

5. Osintsev O.E., Konkevich V.Yu. On the role of main components and transition metals in high-strength rapidly crystallized Al – Zn – Mg – Cu alloys. *Tekhnologiya legkikh splavov* [Technology of light alloys]. 2014, no. 2, pp. 57–64.
6. Mironenko V.N. et al. Kinematics of aging of granular aluminum alloys 01969 and 01995. *Tezisy dokladov II Vsesoyuznoj konferentsii po metallurgii granul* [Abstracts of papers presented at the 2nd All-Union Conference on Metallurgy of Granules]. Moscow: VILS, 1987, pp. 133–134.
7. Shepelskiy N.V. et al. Optimization of stamping parameters for granular aluminum alloys based on a study of their rheological properties. *Tezisy dokladov II Vsesoyuznoj konferentsii po metallurgii granul* [Abstracts of papers presented at the 2nd All-Union Conference on Metallurgy of Granules]. Moscow: VILS, 1987, pp. 130–132.
8. Smirnov-Alyayev G.A., Chikidovskiy V.P. *Ehksperimental'nye metody v obrabotke metallov davleniem* [Experimental methods in metal forming]. Leningrad: Mechanical Engineering, 1972, 360 p.
9. Chichenev N.A., Kudrin A.B., Polukhin P.I. *Metody issledovaniya protsessov obrabotki metallov davleniem* [Research methods for metal forming processes]. Moscow: Metallurgy, 1977, 311 p.
10. Kolmogorov V.L. *Mekhanika obrabotki metallov davleniem* [Mechanics of metal forming]. Moscow: Metallurgy, 1986, 688 p.
11. Shepelskiy N.V., Kornilov V.N., Belokopytov V.I. Analytical prediction of the anisotropy of the fracture strength of compacts from spherical powders. *Poroshkovaya metallurgiya* [Powder metallurgy]. 1990, no. 1, pp. 62–65.

Белокopyтов В.И. Выбор прессованной заготовки для штамповки поковок из гранул алюминиевых сплавов // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2015. №3. С. 64–70.

Belokopytov V.I. Selecting blanks for stamping forgings from pellets of aluminum alloys. *Vestnik Magnitogorskogo Gosudarstvennogo Tekhnicheskogo Universiteta im. G.I. Nosova* [Vestnik of Nosov Magnitogorsk State Technical University]. 2015, no. 3, pp. 64–70.

УДК 669.784: 519.87

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПИРОЛИЗА ПРИ ПРОКАЛКЕ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Герасименко Т.Е., Мешков Е.И., Чибашвили А.В.

Северо-Кавказский горно-металлургический институт (государственный технологический университет), Владикавказ, Россия

Аннотация. Представлены результаты идентификации математических моделей отгонки летучих веществ из четырёх основных типов углеродных материалов в условиях квазистатического процесса прокалики. Определены адекватные величины коэффициентов и энергий активации функций выхода летучих веществ. Показана возможность прогнозирования выделения летучих веществ в промышленных печах.

Ключевые слова: углеродные материалы, прокалика, квазистатический режим, летучие вещества, пиролиз, математическая модель, энергия активации, идентификация, интегральная и дифференциальная функции распределения.

Введение

Прокаливание углеродных материалов является одним из основных процессов в электродном производстве, поскольку во многом определяет качественные показатели готовой продукции. При нагревании углеродных материалов протекает комплекс сложных физико-химических превращений, в том числе выделение газообразных летучих веществ в результате пиролиза органических соединений. Моделирование этих процессов имеет большое значение для исследования и совершенствования процесса прокалики вычислительным экспериментом.

Теоретические основы пиролиза органики в процессе термообработки углеродного сырья рассмотрены в работах [1–4]. Известно [5, 6], что в результате пиролиза органики при температурах свыше 600°C образуются в основном газообразные продукты, содержащие кроме насыщенных и ненасыщенных углеводородов неорганические соединения (H_2 , N_2 , H_2O , CO , CO_2).

Целью настоящей статьи является разработка

аналитических выражений, описывающих зависимость выхода летучих веществ от температуры термообработки различных типов углеродных материалов. Эти выражения в дальнейшем использованы в составе комплексной математической модели прокалики углеродных материалов в барабанной вращающейся печи, а модель учитывает совокупность определяющих условий и протекающих в печи процессов, в том числе отгонку и горение летучих веществ.

Разрабатываемые математические модели пиролиза обеспечат возможность расчёта распределения по длине печи: выхода летучих веществ, тепловых потоков от их горения и, в конечном итоге, температурного поля и показателей прокалики.

