

УДК 553.31 : 549 : 622.7.016 : 544-971.62

Ткач В.В., Ермак Л.Д., Евтехов В.Д., Орел Т.В.

РАСЧЕТ ЭКСЕРГИИ МИНЕРАЛОВ ЖЕЛЕЗНЫХ РУД ПО ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИМ ХАРАКТЕРИСТИКАМ РЕАКЦИИ ДЕВАЛЬВАЦИИ

Приведены результаты оценки эксергетических характеристик минералов по термодинамическим характеристикам реакции девальвации с учетом того, что реакция девальвации предполагает прохождение процесса до образования вещества, находящегося в равновесии с окружающей средой. Сделан вывод о возможности использования полученных данных для расчета эксергии руды и продуктов ее разделения, а также для анализа полного энергобаланса основного или промежуточных технологических процессов горнообогатительного комбината.

Проблема и ее связь с научными и практическими задачами. Дефицит и высокие цены на энергетические ресурсы на мировом рынке заставляют многие государства, в том числе Украину резко снижать энергопотребление. Современный мир характеризуется коренным изменением тенденций в экономическом развитии всех стран, переходом к принципам хозяйствования на основе ресурсо- и энергосбережения, которые основаны на закономерностях эффективности ее использования [5, 11, 12, 14]. За прошедшие десятилетия проведены исследования в области эффективного использования энергетических и материальных ресурсов во многих отраслях промышленности и сферах социальной жизни общества. Особенностью современного научного и практического подхода к решению задач снижения потребления энергетических ресурсов является стремление к рассмотрению баланса энергии комплексно с учетом всех видов ресурсов и анализом влияния на смежные отрасли промышленности, экологию.

Анализ исследований и публикаций. Основным направлением научных исследований по ресурсо- и энергосбережению является ре-

шение частных задач по определению резервов экономии энергетических ресурсов в конкретных технологических процессах и установках, определение нормативов их использования, оценка эффективности отдельных энергосберегающих мероприятий и т.д. В то же время существует необходимость разработки общего методического подхода к решению задач ресурсо- и энергопотребления, энергосбережения и создания на этой основе научно-методической базы оценки технических, технологических процессов.

Горно-металлургический комплекс (ГМК) Украины является лидером промышленности, производящим более 30% ВВП, при этом он является самым крупным потребителем энергоресурсов. Ориентировочные расчеты показывают, что общие затраты энергетических и материальных ресурсов на 1 т готового проката в стоимостных показателях (без учета экологических затрат) в Украине на 30-50 долларов США выше соответствующих показателей передовых зарубежных предприятий [1, 5]. Горнообогатительное предприятие является одной из основных составных частей ГМК, которое потребляет значительное количество

разных видов энергетических и материальных ресурсов. По данным Национального института экономических исследований (НИЭИ) (<http://www.ier.kiev.ua/>), доля энергопотребления на подготовку сырья к металлургическому переделу достигает 11-22% общего объема энергозатрат по ГМК [4]. Фактически вследствие прямого влияния качества сырья на последующие переделы эта величина оказывается значительно выше. По объемам потребления топлива и электроэнергии железорудная промышленность занимает второе место после алюминиевой [3].

Уровень потребления энергоресурсов на горнообогатительных предприятиях зависит от качества руд и вспомогательных материалов, технологии переработки минерального сырья, величины износа основного технологического оборудования, уровня профессиональной подготовки технологического персонала и ведущих специалистов, эффективности управления предприятием. Современный горнообогатительный комбинат (ГОК) за год потребляет 1,5-2,0 млрд. кВт·час электроэнергии, от 100 до 200 млн. м³ природного газа, 15-30 тыс. тонн нефтепродуктов, значительное количество других энергоресурсов. Для обеспечения технологического процесса, работоспособности и повышения надежности технологического оборудования ГОК закупает и расходует вспомогательные материалы разного ассортимента. На предприятии трудится 7-15 тыс. трудящихся разных специальностей и квалификации.

Контроль расходования и учет энергетических и материальных ресурсов осуществляется следующим образом. Расход взрывчатых веществ, дизельного топлива контролируется через нормы расхода в зависимости от объема выполненных технологических работ. Расход природного газа – применением автоматической системы учета на основе показателей счетчиков абсолютного расхода. При анализе потребления электроэнергии на рудообогатительных фабриках учитываются особенности технологического процесса на отдельных секциях. Учет расходования минеральных ресурсов и вспомогательных материалов осуществляется по отдельным методикам, которые не

связаны с энергетическими показателями процесса. Существующие методы контроля расходования материальных и энергоресурсов не имеют общей методики и методологии. Статистическая отчетность о затратах не позволяет ответить на основные вопросы, связанные с энергопотреблением [2, 8, 14].

