

**ОЦЕНКА ТЕРМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ГЕОМАТЕРИАЛОВ ПО  
ДАНЫМ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ**

В статті представлені результати досліджень теплових властивостей геоматеріалів в широкому діапазоні температур. За даними термодинамічних розрахунків досліджено вплив факторів на ефективну та істинну теплоємність. За допомогою метода Сімпсона обчислено теплові ефекти піролізу.

**THE ESTIMATION OF THERMAL CHARACTERISTICS OF  
GEOMATERIALS USING DATA OF COMPUTER SIMULATION**

The results of investigations of geomaterials' thermal properties in wide temperature range were presented in the article. Due to data of thermodynamic calculations the influence of factors on effective and real heat capacities was investigated. By means of Simpson method the thermal effects of pyrolysis were determined.

**Актуальность работы.** Одним из интенсивно развиваемых направлений использования угля является термохимическая деструкция, характер которой зависит, в основном, от свойств перерабатываемого материала и конструкции тепловых установок [1-3]. Основная проблема, которая должна при этом решаться, заключается в поиске рациональных и эффективных путей такой переработки, что требует выявления оптимальных условий процесса и разработки экспресс-методов оценки термических превращений. С точки зрения технологии большой интерес представляют данные о теплофизических свойствах сырья и их изменении в ходе термической переработки, так как от этих свойств в значительной мере зависит продолжительность и энергетическую эффективность процесса. Поэтому их оценка имеет большое научно-практическое значение, так как расход тепла на высокотемпературную переработку определяется не только количеством перерабатываемого материала, но и его теплоемкостью.

**Степень исследования проблемы.** Разработкой методов теоретического и экспериментального определения теплоемкости твердого топлива, а также построением обобщенных зависимостей, учитывающих влияние ряда факторов, занимались в свое время как отечественные, так и зарубежные ученые. Первые работы в этом направлении были начаты еще в середине прошлого века. За это время накоплен огромный экспериментальный материал, исследовано различные типы топлив: торф, бурый уголь, горючие сланцы, каменный уголь разной степени метаморфизма и др. [4,5]

Первые шаги к выявлению взаимосвязи между строением углей и их теплоемкостью были сделаны В. Фрицем и Г. Мозером [6]. Опытным путем в калориметрической установке с помощью метода смешения было установлено среднюю удельную теплоемкость 40 проб каменных углей и сделан вывод о закономерном уменьшении этого параметра с увеличением степени метаморфизма. На основе полученных данных предложено эмпирическое уравнение

$$c = 1012(1 + 0,008V^d),$$

где  $c$  – удельная теплоемкость сухой массы угля, Дж/(кг·К);  $V^d$  – выход летучих веществ на сухую массу топлива, %.

Идеи [6] были развиты в исследованиях Д.В. ван Кревелена [7]. Его работа заключалась в применении к органической массе углей эмпирического правила Неймана-Коппа, согласно которому молярная теплоемкость твердых соединений равна сумме атомных теплоемкостей входящих элементов.

В последствии в трудах А.А. Агроскина [8,9] было учтено влияние внешней влаги и минеральных примесей на среднюю удельную теплоемкость и предложено формулу для приблизительного ее расчета при обычных температурах

$$c = 10,12(1 + 0,008V^d)B^r + 794A^r + 4187W^r,$$

где  $B^r$  – содержание органической массы в рабочем топливе, %;  $A^r$  – зольность рабочего топлива, %;  $W^r$  – содержание влаги в рабочем топливе, %.

В работе [10] установлено, что теплоемкость угольных смесей является аддитивной величиной. Расчетным путем доказано, что с повышением степени метаморфизма угля максимум теплоемкости сдвигается в сторону более высоких температур. Так, если у бурого угля максимум значения теплоемкости получается при 350°С, то у углей марок Г и Ж – при 400°С, а у К и ОС – при 450-470°С.