Методы исследования

Для разработки математических моделей отгонки летучих веществ во время прокалики различных углеродных материалов использованы данные квазистатического объёмного выхода продуктов термического разложения [7]. В этой работе исследованы четыре основных типа угле-

родного сырья: первый – антрацит «старый» (донецкий), второй – антрацит «молодой» (листьянский), третий – нефтяной кокс крекинговый (Грозный) и четвёртый – пиролизный нефтяной кокс (Москва). Экспериментальные данные [7] плотности распределения объёмного выхода летучих веществ (v) приведены на рис. 1 и 2.

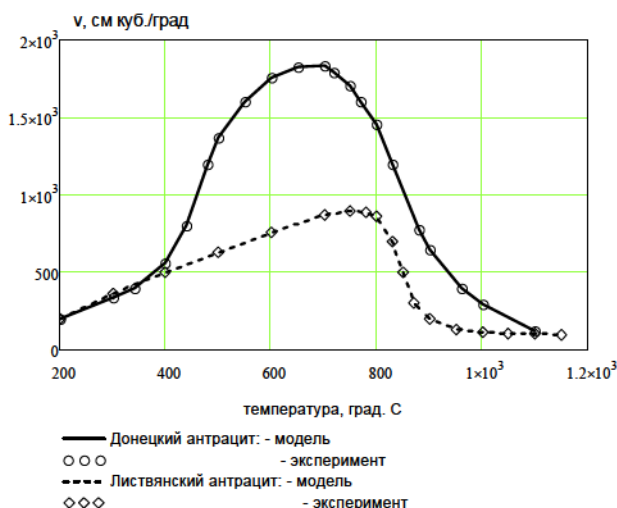


Рис. 1. Экспериментальные данные и модели плотности распределения выхода летучих веществ из антрацитов

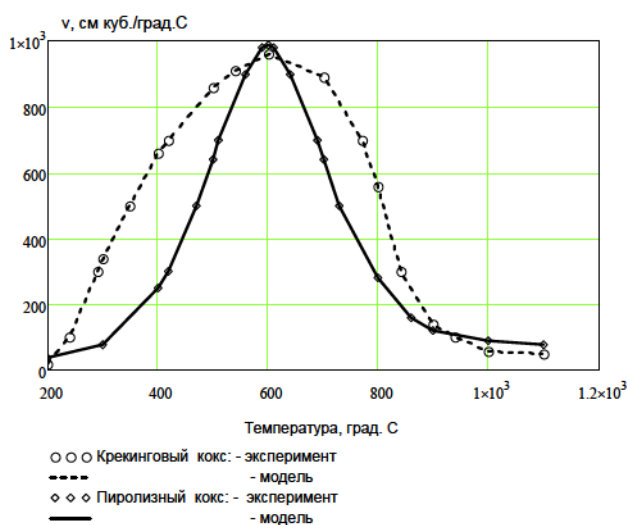


Рис. 2. Экспериментальные данные и модели плотности распределения выхода летучих веществ из нефтяных коксов

С целью компьютерной обработки этих данных и описания их аналитически дифференциальными функциями распределения в зависимости от температуры вида $v=f(t)$ использована встроенная в программу Mathcard 15 функция кубической сплайн-интерполяции. Результат та-

кой аппроксимации, подтверждающей полную адекватность полученных модельных аналитических зависимостей экспериментальным данным, также показан на рис. 1 и 2.

Результаты исследования и их обсуждение

Высокая сходимость модельных и экспериментальных значений плотности распределения выхода летучих веществ даёт нам право использовать для построения интегральных функций выхода летучих веществ $V=F(T)$ первые значения в качестве исходных (экспериментальных) данных. Интегрированием модельных дифференциальных функций $v=f(t)$ получены функции распределения $V=F(T)$ для перечисленных типов сырья. График такой функции приведён на рис. 3, на котором (и последующих рисунках) за 100% принят максимальный выход летучих веществ.

