

Филиал Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский университет «МЭИ» в г. Смоленске

На правах рукописи



ОРЕХОВ ВЛАДИМИР АЛЕКСАНДРОВИЧ

**МОДЕЛИРОВАНИЕ СЛОЖНОГО СОВМЕЩЁННОГО
ТЕПЛОМАССОБМЕННО-ХИМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА
(НА ПРИМЕРЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОБЖИГА РУДНОГО
ФОСФАТНОГО СЫРЬЯ)**

Специальность: 1.2.2. Математическое моделирование, численные методы
и комплексы программ

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:

доктор технических наук, доцент

Бобков Владимир Иванович

Смоленск – 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПО МОДЕЛИРОВАНИЮ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ И ХИМИКО- ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДИСПЕРСНОГО СЫРЬЯ	15
1.1 Аналитический обзор современных научных исследований по моделированию сложных тепломассообменно-химических процессов	15
1.2 Технологические особенности термической подготовки дисперсного рудного сырья при температурном воздействии	19
1.3 Методика проведения натуральных экспериментов по исследованию теплофизических свойств фосфоритового агломерата	22
1.4 Методы экспериментального исследования теплофизических свойств твердых композиционных материалов	28
1.5 Теоретические разработки по моделированию теплофизических свойств композиционных материалов.....	33
2 МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ЭНДОТЕРМИЧЕСКОЙ ГЕТЕРОГЕННОЙ РЕАКЦИИ НА ПРИМЕРЕ ДИССОЦИАЦИИ КАРБОНАТОВ	41
2.1 Особенности моделирования термической деструкции карбонатов в окомкованных фосфоритах при высокотемпературном обжиге.....	41
2.2 Моделирование влияния условий внутреннего теплообмена на процесс термического разложения карбонатов в фосфорсодержащем сырье	51
2.3 Особенности проведения вычислительных неизотермических экспериментов по определению параметров структурно-кинетического уравнения	60
3 МЕТОДЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ ТЕМПЕРАТУРНО- КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РУДНЫХ ФОСФАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	72

3.1	Моделирование температурно-концентрационной зависимости термических деформаций фосфоритов при нагреве.....	72
3.2	Моделирование теплофизических свойств фосфоросодержащих руд и пород решением инверсной задачи теплопроводности	80
3.3	Моделирование температурно-концентрационной и температурно-временной зависимости теплоемкости рудного фосфатного сырья.....	92
3.4	Комбинированная математическая модель теплопроводности композиционного рудного фосфатного материала с реагирующими включениями карбонатов	107
3.5	Алгоритм и программа расчета теплофизических свойств по химическому составу фосфоритов	118
3.6	Информационная система паспортизации свойств фосфоритов	122
4	МАТЕМАТИЧЕСКИЕ И КОМПЬЮТЕРНЫЕ МОДЕЛИ СТМХП ОБЖИГА РЕАГИРУЮЩИХ РУДНЫХ ФОСФАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ПЛОТНОМ СЛОЕ	134
4.1	Особенности методики экспериментального обследования температурного режима функционирования обжиговой конвейерной машины	134
4.2	Моделирование аэродинамики полифракционного плотного слоя рудного сырья.....	143
4.3	Моделирование влияния коэффициента теплопроводности фосфатного рудного сырья на эффективность СТМХП в динамической плотной многослойной массе.....	151
4.4	Методика вычислительных экспериментов по определению предельных и оптимальных режимов СТМХП обжига кускового и окомкованного рудного фосфатного сырья на конвейере обжиговой машины.....	163
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	179
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	185
	ПРИЛОЖЕНИЕ	203
	Справки о практическом применении результатов	203

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Одной из актуальных проблем, стоящих перед современной прикладной наукой, определяющей развитие темпы развития промышленности и научно-технического прогресса в целом, является проблема оптимального использования энергетических, топливных и сырьевых ресурсов. Данная проблема является базовой для энергоёмких отраслей промышленности, основанных на теплотехнологии, например для комплексной термической подготовки полидисперсного сырья, включающей нагрев, сушку или обжиг исходных материалов, применяемых, например, при электротермическом способе получения жёлтого фосфора. Решение задач комплексного использования фосфоросодержащего рудного сырья и вовлечение в производство бедных руд сопровождается вариацией качества и свойств рудного сырья, поступающего на предприятия, что в свою очередь приводит к неустойчивой работе промышленных аппаратов. Технологические процессы переработки полидисперсного сырья носят термически-активируемый характер. Интенсивность их протекания определяется условиями тепло- и массообмена, как в аппаратах в целом, так и в отдельных зёрнах обрабатываемых материалов и зависит от условий реализации совмещенных тепломассообменно-химических процессов (СТМХП), теплофизических и реакционных свойств фосфатного рудного сырья. Вместе с тем прогнозирование пригодности сырья к термической переработке, выбор оптимальных схем работы оборудования, такого как агломерационные, сушильные и обжиговые машины, их адаптация к изменяющимся свойствам дисперсного сырья, сталкиваются со значительными трудностями. Это связано с устаревшими подходами к методам расчёта и моделированию процессов термической подготовки и переработки, достаточно полно учитывающих специфические особенности и свойства полифракционного дисперсного сырья. Недостаточно исследованы подходы к моделированию наиболее важных технологических свойств сырья, необходимые для создания компьютерных программ предна-

