

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-Alyaev G.A., Chikidovskiy V.P. *Ekspериментальные методы в обработке металлов давлением* [Experimental methods in metal forming]. Leningrad: Mechanical Engineering, 1972, 360 p.
9. Chichenev N.A., Kudrin A.B., Polukhin P.I. *Методы исследования процессов обработки металлов давлением* [Research methods for metal forming processes]. Moscow: Metallurgy, 1977, 311 p.
10. Kolmogorov V.L. *Mekhanika obrabotki metallov давлением* [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.

Белокопытов 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 прокалки. Определены адекватные величины коэффициентов и энергий активации функций выхода летучих веществ. Показана возможность прогнозирования выделения летучих веществ в промышленных печах.

Ключевые слова: углеродные материалы, прокалка, 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 прокалки 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 выше 600°C образуются в основном газообразные продукты, содержащие кроме насыщенных и ненасыщенных углеводородов неорганические соединения (H₂, N₂, H₂O, CO, CO₂).

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 прокалки 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 обеспечивают возможность расчёта распределения по длине печи: выхода летучих веществ, тепловых потоков от их горения и, в конечном итоге, температурного поля и показателей прокалки.

Методы исследования

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

родного сырья: первый – антрацит «старый» (донецкий), второй – антрацит «молодой» (листвянский), 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**.

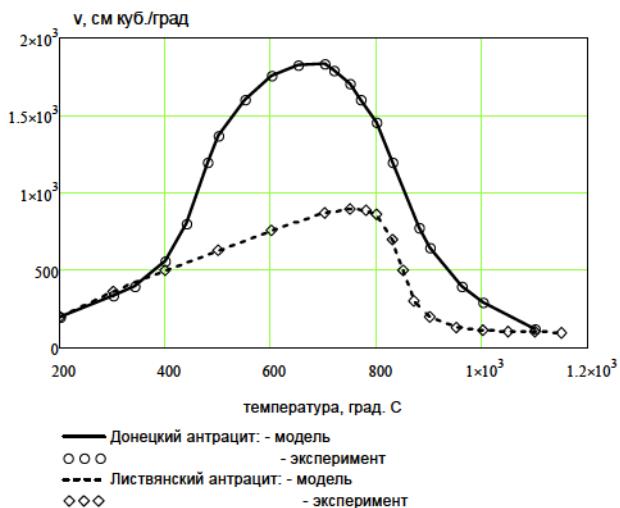


Рис. 1. Экспериментальные данные и модели плотности распределения выхода летучих веществ из антрацитов

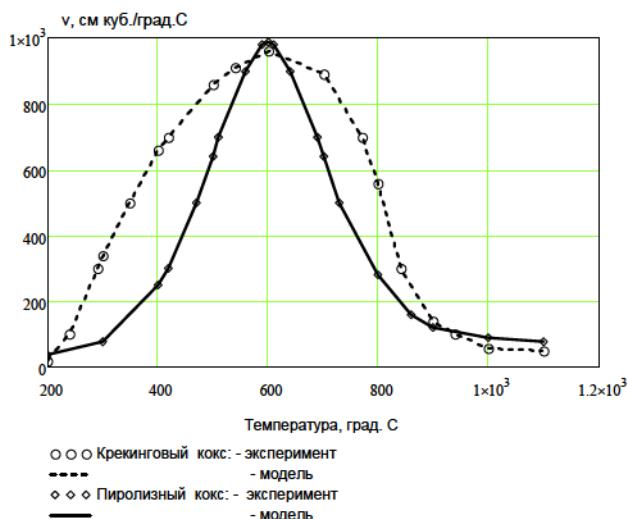


Рис. 2. Экспериментальные данные и модели плотности распределения выхода летучих веществ из нефтяных коксов

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 Mathcad 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.

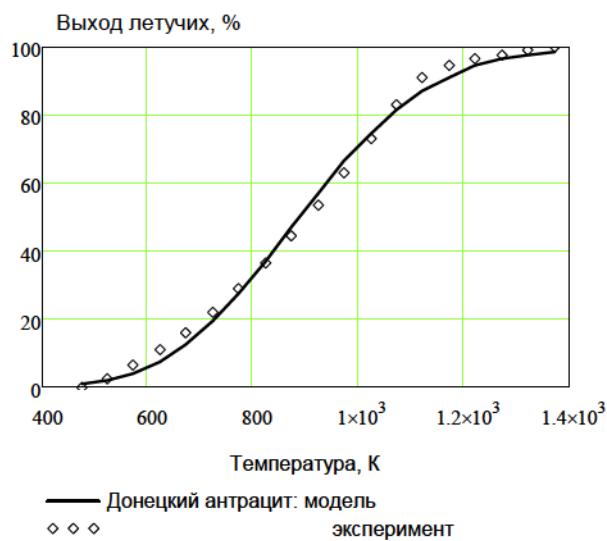


Рис. 3. Интегральные функции распределения выхода летучих веществ на примере донецкого антрацита (однокомпонентная схема)

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 прокаливаемом 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 уравнению (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_{pac}) значительно больше табличного ($F_{tab}=3,34$), а остаточная дисперсия не превышает 6,7 (см. таблицу).

Данные идентификации функции выхода летучих веществ

Тип сырья	Однокомпонентная схема				Двухкомпонентная схема					
	k	E	D_{osc}	F_{pac}	k_1	E_1	k_2	E_2	D_{osc}	F_{pac}
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 Минег(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 раздельно 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 прокалке 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**.

