

**МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРОЦЕССА
ГИДРОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ЗОЛЫ-УНОСА ТЭЦ**

С. В. Беляев, к.т.н., **Е. В. Каёта**, **Ж. С. Оскембекова**, к.т.н.,
Н. С. Бектурганов, д.т.н., **Н. А. Каргина**, к.т.н.

ДГП «Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева»

Тәжірибені математикалық жоспарлау әдісін пайдалану арқылы ЖЭО көміртекті күл- айдалындысынан компоненттерді шаймалау процесіне, процестің жүру шарттарының – қоймалжыңдағы қышқылдар концентрациясы, уақыты және температурасының әсері анықталды. Көп факторлы теңдеулер алынды, олардың көмегімен кектің көміртекпен байытылу дәрежесін анықтауға болады.

Түйінді сөздер: шаймалау процесі, көміртек алу процесі.

By applying this method of mathematical planning of experiment we found out the influence of conditions, which are temperature, time and concentration of acids in a pulp on the process of vatting components from coal ashes-ablation of TPS. The multifactorial equations which help to predict enrichment degree of kek by carbon are defined.

Key words: process of vatting, process of extraction of carbon.

Золы, получаемые после сжигания каменного угля, относятся к техногенным сырьевым материалам, содержащим оксиды кремния и алюминия, углерод, редкие и рассеянные элементы. Вовлечение в сферу производства указанных продуктов с извлечением из них металлов можно рассматривать как важную и актуальную задачу. Цель проведенных исследований – разработка процесса комплексного выделения составляющих золы в индивидуальные продукты. В настоящем сообщении приведены данные о варианте переработки, включающем операцию химического обогащения, которое осуществляется путем удаления из золы оксидов кремния и алюминия с концентрацией

в остатке от выщелачивания (кеке) углерода и галлия. Такой набор технологических операций рассматривается впервые. Нестандартными являются и предлагаемые приемы вывода математических моделей процесса, которые отличаются от известных.

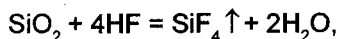
Объект исследования – зола уноса ТЭЦ, в состав которой входят, мас. %: 62,3 SiO₂; 25,13 Al₂O₃; 9,2 C; 0,0048 Ga; 0,02 Zr; 0,003 Sc.

При проведении опытов с использованием метода вероятностно-детерминированного планирования эксперимента навеску золы смешивали с раствором серной кислоты и нагревали полученную пульпу до заданной температуры. Далее в пульпу небольшими порциями подавали фтористоводородную кислоту концентрацией 35 %. Расход кислот был задан одинаковым во всех опытах и составлял 1,1 моль H₂SO₄ на 1 моль Al₂O₃ в золе и 1,1 моль HF на 1 моль SiO₂ в золе. При этом концентрация исходного раствора серной кислоты менялась в пределах от 1,81 до 15,99 г/л. Таким образом, при равном расходе кислот (в мольных долях) соотношение Ж:Т варьировалось в интервале от 6,17 до 37. Объем жидкой фазы во всех опытах был задан постоянным и равным 185 мл. Он слагался из следующих частей: раствора серной кислоты концентрацией 35 % V_{с.к.}, раствора фтористоводородной кислоты V_{ф.к.} и воды V_{в.}

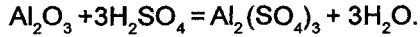
$$V_{с.к.} + V_{ф.к.} + V_{в.} = V.$$

Масса навески золы m_з менялась согласно заданным значениям Ж:Т. Доля каждой кислоты, отнесенная к массе навески золы, была одинаковой во всех опытах и равнялась V_{с.к.}:m_з=1,8, V_{ф.к.}:m_з=2,3. Единственной независимой переменной являлась доля воды в полученной смеси.

Таким образом, найденные далее зависимости от Ж:Т фактически отражают влияние степени разбавления суспензии водой, уменьшения концентрации кислот по мере роста доли воды в жидкой фазе. В ходе этих опытов значительная часть кремния переходила в газовую фазу согласно реакции:



а алюминий извлекался в раствор в виде его сульфата:



Независимыми переменными, значения которых варьировали в плане шестифакторного эксперимента (табл. 1), являлись: температура процесса t , °C; время τ , мин и отношение Ж:Т g_k . Позиции для трех факторов x_4 , x_5 , x_6 оставались незанятыми.