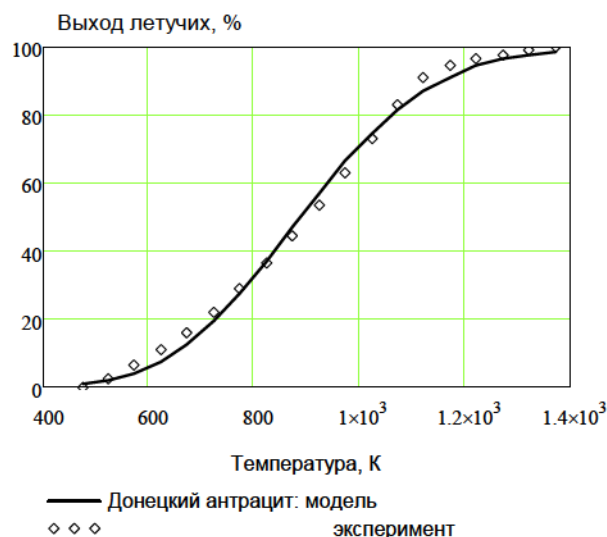


Рис. 3. Интегральные функции распределения выхода летучих веществ на примере донецкого антрацита (однокомпонентная схема)

При практическом моделировании процессов отгонки летучих веществ используются одно- и двухкомпонентные схемы [8]. Однокомпонентная схема предполагает, что летучие вещества имеют постоянные физико-химические параметры во всём температурном диапазоне. При двухкомпонентной схеме летучие вещества разделяют на две фракции, имеющие отличающиеся физико-химические параметры и выделяющиеся в разных температурных диапазонах. Кинетическое уравнение для расчёта выхода летучих веществ по однокомпонентной схеме в результате пиролиза имеет вид [8]

$$V(T, k_0, E, \tau) = V_m \left\langle 1 - \exp \left\{ -k_0 \exp \left[-E / (RT / \mu) \right] \tau \right\} \right\rangle, \quad (1)$$

где V – объёмный выход летучих веществ, %; T – температура пиролиза, К; k_0 – предэкспоненциальный коэффициент в уравнении Аррениуса, с^{-1} ; E – энергия активации, кДж/кмоль; τ – время, с; V_m – максимальный объёмный выход летучих веществ, соответствующий их начальной массе в прокаливании материале, %; $R=8,31$ кДж/(град·кмоль); μ – молекулярная масса летучих веществ, кг/кмоль.

Молекулярная масса ($\mu=46,84$) рассчитана по данным [8] как средневзвешенная величина с учётом молекулярных масс каждого летучего вещества (смола, вода разложения, CO , CO_2 , C_2H_4 , CH_4 , H_2) и объёмного содержания их в общей смеси.

В случае квазистатических условий пиролиза, когда лимитирующей стадией является подвод тепла и фактор времени не оказывает влияния на процесс, это уравнение можно записать следующим образом [9]:

$$V(T, k, E) = V_m \left\langle 1 - \exp \left\{ -k \cdot \exp \left[-E / (RT / \mu) \right] \right\} \right\rangle, \quad (2)$$

где $k = k_0 \tau_k$, а τ_k – время завершения пиролиза.

С целью определения параметров уравнения (2) – k и E – выбран метод решения задачи оптимизации, заключающийся в поиске минимума значения целевой функции, в качестве которой использована функция

$$F(k, E) = \sum_{i=1}^n (V_i - V(T_i, k, E))^2, \quad (3)$$

где V_i – экспериментальное значение выхода летучих веществ; n – количество экспериментальных и расчётных значений V , используемых для решения задачи оптимизации.

Эта функция определяет сумму квадратов отклонений экспериментальных и модельных значений выхода летучих веществ, рассчитанных по уравнению (2). Оптимальные значения k и E , при которых обеспечен минимум значения целевой функции, найдены для всех видов углеродного сырья с применением встроенной в программу Mathcad 15 функции Minerr(x,y) при $n=18$ и приведены в таблице. Графики эксперимен-

тальных и модельных интегральных функций ($V(T, k, E)$), построенных при $V_m=100\%$ по уравне-

нию (2) с использованием оптимальных значений k и E , приведены на рис. 3.

Результаты проверки соответствия полученных данных с использованием однокомпонентной схемы показали, что экспериментальные и модельные функции для всех типов сырья адекватны с доверительной вероятностью 0,99, расчётное значение критерия Фишера ($F_{\text{рас}}$) значительно больше табличного ($F_{\text{таб}}=3,34$), а остаточная дисперсия не превышает 6,7 (см. таблицу).