В работах [6, 7, 10, 13] предложена методология комплексного исследования энергоэффективности технологических процессов, а в работе [9] – эффективности деятельности ГОКа методами эксергетического анализа.

Эксергетический метод изучения технологических процессов позволяет комплексно и более точно оценить уровень использования энергетических и материальных ресурсов, выявить возможные резервы их экономии [4, 8] и является на современном этапе одним из быстро развивающихся научных методов исследования энергетического баланса технических и технологических систем для анализа путей сокращения энергетических потерь. Сущность метода заключается в расчете максимально возможной полезной работы, которую может выполнить изолированная система в обратимом процессе при переходе из равновесного состояния внутри системы до равновесного состояния с окружающей средой, характеризующейся неизменными параметрами давления, температуры, объема (P_0 , V_0 , T_0). В полном энергобалансе используются параметры всех составляющих энергетических и материальных ресурсов, в том числе и энергетические характеристики минерального сырья, водных ресурсов, топливно-энергетических компонентов, вспомогательных материалов, трудовых ресурсов.

Постановка задачи. Одним из основных компонентов эксергетического баланса предприятия является эксергия минерального сырья. Для ее определения необходимо разработать методику расчета эксергетических характеристик минералов, слагающих руду, а для анализа энергоэффективности ГОКа – эксергетические характеристики вскрышных и попутно добываемых горных пород, а также вспомогательного минерального сырья.

Изложение материала и результаты. Авторы провели оценку эксергетических харак-

теристик минералов железных руд по термодинамическим характеристикам реакции девальвации. Расчеты выполнялись для минералов руд Северного горнообогатительного комбината (СевГОКа, г. Кривой Рог).

Основным алгоритмом расчета эксергии является расчет по тепловому эффекту реакции девальвации с учетом того, что реакция девальвации предполагает прохождение процесса до образования вещества, находящегося в равновесии с окружающей средой. Для количественных характеристик этих процессов использовались параметры, приведенные в работе [13]:

– энтальпия девальвации или химическая энергия элемента

$$i_z = \Delta H_z^0 + \sum_{j=1}^{j=n} \Delta H_j^0 - \sum_{k=1}^{k=n} \Delta H_k^0;$$

– энтропия девальвации

$$s_z = S_z^0 + \sum_{j=1}^{j=n} \Delta S_j^0 - \sum_{k=1}^{k=n} \Delta S_k^0;$$

– эксергия девальвации или свободная энергия девальвации

$$e_z = \Delta G_z^0 + \sum_{j=1}^{j=n} \Delta G_j^0 - \sum_{k=1}^{k=n} \Delta G_k^0.$$

Параметрами ΔH^0 , S^0 , ΔG^0 обозначены стандартные энтальпия, энтропия, свободная энергия Гиббса. Индексами z , j , k обозначены, соответственно, элемент (или соединение), для которого рассчитывается эксергия, дополнительное вещество, которое принимает участие в реакции девальвации, конечное вещество реакции девальвации.

Химическая энергия и эксергия сложных минералов и их смесей (z) вычислялась по формулам:

$$i_z = \sum_{j=1}^{j=n} m_j i_j^0 + \Delta H_z^0;$$

$$e_z = \sum_{j=1}^{j=n} m_j e_j^0 + \Delta G_z^0;$$

где:

i_z и e_z – химическая энергия и эксергия j -го элемента входящего в состав вещества z ;

m_j – количество j -го элемента (вещества) в молях;

ΔH_z^0 – теплота образования, т. е. изменение энтальпии при образовании вещества z из простых веществ в стандартном состоянии;

ΔG_z^0 – стандартная свободная энергия Гиббса, т. е. изменение изобарно-изотермического потенциала при образовании вещества z из простых веществ в стандартном состоянии.

Для сложных веществ, принимая их в первом приближении за смеси, i_{mix} и e_{mix} , можно рассчитывать по формулам:

$$i_{mix} = \sum_{z=1}^{z=n} v_z i_z;$$

$$e_{mix} = \sum_{z=1}^{z=n} v_z e_z,$$

где:

v_z – доля z -го химического элемента или соединения в единице измерения;

i_z и e_z , – удельная химическая энергия и эксергия z -го соединения, соответственно.