Как известно [11], в термохимии и термодинамике твердого топлива различают эффективную и истинную теплоемкости, а также тепловой эффект реакции. Немаловажное значение имеет также разработка методики определения этих характеристик в широком диапазоне температур. Этими проблемами занимались А.А. Агроскин, В.Б. Глейбман, Е.И. Гончаров, Н.С. Грязнов и др. Базируясь на методе диатермической оболочки, в работе [12] определены эффективная и истинная теплоемкость, а также теплота реакций пиролиза углей Донбасса различных марок. Исследования проводились с сухими пробами, измельченными до 0,25 мм, при скорости нагрева 10 град/мин в непрерывном токе сухого азота, очищенного от примеси кислорода. Установлено, что эффективная теплоемкость исследуемых проб линейно возрастает до температуры начала разложения. При этом истинная теплоемкость углей с повышением температуры равномерно растет, а абсолютные ее значения уменьшаются с ростом степени метаморфизма.

Комплексный подход к определению удельной теплоемкости каменных углей был предпринят Л.И. Гладковым и А.Н. Лебедевым [13], в результате которого выведены эмпирические зависимости, учитывающие влияние зольности, влажности, выхода летучих веществ и температуры процесса. Для расчета теплоемкости минеральных включений углей  $C_m$ , кДж/(кг·К) предложено линейное уравнение вида

$$C_m = 0,71 + 50 \cdot 10^{-5} T, \quad (1)$$

где  $T$  – температура процесса, К.

А.А. Агроскин [14] для расчета теплоемкости влажного угля при условии, что влага находится в несвязанном виде, предложил использовать выражение

$$C_{вн} = (1 - W^r) C_c + W^r. \quad (2)$$

Расчет органической массы углей следует проводить по формуле

$$C_{орг} = 0,8 + 36 \cdot 10^{-6} (13 + V^{daf}) (303 + T). \quad (3)$$

Зависимости (1) – (3) являются, по-видимому, одними из наиболее надежных из ныне предложенных, что дает возможность рассчитывать теплоемкость реальных углей с учетом их зольности и влажности.

Существенным недостатком выполненных работ является то, что приведенные обобщенные закономерности изменения термических характеристик твердых топлив получены лишь в узком диапазоне температур. Так, выражение (3) применимо лишь до температуры  $500^\circ\text{C}$ . Кроме того, в литературе отсутствуют какая-либо информация об измерении теплоемкости при высоких температурах ( $1500^\circ\text{C}$  и выше) ввиду сложности комплектации экспериментального оборудования и трудностей, связанных со специфической природой углей.

Поэтому данные, полученные с помощью компьютерного моделирования термохимических высокотемпературных процессов, помогут провести более точный анализ теплофизических свойств исследуемых материалов, в т.ч. теплопроводности.

В связи с этим **целью работы** является изучение влияния температуры до  $2800\text{ К}$  на изменение теплоемкости геоматериалов для их дальнейшего энергетического использования с минимальными энергозатратами.

При химических превращениях любых веществ наблюдается выделение или поглощение тепла, что существенно изменяет температурную зависимость теплоемкости: процессы, сопровождающиеся поглощением тепла (эндотермическим эффектом) повышают эффективную теплоемкость термодинамической системы, а экзотермические процессы, протекающие с выделением тепла, снижают ее. В этой связи имеет смысл говорить об эндотермическом максимуме и экзотермическом минимуме процесса. Если привести систему к некоторой температуре  $T^*$  и подвергнуть ее достаточно продолжительному выдерживанию при этой температуре, то по мере того как система будет переходить в новое равновесное состояние теплоемкость ее будет изменяться, стремясь к некоторому значению, которое можно было бы назвать равновесной (истинной) теплоемкостью термодинамической системы при температуре  $T^*$ .