Данные идентификации функции выхода летучих веществ

| Тип сырья | Однокомпонентная схема | | | | Двухкомпонентная схема | | | | | |
|-----------|------------------------|-------|------------------|------------------|------------------------|-------|-------|-------|------------------|------------------|
| | k | E | $D_{\text{осм}}$ | $F_{\text{рас}}$ | k_1 | E_1 | k_2 | E_2 | $D_{\text{осм}}$ | $F_{\text{рас}}$ |
| 1 | 120,8 | 812,7 | 6,628 | 200,7 | 64,01 | 490,0 | 67000 | 6300 | 0,199 | 6670 |
| 2 | 286,7 | 986,8 | 0,704 | 2067 | 148,5 | 632,0 | 3375 | 4581 | 0,190 | 7644 |
| 3 | 212,7 | 872,0 | 1,005 | 1453 | 253,2 | 623,7 | 4020 | 4654 | 0,429 | 3401 |
| 4 | 630,0 | 1073 | 3,852 | 410,4 | 205,4 | 683,6 | 23000 | 6010 | 0,225 | 7027 |

Процесс выделения летучих веществ можно моделировать точнее по двухкомпонентной схеме с использованием следующего уравнения:

$$V(T, k_1, k_2, E_1, E_2) = V_m \left\langle \alpha \left\{ 1 - \exp \left[-k_1 \cdot \exp \left[\frac{-E_1}{R_1 / \mu_1 T} \right] \right] \right\} + (1 - \alpha) \left\{ 1 - \exp \left[-k_2 \cdot \exp \left[\frac{-E_2}{R_2 / \mu_2 T} \right] \right] \right\} \right\rangle, \quad (4)$$

где индексы 1 и 2 относятся к первому и второму компоненту летучих веществ; α – объёмная доля первого компонента.

Значения средневзвешенных молекулярных масс определены расчётом по данным [8]: для первого – низкотемпературного компонента, состоящего из смолы, воды разложения и CO_2 , $\mu_1=62,76$, а для второго – высокотемпературного компонента, состоящего из CO , C_2H_4 , CH_4 , H_2 , $\mu_2=15,17$. При таком составе с учётом объёмной концентрации компонент летучих веществ $\alpha=0,665$.

Целевая функция для идентификации уравнения (4) имеет вид

$$F(k_1, k_2, E_1, E_2) = \sum_{i=1}^n (V_i - V(T_i, k_1, k_2, E_1, E_2))^2. \quad (5)$$

Задача идентификации параметров (k_1, k_2, E_1, E_2) уравнения (4) для исследованных типов сырья решена с использованием экспериментальных значений распределения выхода летучих веществ и функции $\text{Miner}(x, y)$. Оптимальные значения этих параметров и данные проверки их адекватности приведены в таблице. Они подтверждают, что модель значима с доверительной вероятностью 0,99, но расчетные значения критерия Фишера при $F_{\text{таб}} = 3,59$ значительно выше, а остаточная дисперсия на порядок ниже, чем в случае применения однокомпонентной схемы.

Полученные данные позволяют моделировать распределение и плотность распределения выхода летучих веществ отдельно по отдельным компонентам. Интегральные функции распределения выхода летучих веществ отдельных компонентов выражаются уравнениями:

$$V_1(T) = V_m \alpha \left\{ 1 - \exp \left[-k_1 \cdot \exp \left[\frac{-E_1}{R_1/\mu_1 T} \right] \right] \right\}; \quad (6)$$

$$V_2(T) = V_m (1 - \alpha) \left\{ 1 - \exp \left[-k_2 \cdot \exp \left[\frac{-E_2}{R_2/\mu_2 T} \right] \right] \right\}. \quad (7)$$

Графики этих функций и функций общего выхода летучих веществ, экспериментальные и построенные по значениям, рассчитанным с оптимальными значениями параметров идентификации, изображены на **рис. 4**. Хорошее совпадение графиков общего выхода летучих веществ и результаты проверки адекватности полученных данных подтверждают, что двухкомпонентная схема расчёта выделения летучих веществ при прокатке углеродных материалов позволяет с высокой точностью моделировать этот процесс в промышленных печах, в которых скорость нагрева материала соответствует квазистатическим условиям.

С целью моделирования выхода летучих веществ по длине барабанной вращающейся печи, работающей в режиме противотока газа и прокаливаемого антрацита, использованы данные [10] распределения его температуры ($t_m = f(x)$, где x – расстояние от горячей головки печи) и разработанные нами математические модели функций $V(T)$, $V_1(T)$ и $V_2(T)$ (см. **рис. 4**).

После замены переменной этих функций T на независимую переменную x и дифференцирования получены дифференциальные функции распределения выхода летучих веществ в зависимости от расстояния x . Графики этих функций, совмещённые с графиком распределения температуры материала, показаны на **рис. 5**.