Определенные затруднения при выполнении работы состояли в том, что в литературе для многих сложных силикатных минералов отсутствуют данные как по величинам эксергии, так и по соответствующим термодинамическим характеристикам (энтальпия, энтропия, свободная энергия Гиббса). Для многих минералов эти величины получены расчетным путем и их значения, по данным разных авторов, отличаются. Отсутствуют также и выраженные в объемных процентах точные данные о степени замещения основных химических компонентов минералов изоморфными примесями. В случае расчета эксергетических параметров руд и продуктов их переработки, это может исказить данные об их химическом составе, выраженном концентрациями оксидов элементов. При таком пересчете полученная концентрация оксидов макрокомпонентов в массовых долях может отличаться от средней

концентрации из большого количества определений на несколько относительных процентов. Для уменьшения влияния этих факторов на точность расчетов в качестве наиболее до-

стоверных показателей нами были приняты значения исходных показателей, полученные путем усреднения данных 59 определений (табл. 1).

Таблица 1.

Физически свойства и расчетные значения эксергии минералов железной руды СевГОКа

| Минерал | Химическая формула | Плотность, кг/м ³ ·10 ⁻³ | Молярная масса, г/моль | Эксергия, e_x | |
|--------------------------|--|--|------------------------|-----------------|----------|
| | | | | кДж/моль | кДж/г |
| магнетит | Fe ^{II} O·Fe ^{III} ₂ O ₃ | 5,15 | 231,54 | 121,6 | 0,52518 |
| гематит | Fe ^{III} ₂ O ₃ | 5,20 | 159,69 | 16,5 | 0,10332 |
| дисперсный гематит | Fe ^{III} ₂ O ₃ ·H ₂ O | 5,05 | 177 | 17,4 | 0,09792 |
| гетит | Fe ^{III} OOH | 4,25 | 88,85 | 8,7 | 0,09792 |
| дисперсный гетит | Fe ^{III} OOH·H ₂ O | 4,05 | 106,87 | 9,6 | 0,08983 |
| кварц | SiO ₂ | 2,65 | 60,085 | 1,9 | 0,03162 |
| халцедон | SiO ₂ | 2,60 | 60,085 | 1,9 | 0,03162 |
| опал | SiO ₂ ·H ₂ O | 2,10 | 78,10 | 2,8 | 0,03585 |
| куммингтонит | Fe ^{II} ₅ Mg ₂ [Si ₄ O ₁₁] ₂ (OH) ₂ | 3,35 | 938,55 | 855,3 | 0,91130 |
| биотит | KMgFe ^{II} ₂ [AlSi ₃ O ₁₀](OH) ₂ | 3,10 | 480,35 | 421,6 | 0,87769 |
| хлорит | MgFe ^{II} ₃ AlFe ^{III} [Al ₂ Si ₂ O ₁₀](OH) ₈ ·nH ₂ O | 3,2 | 83,62 | 673,75 | 0,78923 |
| гранат (альмандин) | Fe ₃ Al ₂ [SiO ₄] ₃ | 4,25 | 497,75 | 413,3 | 0,83034 |
| стильпномелан | KMgFe ^{II} AlFe ^{III} [AlSi ₃ O ₁₀](OH) ₆ ·nH ₂ O | 2,65 | 430,18 | 194,0 | 0,45097 |
| селадонит | K(Mg, Fe ^{II})Fe ^{III} [Si ₄ O ₁₀](OH) ₂ ·nH ₂ O | 2,75 | 459,40 | 314,1 | 0,69896 |
| эгирин | NaFe ^{III} [Si ₂ O ₆] | 3,55 | 231,00 | 44,0 | 0,19524 |
| рибекит, магнезиорибекит | Na ₂ Fe ^{II} ₂ MgFe ^{III} Al[Si ₄ O ₁₁] ₂ (OH) ₂ | 3,25 | 852,31 | 312,0 | 0,36606 |
| альбит | Na[AlSi ₃ O ₈] | 2,65 | 262,22 | 105,5 | 0,40233 |
| тетраферрибиотит | KFe ^{III} ₂ [Fe ^{III} Si ₃ O ₁₀](OH) ₂ | 3,40 | 484,84 | 99,35 | 0,20491 |
| пальгорскит | Mg _{2,5} [Si ₄ O ₁₀](OH)(H ₂ O) ₂ ·2H ₂ O | 2,20 | 415,32 | 38,3 | 0,09222 |
| Fe-тальк | Mg ₂ Fe ^{II} [Si ₄ O ₁₀](OH) ₂ | 2,90 | 410,80 | 241,3 | 0,58739 |
| карбонат | CaMgFe ^{II} [CO ₃] ₃ | 3,50 | 300,26 | 141,0 | 0,43252 |
| пирит | Fe ^{II} [S ₂] | 5,10 | 119,98 | 1428,7 | 11,90782 |
| пирротин | Fe ^{II} S | 4,60 | 87,91 | 885,6 | 10,07394 |
| апатит | Ca ₅ [PO ₄] ₃ (OH) | 3,20 | 502,30 | 55,95 | 0,11139 |