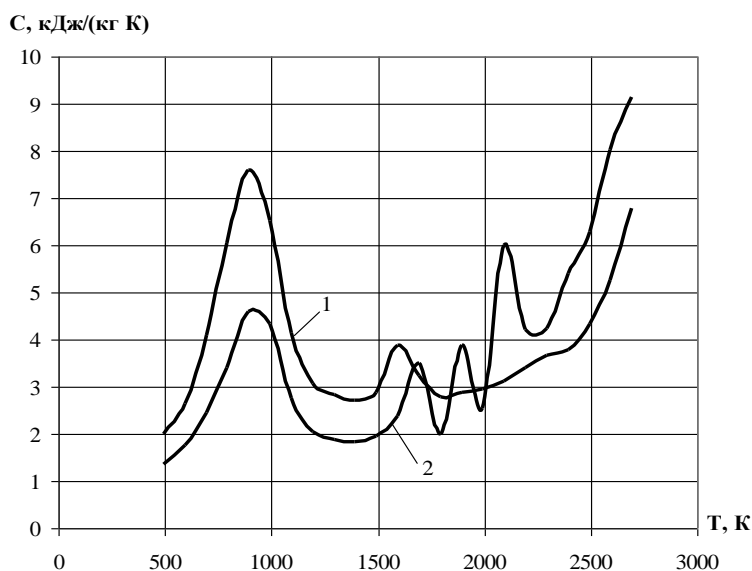
В целях определения теплоемкости геоматериалов методом компьютерного моделирования были проведены исследования углей Львовско-Волынского бассейна и отходов углеобогащения (шлам) ЦОФ «Червоноградская». Результаты элементного и технического анализов исследованных проб приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты элементного и технического анализа исследованных проб

Исследуемый геоматериал	$C^p, \%$	$H^p, \%$	$N^p, \%$	$O^p, \%$	$S^p_{общ}, \%$	$W^p, \%$	$A^d, \%$	$V^{daf}, \%$	$MM^*, \%$
Сапропелевый уголь	34,8	2,5	0,7	3,2	0,3	1,8	56,7	23,4	62,8
Гумусовый уголь	78,4	5,9	1,7	9,9	0,5	2,2	1,4	33,1	1,8
Шлам, проба № 2	26,9	3,1	2,8	19,5	1,7	2,1	43,9	17,9	49,6
Шлам, проба № 3	26,2	3,1	2,8	19,8	1,7	1,6	44,8	20,2	50,6
Шлам, проба № 8	25,6	3,0	2,9	19,9	1,8	1,4	45,4	18,5	51,4
Шлам усредненный	26,8	1,8	2,9	20,4	2,8	1,2	44,1	21,8	50,7