В ходе выполнения опытов уменьшается объем раствора выщелачивания как следствие испарения воды и перевода в газовую фазу кремния в виде его фторида. Меняется также отношение жидкой и твердой фаз.

Отношение объема раствора в конце опыта V_k к массе кека m_k рассчитывается по формуле:

$$g_k = \frac{V_k}{m_k}, \quad (1)$$

где g_k – отношение Ж:Т в конце опыта.

Выход раствора B равен:

$$B = \frac{V_k}{V_H} \cdot 100,$$

где V_H – исходный объем раствора.

Отсюда

$$V_k = \frac{B \cdot V_H}{100}. \quad (2)$$

Выход кека β_k определяется по соотношению:

$$\beta_k = \frac{m_k}{m_H} \cdot 100.$$

При этом

$$m_k = \frac{\beta_k \cdot m_H}{100}. \quad (3)$$

Подставив выражения (2) и (3) в (1), получим:

$$g_k = \frac{B \cdot V_H}{\beta_k \cdot m_H}. \quad (4)$$

Таблица 1

План эксперимента

№	t	τ	g	B_a	B_T	$g_{ка}$	$g_{кТ}$	$\beta_{ка}$	$\beta_{кТ}$	$C_{ка}$	$C_{кТ}$	ϵ_C
1	27	15	37	96,22	99,83	60,96	70,41	58,40	52,46	15,75	17,54	99,99
2	27	60	18,5	95,13	95,82	28,39	23,21	41,33	50,90	22,26	18,07	100
3	27	30	12,33	94,05	98,49	39,45	35,31	44,10	51,60	20,86	17,83	99,99
4	27	180	9,25	86,49	85,14	12,40	11,39	43,00	46,12	21,60	19,95	100
5	27	120	6,17	89,73	90,48	17,94	17,04	46,25	49,12	19,89	18,73	99,98
6	55	15	18,5	88,65	90,37	26,03	28,19	42,00	39,53	21,90	23,27	99,98
7	55	60	12,33	86,49	86,37	34,04	38,22	47,00	41,81	19,57	22,00	100
8	55	30	9,25	90,27	89,04	12,89	14,15	43,17	38,82	21,31	23,70	100
9	55	180	6,17	84,32	75,69	26,44	18,74	29,5	37,36	31,19	24,62	100
10	55	120	37	86,49	81,03	68,96	70,55	46,00	42,50	19,83	21,65	99,99
11	40	15	12,33	91,89	95,44	31,19	39,16	54,50	45,09	16,83	20,40	99,99
12	40	60	9,25	91,89	91,43	13,08	12,92	43,33	43,66	21,23	21,07	99,99
13	40	30	6,17	90,81	94,1	18,46	19,64	45,50	44,32	18,96	20,76	93,76
14	40	180	37	85,40	80,75	61,96	55,45	51,00	53,88	18,12	17,07	100
15	40	120	18,5	87,57	86,09	23,65	23,83	45,67	44,54	20,14	20,65	100
16	85	15	9,25	82,16	80,24	20,54	15,80	24,67	31,33	36,47	29,36	97,79
17	85	60	6,17	80,00	76,24	29,90	21,40	24,75	32,95	38,50	27,92	100
18	85	30	37	80,00	78,91	92,5	81,87	32,00	35,66	28,04	25,80	97,53
19	85	180	18,5	45,94	65,56	15,89	26,38	35,67	30,64	25,79	30,03	99,99
20	85	120	12,33	73,51	70,9	34,87	39,51	39,00	33,20	23,96	27,71	100
21	70	15	6,17	94,05	85,31	27,62	22,39	31,50	35,24	29,21	26,11	100
22	70	60	37	85,40	81,3	87,78	76,30	36,00	39,42	25,55	23,34	100
23	70	30	18,5	82,16	83,97	23,31	28,22	43,47	36,69	21,25	25,07	100
24	70	180	12,33	75,67	70,62	50,00	37,42	28,00	34,91	31,97	26,35	97,3
25	70	120	9,25	64,86	75,62	10,71	13,63	37,33	34,23	24,64	26,88	99,98

30

Примечание.