Классическим является подход, когда известны термодинамические характеристики реакции (энтальпия, энтропия, свободная энергия Гиббса) и эксергии химических элементов, из которых состоит минерал. В этом случае его эксергия рассчитывается по формуле:

$$e_x(v - v_0) = \Delta G_{образ.} + \sum_{i=1}^{i=n} e_{x,i}$$

В роли компонентов в первом приближении можно принять отдельные оксиды, если предположить, что между ними практически не происходит химического взаимодействия и энергия кристаллической решетки при образо-

вании минерала составляет незначительную часть от суммарной теплоты образования минерала.

Для расчетов по термодинамическим характеристикам реакции девальвации из [13] мы выбрали имеющееся там значение эксергии некоторых минералов. А для некоторых силикатов (куммингтонит, биотит, хлорит, гранат, стильпномелан, селадонит, эгирин, тетраферрибиотит, магнезиорибекит и др.) рассчитали эксергии как сумму эксергий составляющих их химических компонентов (табл. 1). Результаты расчета показали, что наиболее высокие значения эксергии имеют сульфиды – пирит и пирротин – 11,9 и 10,7

кДж/г. Эксергия железо-содержащих оксидов – магнетита и гематита – 0,53 и 0,1 кДж/г.

Результаты минералогического анализа и данные расчета эксергии минералов позволяют рассчитать полную эксергию руд, вмещающих горных пород, продуктов их разделения при обогащении и использовать полученные параметры при определении полного энергобаланса любого основного или промежуточного технологического процесса [9].

Выводы

1. Эксергетический метод является одним из общепринятых методов расчета энергетического баланса технических и технологических систем с целью определения путей сокращения энергетических потерь на производстве.

2. Оценка эксергетических параметров минералов железных руд по термодинамическим характеристикам реакции девальвации выполнялась на примере руд Северного ГОКа (г. Кривой Рог). Основным алгоритмом расчета эксергии минералов являлся расчет по тепловому эффекту реакции с учетом того, что реакция девальвации предполагает прохождение процесса до образования вещества, находящегося в равновесии с окружающей средой.

3. На основании результатов минералогического анализа и данных об эксергии минералов возможен расчет эксергии руды, продуктов ее разделения. Полученные данные можно использовать при анализе полного энергобаланса основного или промежуточных технологических процессов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Башмаков И.А.** Картина Российской энергетики: потребление на фоне производства // *Энергетическая эффективность*. – 1994. – №5

2. **Грищенко С.Г., Сталинский Д.В., Литвиненко В.Г.** Применение метода сквозной энергоёмкости для анализа затрат энергоресурсов в горно-металлургическом комплексе. *Металлургическая и горнорудная промышленность*. 2009. №1. – С.110-114.

3. **Губин Г.В., Ткач В.В., Орел Т.В.** Оценка энергопотребления в горнометаллургическом комплексе // *Матеріали Міжнародної науково-технічної конференції «Сталій розвиток гірничо-металургійної промисловості 2004»*. – *Кривий Ріг, КТУ*. – Т. 2. – С. 1-4.

4. **Майзель Г.М.** Энергосбережение и экология – приоритеты в производстве металлургического сырья. *Сталь*. №4, 1995. – С.1-2.

5. **Півняк Г.Г.** Енергозбереження в промисловому секторі економіки України. *Наука та інновації. Науково-практичний журнал*. №2. 2006.

6. **Степанов В.С.** Анализ энергетического совершенства технологических процессов. *Наука. Новосибирск*. 1984. 284с.

7. **Степанов В.С.** Химическая энергия и эксергия вещества. *Наука. Сибирское отд. Новосибирск*. 1990. 164с.

8. **В.С.Степанов, Т.Б.Степанова.** Эффективность использования энергии. - *Новосибирск: Наука, Сиб. отд.*, 1994. - 257 с.

9. **Ткач В.В.** *Методологічні основи ексергетичного аналізу технології переробки мінеральної сировини // Гірничий вісник ДВНЗ КНУ*. №95. 2012. С.104-108

10. *Эксергетические расчеты технических систем. Справочное пособие под ред. Долинского А.А. и Бродянского В.М.* Киев. *Наукова думка*. 1991. 360с.