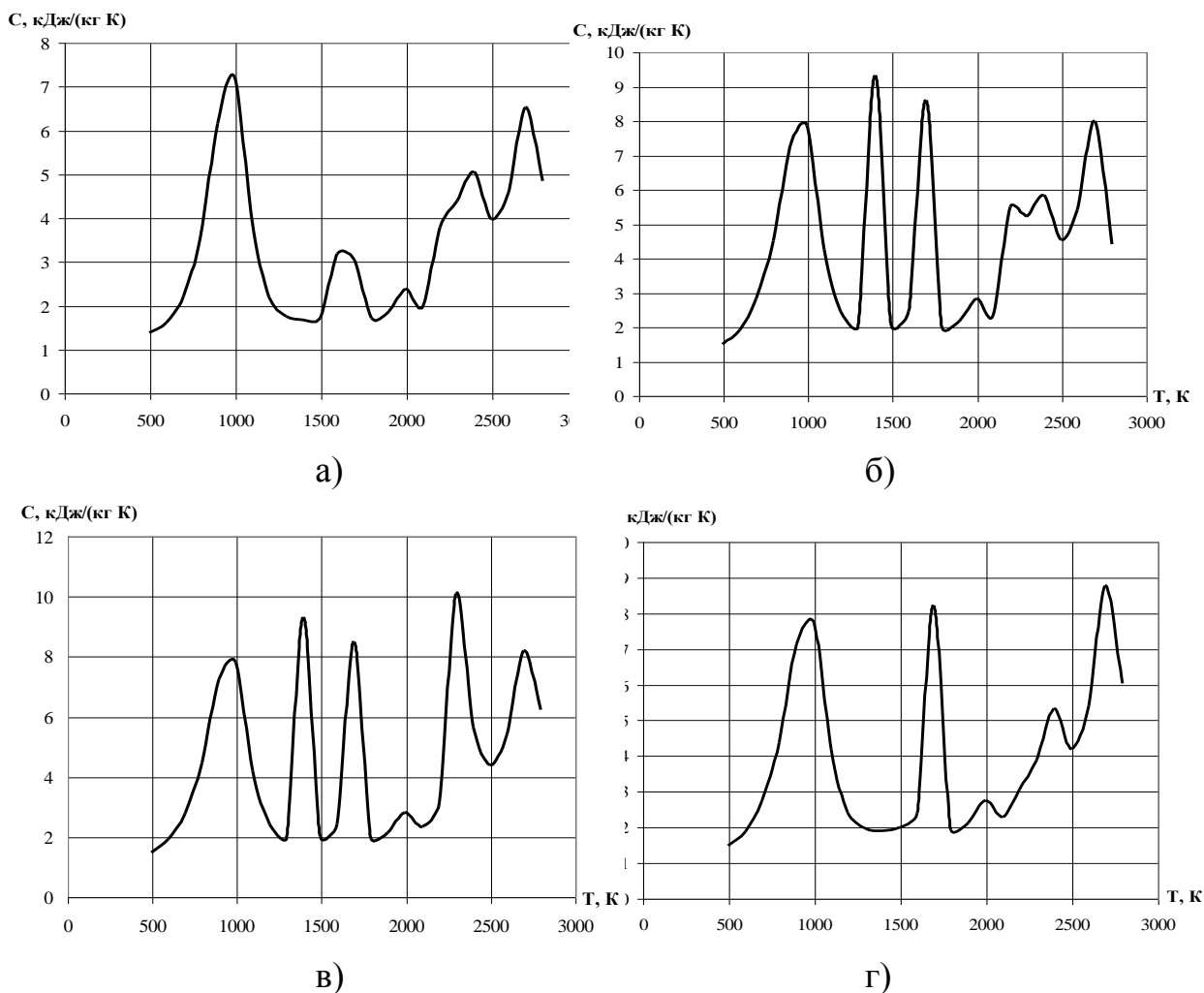
\* ММ – содержание минеральных примесей в пробе.

На рисунках 1,2 представлены графики зависимости эффективной теплоемкости для различных проб исследуемых материалов от температуры.



1 – гумусовый уголь; 2 – сапропелевый уголь

Рис. 1 – Температурная зависимость эффективной теплоемкости углей Львовско-Волынского бассейна



а) усредненная проба; б) проба № 2; в) проба № 3; г) проба № 8  
 Рис. 2 – Температурная зависимость эффективной теплоемкости отходов углеобогащения ЦОФ «Червоноградская»

Анализ кривых показывает, что первый максимум эффективной теплоемкости, обусловленный эндотермическими реакциями разложения глинистого вещества и пирита, имеет место при температуре около 1000 К. Для углей (рис. 1) этот максимум смещен на 100-200 град в сторону более низких температур по причине их невысокой степени метаморфизма. При этом дальнейшее снижение эффективной теплоемкости в интервале 1000-1400 К свидетельствуют об экзотермических реакциях поликонденсации органической массы угля. Второй, значительно меньший по абсолютной величине, максимум вызван эндотермическими реакциями разложения карбонатов и процессом выделения двуокиси углерода. Дальнейший нагрев приводит к росту величины эффективной теплоемкости до 9-9,1 кДж/(кг·К), что непосредственно связано с увеличением энергозатрат на процесс термической переработки. При этом для гумусового угля (рис. 1, кривая 1) абсолютные значения теплоемкости существенно выше, чем у сапропелевого угля (рис. 1, кривая 2), вследствие низкого содержания минеральных примесей (табл. 1), теплоем-

кость которых ниже теплоемкости органической массы угля. Кроме того, этот факт предопределяет наличие двух дополнительных эндотермических эффектов в пробе сапропелевого угля при температуре 1900 К и 2100 К.