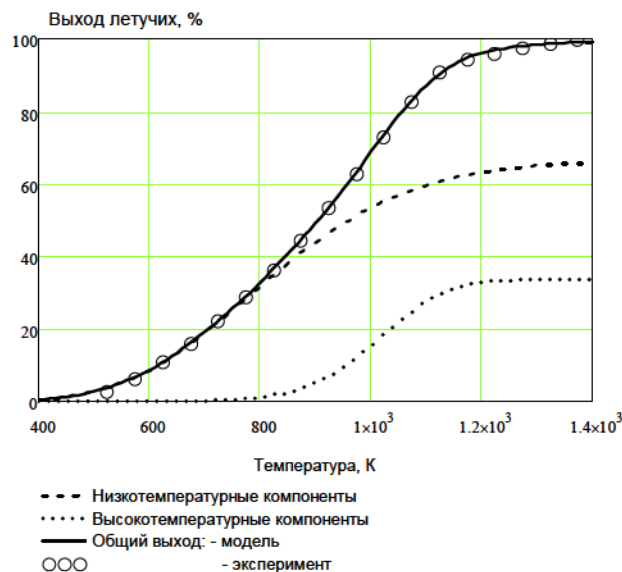


Рис. 4. Интегральные функции распределения выхода летучих веществ на примере донецкого антрацита (двухкомпонентная схема)

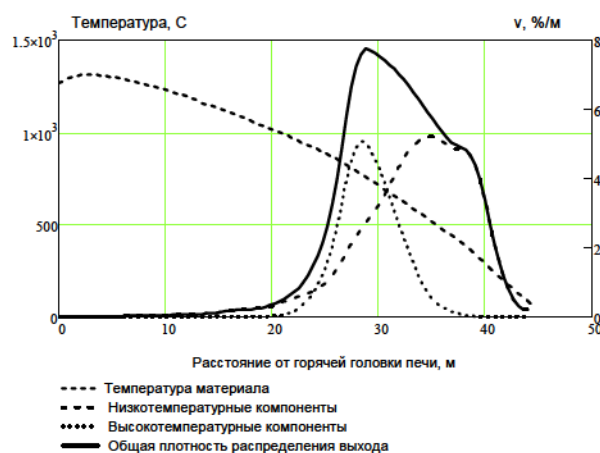


Рис. 5. Распределение температуры и дифференциальные кривые выхода летучих веществ в барабанной вращающейся печи на примере донецкого антрацита

Выводы

Выполненные исследования показывают, что использованная методология моделирования и разработанные математические модели обеспечивают для летучих веществ в целом и их отдельных компонентов возможность определения места выделения в печи, расчёта их количества и организации рационального сжигания в печах прокатки углеродных материалов. По экспериментальным данным рассчитаны адекватные значения коэффициентов уравнений и энергий активации пиролиза в процес-

се прокали в квазистатических условиях четырёх типов углеродного сырья. Применение полученных оптимальных параметров и функций распределения выхода летучих веществ в комплексных моделях технологических процессов и тепловой работы печей повысит их точность и информативность.

Список литературы

1. Химия и переработка угля / под ред. В.Г. Липовича. М.: Химия, 1988. 336 с.
2. Гориславец С.П., Тменов Д.Н., Майоров В.И. Пиролиз углеводородного сырья / АН УССР, Ин-т газа. Киев: Наук. думка, 1977. 307 с.
3. Пиролиз углеводородного сырья/ Т.Н. Мухина, Н.Л. Барабанов, С.Е. Бабаши др. М.: Химия, 1987. 238 с.
4. Химическая технология твёрдых горючих ископаемых: учебник для вузов/ под ред. Г.Н. Макарова и Г.Д. Харламповича. М.: Химия, 1986. 496 с.
5. Чирков В.Г., Вайнштейн Э.Ф. Влияние скорости достижения заданной температуры на химический состав продуктов реакции и энергетические характеристики процесса пиролиза органических материалов // Доклады РАСХН. 2006. №2. С. 60–63.
6. Bridgewater T. Towards the "bio-refinery" – Fast Pyrolysis of Biomass // Renewable Energy World, 2001, vol. 4, no. 1, pp. 66–83.
7. Чалых Е.Ф. Технология и оборудование электродных и электроугольных предприятий. М.: Metallurgy, 1972. С. 99–100.
8. Основы практической теории горения топлива / Под ред. В.В. Померанцева. Л.: Энергоатомиздат, 1986.
9. Сошкин С.В., Рутковский А.Л., Сошкин Г.Г. // Цветные металлы. 2008. №2. С. 108–110.
10. Мешков Е.И., Герасименко Т.Е., Ковалёва М.А. // Цветная металлургия. 2012. №4. С. 53–56.