11. **Haman, William G.** (1999) “Total Assessment Audits (TAA) in Iowa.” *ACEEE Summer Study on Energy Efficiency in Industry Proceedings*, P. 337-348.

12. **McMath, Ian.** 2004, “Why Energy Efficiency is Industry’s Hottest Topic”, *Engineering Technology* 7-2, 20-22.

13. **Szargut J., Morris D.R., Steward F.R.** *Exergy analysis of thermal, chemical and metallurgical processes // New York: Hemisphere publishing Co., 1988.– 330 p.*

14. **Turner, Wayne C.** *Energy Management Handbook / 5th ed. / Lilburn, Georgia: The Fairmont Press, 2005.– P. 1-7.*

ТКАЧ В.В., ЕРМАК Л.Д., ЄВТЕХОВ В.Д., ОРЕЛ Т.В. Розрахунок ексергії мінералів залізних руд за термодинамічними характеристиками реакції девальвації.

Резюме. Ексергетичний аналіз є одним з визнаних методів розрахунку енергетичного балансу технічних і технологічних систем з метою визначення напрямків скорочення енергетичних витрат на виробництві. Автори виконали розрахунок ексергетичних параметрів 24 рудоутворювальних, другорядних і акцесорних мінералів залізних руд Північного гірничозбагачувального комбінату (м. Кривий Ріг) за термодинамічними характеристиками реакції девальвації. Основним алгоритмом визначення ексергії мінералів був розрахунок за тепловим ефектом реакції їх утворення. Враховувалось, що у відповідності з реакцією девальвації, процес мінералоутворення відбувається до формування мінералу, який знаходиться в рівновазі з оточуючим середовищем. За результатами визначення вмісту мінералів у складі руди та за даними про ексергію мінералів, можна розрахувати ексергію руди та продуктів її розділення при збагаченні, а також використати одержані показники при аналізі повного енергетичного балансу основного або проміжних технологічних процесів.

Ключові слова: ентальпія девальвації, ентропія девальвації, ексергія девальвації, ексергія мінералів.

ТКАЧ В.В., ЕРМАК Л.Д., ЕВТЕХОВ В.Д., ОРЕЛ Т.В. Расчет эксергии минералов железных руд по термодинамическим характеристикам реакции девальвации.

Резюме. Эксергетический метод является одним из признанных методов расчета энергетического баланса технических и технологических систем с целью определения направлений сокращения энергетических потерь на производстве. Авторы выполнили расчет эксергетических параметров 24 рудообразующих, второстепенных и акцессорных минералов железных руд Северного горнообогатительного комбината (г. Кривой Рог) по термодинамическим характеристикам реакции девальвации. Основным алгоритмом определения эксергии минералов являлся расчет по тепловому эффекту реакции их образования. Учитывалось, что в соответствии с реакцией девальвации, процесс минералообразования происходит до формирования минерала, находящегося в равновесии с окружающей средой. По результатам определения содержания минералов в составе руды и по данным об эксергии минералов можно рассчитать эксергию руды и продуктов ее разделения при обогащении, а также использовать полученные показатели при анализе полного энергетического баланса основного или промежуточных технологических процессов.

Ключевые слова: энтальпия девальвации, энтропия девальвации, эксергия девальвации, эксергия минералов.

TKACH V.V., ERMAK L.D., EVTEKHOV V.D., OREL T.V. Calculation of iron ore minerals exergy after thermodynamic characteristics of devaluation reaction.

Summary. Exergy analysis is one of recognized methods for calculating energy balance between engineering and technological systems in order to determine directions of reducing energy losses at production site. Authors have made calculations of exergy parameters for 24 ore forming, minor and accessory minerals of Severnyi Iron Ore Mining and Processing Works iron ores (Kryvyi Rih) after thermodynamic characteristics of devaluation reaction. Major algorithm for minerals exergy determining was calculation of their formation reaction heat. It was taken into account that according to devaluation reaction, mineral formation process takes place before formation of mineral being in balance with the environment. Basing on the results of determining mineral content in ore and data on minerals exergy it is possible to calculate exergy of ore and products of its separation when processing as well

as to use received showings when analyzing complete energy balance of major or intermediate technological processes.

Key words: enthalpy of devaluation, entropy of devaluation, exergy of devaluation, exergy of minerals.

*Надійшла до редакції 20 листопада 2014 р.
Представила до публікації професор М.В.Рузіна.*