Что касается характера изменения кривых для отходов обогащения угля (рис. 2), то в данном случае наблюдается иная картина. Для всех проб после 1000 К отмечается от 4 до 6 эндотермических эффектов, свидетельствующих, согласно табл. 1, о наличии значительных количеств минеральных примесей. Относительно низкие значения эффективной теплоемкости в интервале 1500-2000 К объясняются, как отмечалось, экзотермическими реакциями поликонденсации присутствующего в шламах угля. Кроме того, при температуре 2000 К для всех проб наблюдается эффект, достигающий величины 3 кДж/(кг·К). В ходе дальнейшего нагрева, способствующего протеканию эндо- и экзотермических реакций, на кривых заметны переходные тепловые процессы, в итоге которых при температуре 2700 К достигается очередной эндотермический максимум с последующими экзоэффектом. Следует подчеркнуть, что это явление наблюдается только у исследуемых отходов, а в углях – отсутствует.

Результаты определения истинной теплоемкости исследованных геоматериалов приведены в табл. 2.

Установлено, что истинная теплоемкость всех проб монотонно возрастает с повышением температуры. Более высокие значения истинной теплоемкости гумусового угля по сравнению с теплоемкостью других материалов объясняются его низкой зольностью. Компьютерная обработка этих экспериментальных данных позволила установить корреляционную связь между истинной теплоемкостью и температурой нагрева отходов в режиме до 2800 К, которая описывается уравнением

$$C_p = 1,0886 + 6 \cdot 10^{-4} T - 2 \cdot 10^{-7} T^2; \quad R^2 = 0,91. \quad (4)$$

Воспользовавшись первым законом термодинамики, можно получить формулу Кирхгофа, выражающую зависимость теплового эффекта от температуры химического превращения

$$E(T) = E(T_o) - \int_{T_o}^T (C_x' - C_x'') dT, \quad (5)$$

где  $E(T)$  и  $E(T_o)$  – тепловые эффекты при температуре  $T$  и  $T_o$  соответственно, Дж/кг;  $C_x'$  и  $C_x''$  – теплоемкости системы в исходном и конечном состояниях, Дж/(кг·К).

Применительно к процессам термической переработки твердого топлива есть смысл принять  $T_o$  достаточно низкой (например, 20°C), чтобы пренебречь химическими превращениями при этой температуре. Тогда формула (5) запишется в следующем виде

$$E_{(T_o-T)} = \int_{T_o}^T C_{ист} dT - \int_{T_o}^T C_{эф} dT, \quad (6)$$

где  $E_{(T_o-T)}$  – суммарный тепловой эффект реакции пиролиза в интервале температур от  $T_o$  до  $T$ , Дж/кг;  $C_{ист}$  – истинная теплоемкость, Дж/(кг·К);  $C_{эф}$  – эффективная теплоемкость, Дж/(кг·К).