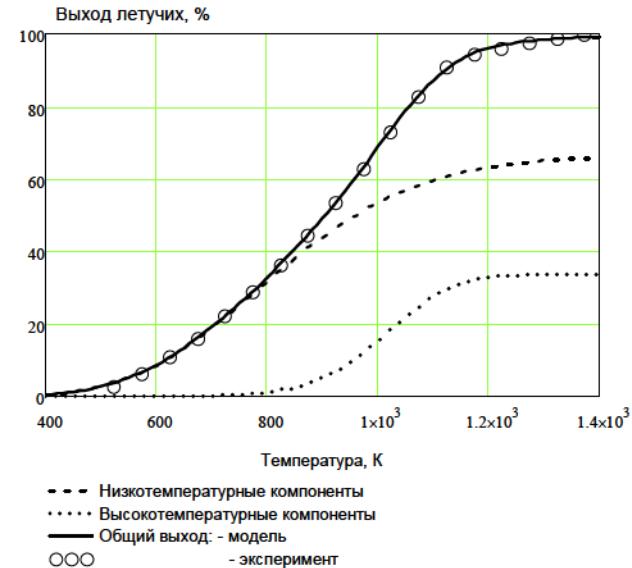


Рис. 4. Интегральные функции распределения выхода летучих веществ на примере донецкого антрацита (двуокомпонентная схема)

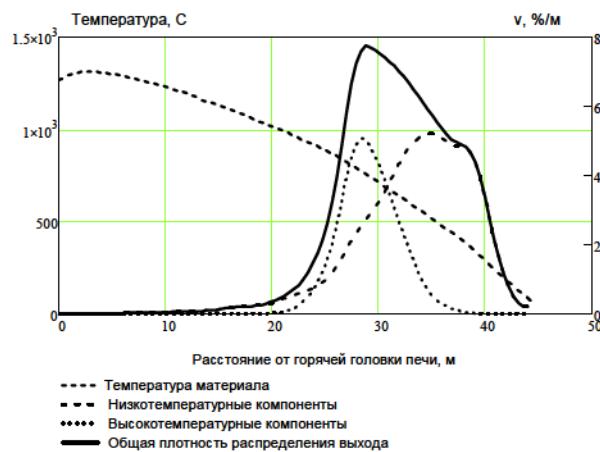


Рис. 5. Распределение температуры и дифференциальные кривые выхода летучих веществ в барабанной вращающейся печи на примере донецкого антрацита

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 прокалки углеродных материалов. По экспериментальным данным рассчитаны адекватные значения коэффициентов уравнений и энергий активации пиролиза в процес-

се прокалки 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

- Химия и переработка угля / под ред. В.Г. Липовича. М.: Химия, 1988. 336 с.
- Гориславец С.П., Тменов Д.Н., Майоров В.И. Пиролиз углеводородного сырья / АН УССР, Ин-т газа. Киев: Наук. думка, 1977. 307 с.
- Пиролиз углеводородного сырья/ Т.Н. Мухина, Н.Л. Барабанов, С.Е. Бабаши др. М.: Химия, 1987. 238 с.
- Химическая технология твёрдых горючих ископаемых: учебник для вузов/ под ред. Г.Н. Макарова и Г.Д. Харламповича. М.: Химия, 1986. 496 с.
- 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.
- Bridgewater T. Towards the “bio-refinery” – Fast Pyrolysis of Biomass // Renewable Energy World, 2001, vol. 4, no. 1, pp. 66–83.
- Чалых Е.Ф. Технология и оборудование электродных и угольных предприятий. М.: Металлургия, 1972. С. 99–100.
- Основы практической теории горения топлива / Под ред. В.В. Померанцева. Л.: Энергоатомиздат, 1986.
- Сошкин С.В., Рутковский А.Л., Сошкин Г.Г. // Цветные металлы. 2008. №2. С. 108–110.
- 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

- Khimiya i pererabotka uglya pod redaktsiej V.G. Lipovicha [Chemistry and processing of coal. Ed. V.G. Lipovich]. Moscow: Chemistry, 1988, 336 p.
- Gorislavets S.P., Tmenov D.N., Mayorov V.I. *Pirolyz uglevodorodnogo syrya* [Pyrolysis of hydrocarbons]. The Ukrainian Academy of Sciences, the Institute of Gas. Kiev: Science. Dumka, 1977, 307 p.
- Mukhina T. N., Barabanov N.L., Babashi S.E. et al. *Pirolyz uglevodorodnogo syrya* [Pyrolysis of hydrocarbons]. Moscow: Chemistry, 1987, 238 p.
- Khimicheskaya tekhnologiya tvyordykh goryuchikh iskopayemykh: uchebnik 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.
- 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.
- Bridgewater T. Towards the “bio-refinery” – Fast Pyrolysis of Biomass. Renewable Energy World, 2001, vol. 4, no. 1, pp. 66–83.
- Chalykh E.F. *Tekhnologiya i oborudovanie elektroodnykh i elektrougal'nykh predpriyatiy* [Technology and equipment of electrode and electric carbon plants]. Moscow: Metallurgy, 1972, pp. 99-100.
- Основы практической теории горения топлива [Fundamentals of a practical theory of fuel combustion]. Edited by Pomerantsev V.V. Leningrad: Energoatomizdat, 1986.
- Soshkin S.V., Rutkovsky A.L., Soshkin G.G. *Tsvetnye metally* [Non-Ferrous Metals], 2008, no. 2, pp. 108-110.
- 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 прокалке 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.