$$

$$C_{CO_2} = \frac{a_4}{e^{t+t^2}}, \quad (13)$$

где  $a_1, a_2, a_3, a_4$  – коэффициенты пропорциональности.

Очевидно, что задавая иные первоначальные данные по химическому составу шлама можно вышеприведенным способом рассчитать выход отдельных составляющих при каждой конкретной температуре нагрева.

На основании вышесказанного можно сделать следующие выводы:

- получены теоретические зависимости выхода компонентов газа от температуры при нагревании угольных шламов до  $2500^\circ\text{C}$ ;

- установлено, что при увеличении температуры происходит повышение содержания в коксовом газе шламов водорода  $H_2$  и окисла углерода  $CO_2$  с одновременным снижением концентраций метана  $CH_4$  и двуокиси углерода  $CO_2$  (горючие составляющие газа увеличиваются);

- в режиме коксования (до  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ ) наблюдаются наиболее значительные изменения концентраций компонентов газа: концентрации водорода и окисла углерода увеличиваются от 0 до 46% и 49% соответственно; концентрации ме-

тана и двуокси углерода снижаются от 24% и 18% до 1%-0,5% соответственно;

- получены аппроксимирующие функции выделения основных компонентов газа из углепородных шламов в процессе их сжигания.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

1. Переработка угольных шламов с получением брикетного и бездымного топлива / С.Г. Стахеев, Э.Б. Куколев, В.А. Блинов, Л.А. Антипенко// Уголь.– 2006. – №10 – С. 48-49.
2. Отчет о НИР (промежуточный) ИГТМ им. Н.С. Полякова НАН Украины; Руководитель А.Ф. Булат. – Днепропетровск, 2007. – 130с. № 0107U002003; инв. № 6792.
3. Отчет о НИР (промежуточный) ИГТМ им. Н.С. Полякова НАН Украины; Руководитель А.Ф. Булат. - Днепропетровск, 2008.– 111 с. – № 0107U002003; инв. № 6880
4. Результаты исследований термодеструкции низкосортных углей и угольных шламов /В.Л. Приходченко, Е.А. Слащева, В.Я. Осенний, Н.В. Коваль// Геотехническая механика: Межвед. сб. науч. трудов / Институт геотехнической механики им. Н.С. Полякова НАН Украины. – Днепропетровск, 2009 – Вып. 85, – С. 150-160
5. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов /Г.Б. Синярев, Н.А. Ватолин, Б.Г. Трусов, Г.К. Моисеев – М.: Наука, 1982 – 221с.
- 6 Отчет о НИР (заключительный) ИГТМ им. Н.С. Полякова НАН Украины; Руководитель А.Ф. Булат. - Днепропетровск, 2010. – 255с. – № 0107U002003; инв. № 7033.
7. Реми, Г. Курс неорганической химии. Том 1.– М.: Мир, 1972. – 824с.

## К ОБОСНОВАНИЮ ГИДРОДИНАМИКИ ВЯЗКОЙ ЖИДКОСТИ ВБЛИЗИ СТЕНКИ СЕПАРАЦИОННОГО УСТРОЙСТВА

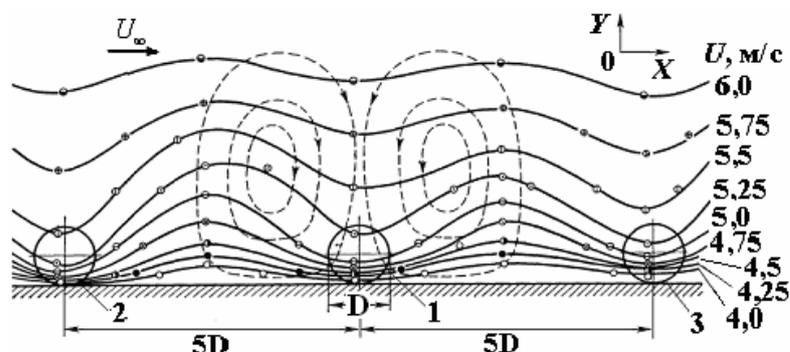
Отримані результати, які можуть бути використані для обґрунтування раціональної гідродинамічної структури потоку суспензії поблизу стінки в сепараційних пристроях.

## TO THE JUSTIFICATION OF HYDRO-DYNAMIC OF A VISCOUS FLUID NEAR THE WALL DEVICE FOR SEPARATION

The results that can be used for the substantiation of a rational hydrodynamic structure of suspension flow near the wall in separation devices are obtained.

В работе [1] рассмотрены особенности расчета методом контрольных объемов гидродинамических параметров противоточного гидроциклона с пристенной перечисткой зернистых материалов в его конической части. При исследовании турбулентного потока суспензии в этом гидроциклоне выделено два вида течений: двухмерное турбулентное в межпластинчатом канале и трехмерное вихревое в цилиндрической части гидроциклона. Учитывая различный характер обтекания потоком вязкой жидкости пластин и цилиндрических поверхностей, научной и практической задачей по обоснованию и выбору конструктивных элементов перечистки зернистых материалов является исследование обтекания цилиндров, расположенных на рабочей поверхности (стенке) сепарационного устройства.

Результаты экспериментальных исследований [2] показывают, что механизм течения вязкой жидкости за цилиндрическим телом, расположенным на твердой поверхности, значительно отличается от такового при обтекании цилиндра неограниченным потоком. Для определения этих отличительных особенностей Г. Шлихтинг [2, 3] выполнил ряд опытов, в которых измерялось поле результирующей скорости вязкой жидкости при обтекании шаров диаметром 4 мм, расположенных на гладкой горизонтальной плоскости (рис. 1).



1, 2, 3 – шари;  $D$  – диаметр шара, м;  $U$  – результирующая скорость вязкой жидкости, м/с;  $U_{\infty}$  – скорость набегающего потока, м/с [2, 3].

Рис. 1 – Распределение результирующей скорости вязкой жидкости при обтекании шаров на плоской стенке (сплошная кривая) и вторичные течения в пограничном слое (штриховая линия).