Таблица 2 – Истинная теплоемкость геоматериалов

Температура процесса, К	Сапропелевый уголь	Гумусовый уголь	Шлам усредненный	Шлам, проба № 2	Шлам, проба № 3	Шлам, проба № 8
500	1,254	1,597	1,203	1,312	1,306	1,296
600	1,380	1,804	1,286	1,409	1,402	1,390
700	1,498	2,002	1,353	1,501	1,493	1,478
800	1,632	2,190	1,434	1,607	1,598	1,580
900	1,631	2,344	1,467	1,647	1,636	1,616
1000	1,681	2,447	1,489	1,679	1,668	1,647
1100	1,715	2,514	1,499	1,697	1,685	1,663
1200	1,742	2,564	1,514	1,716	1,703	1,682
1300	1,765	2,602	1,531	1,735	1,723	1,700
1400	1,785	2,634	1,547	1,752	1,739	1,717
1500	1,802	2,662	1,549	1,768	1,751	1,727
1600	1,818	2,688	1,559	1,778	1,77	1,741
1700	1,819	2,713	1,562	1,782	1,768	1,745
1800	1,752	2,737	1,525	1,752	1,741	1,721
1900	1,759	2,761	1,543	1,772	1,762	1,741
2000	1,765	2,785	1,548	1,780	1,770	1,749
2100	1,766	2,808	1,557	1,793	1,784	1,764
2200	1,688	2,831	1,546	1,782	1,766	1,751
2300	1,694	2,854	1,537	1,770	1,770	1,754
2400	1,698	2,876	1,545	1,776	1,780	1,768
2500	1,701	2,899	1,531	1,767	1,772	1,761
2600	1,701	2,921	1,528	1,765	1,770	1,759
2700	1,696	2,940	1,522	1,759	1,763	1,746
2800	1,253	2,955	1,508	1,745	1,743	1,723

Проанализировав полученные экспериментальные данные, можно сделать вывод о том, что в данном случае левая часть выражения (6) представлена неявно, и произвести расчет теплового эффекта в аналитическом виде не представляется возможным. Поэтому следует воспользоваться численными мето-

дами интегрирования. В данной работе применялся метод Симпсона, основанный на приближении подынтегральной функции на отрезке интерполяционным полиномом второй степени [15]. Полученные результаты приведены в табл. 3, которые свидетельствуют о значительном поглощении подводимого тепла в процессе пиролиза до температуры 2800 К, поскольку все величины по знаку оказались положительны. Суммарный тепловой эффект реакций разложения исследованных проб составляет от +2801,9 (гумусовый уголь) до +5955,2 кДж/кг (проба шлама № 3).

Таблица 3 – Тепловой эффект разложения геоматериалов

Исследуемый геоматериал	Суммарный тепловой эффект пиролиза, кДж/кг
Сапропелевый уголь	+4261,2
Гумусовый уголь	+2801,9
Шлам усредненный	+3673,2
Шлам, проба № 2	+5521,5
Шлам, проба № 3	+5955,2
Шлам, проба № 8	+4539,1

Характерной особенностью изучаемых закономерностей является то, что экзотермический эффект реакций пиролиза оказался равным нулю для всех проб геоматериалов, что свойственно лишь породе. Поэтому выделяемого в процессе деструкции тепла не достаточно для самостоятельного поддержания процесса термической деструкции, что свидетельствует о необходимости дополнительно подводить тепло извне.

#### **Выводы.**

1. Определены закономерности изменения эффективной и истинной теплоемкостей, а также значения суммарного теплового эффекта термических процессов при переработке сапропелевого и гумусового углей Львовско-Волынского бассейна, а также отходов углеобогащения Червоноградской ЦОФ в интервале температур до 2800 К.

2. Установлено, что с постепенным ростом температуры кривые эффективной теплоемкости характеризуются наличием ряда экстремальных точек, обусловленных одновременным протеканием реакций деструкции органической и минеральной частей исследуемого материала.

3. Исследованиями показано, что истинная теплоемкость монотонно растет с повышением температуры, а их абсолютные значения для разных материалов незначительно отличаются друг от друга. Исключение составляет лишь гумусовый уголь, для которого эта величина в 1,3-1,5 раз больше, вследствие его низкой зольности.

4. Путем математической обработки данных компьютерного моделирования установлена корреляционная связь между истинной теплоемкостью и



температурой нагрева, что может быть использовано для расчета удельных энергетических затрат при термической переработки углесодержащих материалов.