Результаты опытов ($v_{ка}$, B_a , $g_{ка}$, $C_{ка}$) и расчетов ($v_{кТ}$, B_T , $g_{кТ}$, $C_{кТ}$) b_k – выход кека; b_r – выход раствора; $g_{ка}$ – отношение Ж:Т в конце опыта; $C_{ка}$ – содержание углерода в кеке; e_c – извлечение углерода в кек.

Так как частное от деления V_n на m_n является соотношением Ж:Т в начале опыта g_n , имеем:

$$\beta_k = \frac{B \cdot g_n}{g_k} \quad (5)$$

или после логарифмирования

$$\ln \beta_k = \ln B + \ln g_n - \ln g_k \quad (6)$$

Таким образом, выход кека зависит от изменения объема раствора, начального и конечного значений соотношения жидкой и твердой фаз. На выход раствора влияют температура и время ведения процесса (рис. 1а, б, в). Эти частные зависимости, найденные путем вычисления среднего арифметического выборок данных, описаны выражениями:

$$\begin{aligned} B_t &= 103,0752 - 0,3377t, \\ B_\phi &= 91,5716 - 0,089 t. \end{aligned}$$

Обобщенное уравнение получим путем сложения частных функций и уменьшения суммы на величину общего среднего арифметического значения. Оно имеет вид:

$$B = 110,2828 - 0,3377t - 0,089 t. \quad (7)$$

При получении частных зависимостей g_k от заданных факторов (рис. 1г, д, е) вычисляли среднее арифметическое $\ln g_n$. Полученные частные зависимости описаны выражениями:

$$\begin{aligned} \ln g_{kt} &= 2,7139 + 0,1651 \ln t, \\ \ln g_{k\phi} &= 3,5879 - 0,0555 \ln t, \\ \ln g_{kg} &= 0,8920 + 0,94 \ln g_n. \end{aligned}$$

Последние сведены в обобщенное уравнение путем их сложения и уменьшения суммы на 2 ($\ln g_n$)_{ср}:

$$\ln g_k = 0,4662 + 0,1651 \ln t - 0,0555 \ln \phi + 0,94 \ln g_n. \quad (8)$$

Если подставить выражения (7) и (8) в (6), найдем искомое выражение для расчета v_k (рис. 2а, б, в):

$$\begin{aligned} \ln \beta_k &= -0,4662 + \ln(110,2828 - 0,3377t - 0,089t) + \\ &+ 0,06 \ln g_n - 0,1651 \ln t + 0,0555 \ln t \end{aligned} \quad (9)$$