INFORMATION ABOUT THE PAPER IN ENGLISH

MATHEMATICAL SIMULATION OF THE PYROLYSIS PROCESS DURING CALCINATION OF CARBON-BASE MATERIALS

Gerasimenko Tatiana Evgenievna – Ph.D. (Eng.), Associate Professor, North Caucasian Institute of Mining and Metallurgy (State Technological University), Vladikavkaz, Russia. E-mail: gerasimenko_74@mail.ru.

Meshkov Evgeny Ivanovich – D.Sc. (Eng.), Professor, North Caucasian Institute of Mining and Metallurgy (State Technological University), Vladikavkaz, Russia. E-mail: eimeshkov@gmail.com.

Chibashvili Alevtina Viktorovna – Postgraduate Student, North Caucasian Institute of Mining and Metallurgy (State Technological University), Vladikavkaz, Russia. E-mail: dikarka88@mail.ru.

Abstract. This paper presents the mathematical model identification of the sublimation of volatiles from four basic types of carbon-base materials in quasi-static conditions of calcination. Appropriate coefficients and activation energies of volatile yield functions were determined. Possible forecasting of extraction of volatiles in industrial furnaces was shown.

Keywords: Carbon-base materials, calcination, quasi-static mode, volatiles, pyrolysis, mathematical model, activation energy, identification, accumulated and differential distribution functions.

References

1. *Khimiya i pererabotka uglya pod redaktsiej V.G. Lipovicha* [Chemistry and processing of coal. Ed. V.G. Lipovich]. Moscow: Chemistry, 1988, 336 p.
2. Gorislavets S.P., Tmenov D.N., Mayorov V.I. *Piroliz uglevodorodnogo syr'ya* [Pyrolysis of hydrocarbons]. The Ukrainian Academy of Sciences, the Institute of Gas. Kiev: Science. Dumka, 1977, 307 p.
3. Mukhina T. N., Barabanov N.L., Babashi S.E. et al. *Piroliz uglevodorodnogo syr'ya* [Pyrolysis of hydrocarbons]. Moscow: Chemistry, 1987, 238 p.
4. *Khimicheskaya tekhnologiya tvorydykh goryuchikh iskopaemykh: uchebnyk dlya vuzov pod redaktsiej G.N. Makarova i G.D. Kharlampovicha* [Chemical technology of solid fossil fuels: a textbook for universities. Ed. G.N. Makarov, G.D. Kharlampovich]. Moscow: Chemistry, 1986, 496 p.
5. Chirkov V.G., Weinstein E.F. Influence of speed to achieve the desired temperature on the chemical composition of the reaction products and energy characteristics of the pyrolysis of organic materials. *Doklady RASKHN* [Reports of RAAS]. 2006, no. 2, pp. 60-63.
6. Bridgewater T. Towards the "bio-refinery" – Fast Pyrolysis of Biomass. *Renewable Energy World*, 2001, vol. 4, no. 1, pp. 66-83.
7. Chalykh E.F. *Tekhnologiya i oborudovanie ehlektroodnykh i ehlektroougol'nykh predpriyatij* [Technology and equipment of electrode and electric carbon plants]. Moscow: Metallurgy, 1972, pp. 99-100.
8. *Osnovy prakticheskoy teorii gorenija topliva* [Fundamentals of a practical theory of fuel combustion]. Edited by Pomerantsev V.V. Leningrad: Energoatomizdat, 1986.
9. Soshkin S.V., Rutkovsky A.L., Soshkin G.G. *Tsvetnye metally* [Non-Ferrous Metals], 2008, no. 2, pp. 108-110.
10. Meshkov E.I., Gerasimenko T.E., Kovaleva M.A. *Tsvetnaya metallurgiya* [Non-Ferrous Metals]. 2012, no. 4, pp. 53-56.

Герасименко Т.Е., Мешков Е.И., Чибашвили А.В. Математическое моделирование процесса пиролиза при прокатке углеродных материалов // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2015. №3. С. 70–74.

Gerasimenko T.E., Meshkov E.I., Chibashvili A.V. Mathematical simulation of the pyrolysis process during calcination of carbon-base materials. *Vestnik Magnitogorskogo Gosudarstvennogo Tekhnicheskogo Universiteta im. G.I. Nosova* [Vestnik of Nosov Magnitogorsk State Technical University]. 2015, no. 3, pp. 70–74.