5. С применением численного метода Симпсона вычислены суммарные тепловые эффекты пиролиза исследованных геоматериалов, которые свидетельствуют о значительном поглощении подводимого тепла в процессе пиролиза, поскольку все величины по знаку оказались положительными.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mountouris A. Plasma gasification of sewage sludge: Process development and energy optimization / A. Mountouris, E. Voutsas, D. Tassios // *Energy Conversion and Management*. – 2008. – № 49. – pp. 2264 – 2271.
2. Пат. 56306 Україна, МПК<sup>7</sup> С 10 J 3/46, F 23 C 3/00. Спосіб термічної переробки шламів та некондиційного вугілля / Булат А.Ф., Возіанов В.С., Курносів С.А., Ключев Е.С., Приходченко В.Л., Слащова О.А., Осінній В.Я., Давидов С.Л.; заявник та патентовласник Інститут геотехнічної механіки ім. М.С. Полякова НАН України. – u 2010 07414; заявл. 14.06.2010; опубл. 10.01.2011, Бюл. №1.
3. Осенний В.Я. Плазменные процессы при переработке отходов углеобогатительных фабрик / В.Я. Осенний, Э.С. Ключев, С.Л. Давыдов // *Сучасні ресурсоенергозберігаючі технології гірничого виробництва: Науково-виробничий збірник / Кременчуцький державний університет ім. М. Остроградського*. – Кременчук, 2010. – Вип. 1/2010 (5). – С. 112 – 120.
4. Глущенко И.М. Термический анализ твердых топлив / И.М. Глущенко. – М.: Металлургия, 1968. – 192 с.
5. Влияние условий нагрева низкосортных углей и отходов углеобогащения на продукты термодеструкции / В.Л. Приходченко, Е.А. Слащева, В.Я. Осенний [и др.] // *Геотехническая механика: Межвед. сб. науч. трудов / Институт геотехнической механики им. Н.С. Полякова НАН Украины*. – Днепропетровск, 2010. – Вип. 89. – С. 65 – 72.
6. Fritz W. Spezifische Wärme, Wärmeleitfähigkeit und Temperaturleitfähigkeit von Steinkohle und Koks / W. Fritz, H. Moser // *Feuerungstechnik*. – 1940. – s. 97 – 107.
7. Van Krevelen D.W. Physikalische Eigenschaften und Chemische Struktur der Steinkohle-Brennst / D.W. Van Krevelen // *Chemie*. – 1953. – Bd. 34. – N 11/12. – s. 167 – 182.
8. Агроскин А.А. Теплоемкость углей / А.А. Агроскин, Е.И. Гончаров // *Кокс и химия*. – 1965. – № 7. – С. 8 – 13.
9. Агроскин А.А. Теплоемкость и особенности молекулярной структуры веществ углей / А.А. Агроскин, В.Б. Глейбман // *Химия твердого топлива*. – 1975. – № 3. – С. 61 – 67.
10. Николаев И.Н. Зависимость теплоемкости углей и угольных смесей от температуры их нагрева / И.Н. Николаев, Н.И. Козлова, В.А. Калинин, А.А. Степанчиков // *Кокс и химия*. – 1977. – № 5. – С. 6 – 10.
11. Агроскин А.А. Теплофизика твердого тела / А.А. Агроскин, В.Б. Глейбман. - М.: Недра, 1980. – 256 с.
12. Агроскин А.А. Теплоемкость и теплота реакций пиролиза углей Донбасса / А.А. Агроскин, Е.И. Гончаров, Л.А. Макеев [и др.] // *Кокс и химия*. – 1970. – № 5. – С. 8 – 13.
13. Гладков Л.И. Теплоемкость твердого топлива и угольной пыли / Л.И. Гладков, А.П. Лебедев // *Изв. ВТИ*. – 1948. – № 8. – С. 18 – 20.
14. Агроскин А.А. Физика угля / А.А. Агроскин. – М.: Недра, 1965. – 351 с.
15. Мудров А.Е. Численные методы для ПЭВМ на языках Бейсик, Фортран и Паскаль / А.Е. Мудров. – Томск: МП «РАСКО», 1991. – 272 с.