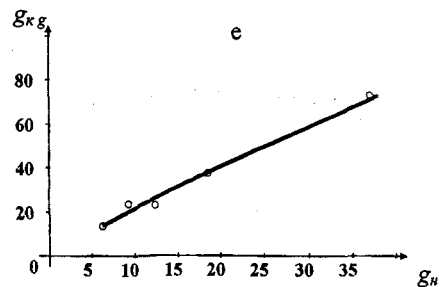
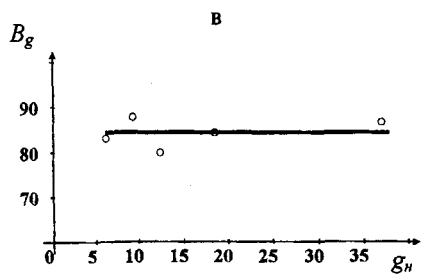
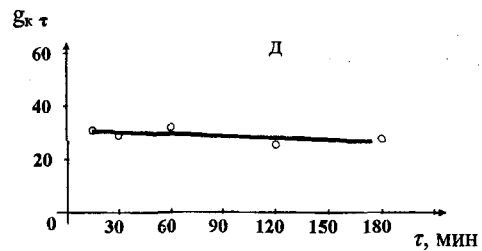
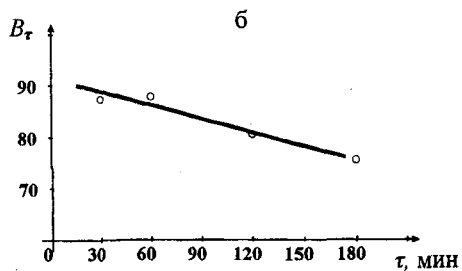
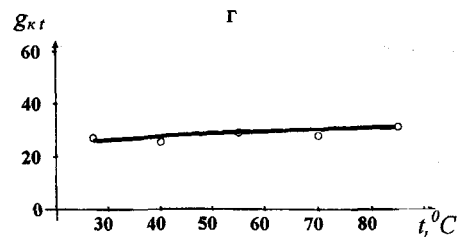
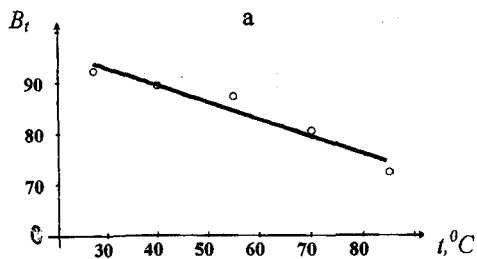


Рис. 1. Частные зависимости выхода раствора (B) – (а, б, в) и соотношения Ж:Т в конце опыта $g_{к}$ – г, д, е а, г – от температуры; б, д – от времени; в, е – от отношения Ж:Т

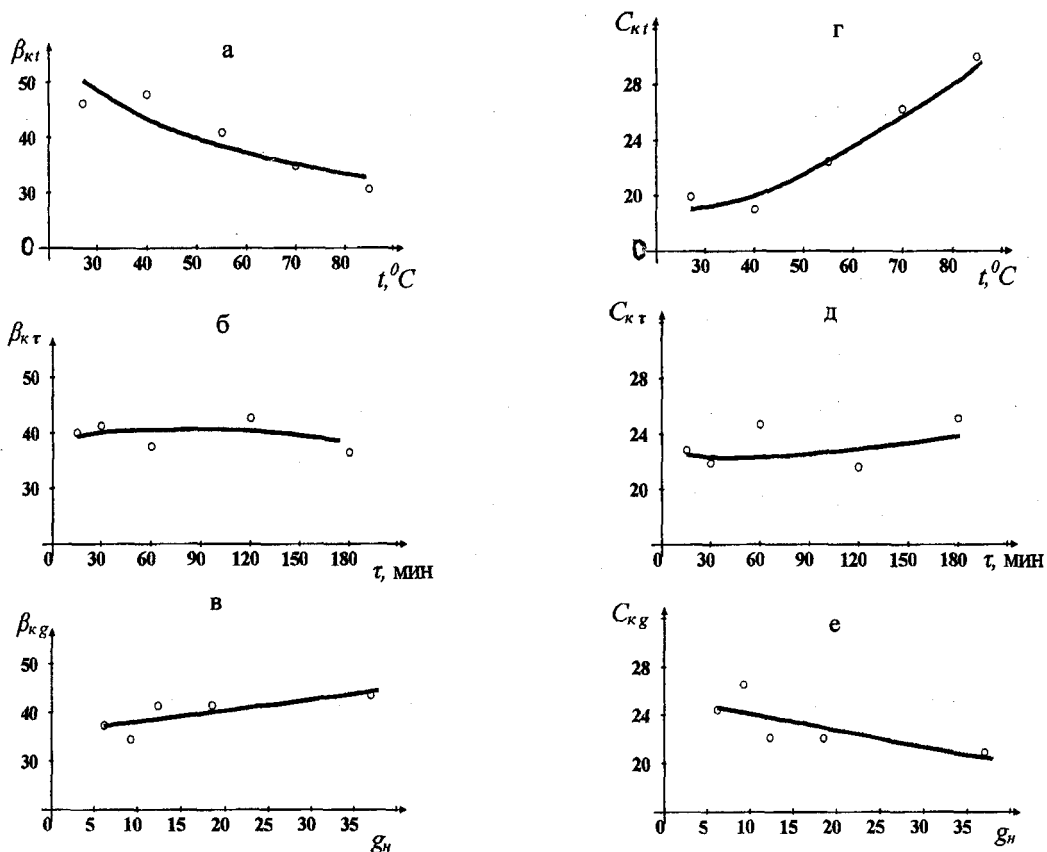


Рис. 2. Частные зависимости и выхода кека β_k – (а, б, в) и содержания углерода в кеке C_k – г, д, е: а, г – от температуры; б, д – от времени; в, е – от отношения Ж:Т

Установлено, что извлечение углерода в кеке во всех опытах практически одинаково и составляет около 100 % (табл. 1). Оно рассчитывается по соотношению:

$$\varepsilon_C = \frac{\beta_K \cdot C_K}{C_H}, \quad (10)$$

где C_K – содержание углерода в кеке;
 C_H – содержание углерода в золе (рис. 2 г, д, е).
 После логарифмирования (10) имеем:

$$\ln \varepsilon_C = \ln \beta_K + \ln C_K - \ln C_H, \quad (11)$$

Отсюда

$$\ln C_K = \ln \varepsilon_C - \ln \beta_K + \ln C_H, \quad (12)$$

Многофакторное уравнение для расчета содержания углерода в кеке получим после введения в (11) уравнения (9) и перестановки слагаемых:

$$\ln C_K = 7,2906 - \ln(110,2828 - 0,3377t - 0,0890t) - 0,06 \ln g_H + 0,1651 \ln t - 0,0555 \ln t, \quad (13)$$

Согласно данным опытов галлий неразрывно связан с углеродом. По мере увеличения содержания углерода в кеке в последнем возрастает и содержание галлия Ga_K . Математически эта связь может быть описана соотношением:

$$\ln Ga_K = -7,366 + 0,9312 \ln C_K, \quad (14)$$

Если в формулу (14) подставить выражение (13), то найдем многофакторное уравнение, необходимое для вычисления содержания галлия в кеке, которое имеет вид:

$$\ln Ga_K = -0,577 - 0,9312 \ln(110,28 - 0,3377t - 0,089t) - 0,0559 \ln g_H + 0,1537 \ln t - 0,0517 \ln t, \quad (15)$$

Результаты расчетов по (15) приведены в табл. 2.

Получены многофакторные математические модели показателей процесса. При этом использован прием, включающий подстановку первоначально найденных уравнений в соотношения, характеризую-

Таблица 2

Результаты опытов G_{a_3} и расчетов G_{a_7} .

№	G_{a_3}	G_{a_7}	№	G_{a_3}	G_{a_7}	№	G_{a_3}	G_{a_7}
1	0,0082	0,0091	10	0,0102	0,0111	18	0,0143	0,0130
2	0,0114	0,0094	11	0,0088	0,0105	19	0,0127	0,015
3	0,0108	0,0092	12	0,0109	0,0108	20	0,0116	0,0139
4	0,0109	0,0103	13	0,0105	0,0106	21	0,0146	0,0132
5	0,0102	0,0097	14	0,0093	0,0089	22	0,0129	0,0119
6	0,0112	0,0118	15	0,0105	0,0106	23	0,0107	0,0127
7	0,0100	0,0112	16	0,0184	0,0147	24	0,0165	0,0133
8	0,0108	0,0120	17	0,0185	0,0140	25	0,0124	0,0135
9	0,0157	0,0125						

G_a – содержание галлия в кеке, %.

щие взаимосвязь указанных показателей. Расчет показывает, что при ведении процесса в условиях: $t = 85^\circ\text{C}$, $\tau = 15$ мин, $g_n = 6$, содержание углерода в кеке составляет 29,41 %, а содержание галлия – 0,01474 %. Это согласуется с данными эксперимента: $C_{к_3} = 30,22$ %, $G_{a_к} = 0,018$ %).