значенных для проведения вычислительных экспериментов по тепло- и массопереносу в аппаратах термической обработки сырья, в том числе в горно-обогатительной отрасли, при описании процессов термической подготовки фосфорсодержащего сырья. Не отвечают современным требованиям данные по теплофизическим свойствам (ТФС) фосфоритов, недостаточно достоверны и противоречивы данные по кинетике термической декарбонизации, без которых невозможно моделирование и количественный расчёт процессов и аппаратов обжига.

Фосфоросодержащие руды и породы имеют сложный и неоднородный полиминеральный состав. Породообразующие минералы при нагревании претерпевают физико-химические превращения, вступают во взаимозависимые реакции, что приводит к изменениям состава и структуры материалов проявлению тепловых эффектов и, в конечном итоге, сопровождается глубокими изменениями ТФС. Поскольку сложные термически активируемые СТМХП определяются кинетическими закономерностями и зависят от условий нагрева, то и ТФС фосфатного сырья приобретают сложный температурно-временной и температурно-концентрационный характер зависимостей. Это затрудняет моделирование и использование традиционных методов теплофизических исследований. Трудности методического характера возникают и при моделировании и постановке вычислительных экспериментов по изучению кинетики термической подготовки окомкованного и агломерируемого фосфатного рудного сырья, так как исследования отягощаются теплообменными процессами в образцах.

Такое состояние вопроса определило объём и содержание настоящего диссертационного исследования. Это расширение и совершенствование методов и средств моделирования ТФС и кинетических закономерностей гетерогенных процессов, протекающих при термической обработке полифракционного дисперсного сырья на примере фосфорсодержащих руд. Получение новых научно-обоснованных данных по ТФС и кинетике декарбонизации фосфатного рудного сырья по результатам проведенных вычислительных

экспериментов. Математическое и компьютерное моделирование процессов термической обработки рудного сырья, разработка цифровизированных методов расчёта СТМХП высокотемпературного обжига с целью повышения его энергоресурсоэффективности.

Степень разработанности темы. Научными исследованиями по моделированию термической подготовки дисперсного полифракционного и окомкованного минерального сырья занимались такие российские учёные: академики РАН Мешалкин В.П., профессора Абзалов В.М., Бабошин В.М., Базилевич Т.Н., Леонтьев Л.И., Борисова Л.И., Буткарёв А.П., Гальперина С.Я., Ершов В.А., Карабасов Ю.С., Лифсон М.И., Майзель Г.М., Палюх Б.В., Пашков Н.Ф., Сулименко Е.И., Талхаев М.П., Юсфин Ю.С.; и зарубежные учёные: Fukuyo H., Joseph T.L., Kast W., Krischer O., Miyashita T., Sakamoto N., Tigerschild M.J. и другие. Существенный вклад в математическое и компьютерное моделирование теплофизических процессов обжига и агломерации дисперсного и окомкованного рудного сырья внесли профессора: Бабушкин Н.М., Боковников Б.А., Большаков А. А., Братчиков С.Г., Буткарев А.П., Вавлавин В. С., Карабасов Ю.С., Китаев Б.И., Лобанов В.И., Майзель Г.М., Мошев Е.Р., Панченко С.В., Шкляр Ф.Р., Юсфин Ю.С., Ярошенко Ю.Г. и др. По моделированию высокотемпературного обжига рудного сырья выполнено немало научных исследований. Благодаря трудам советских и российских ученых, а также их зарубежных коллег, удалось накопить большое количество экспериментальных материалов по исследованию тепломассообменно-химических процессов, технологических особенностей аппаратов термической подготовки минерального дисперсного сырья. Актуальность темы настоящей диссертационной работы подтверждается соответствием основных разделов исследования стратегии развития химического и нефтехимического комплекса до 2024 года и на период до 2035 года подготовленной с учетом национальных целей и стратегических задач, определенных указами Президента Российской Федерации от 7 мая 2018г. № 204 «О национальных целях и стратегических задачах развития Российской Федерации на период

до 2024 года» и от 21 июля 2020г. № 474 «О национальных целях развития Российской Федерации на период до 2030 года».

Цель работы заключается в оценке степени завершенности сложного совмещенного тепломассообменно-химический процесса (СТМХП) на основе математического и компьютерного моделирования, учитывающего влияние взаимозависимых теплофизикохимических свойств полидисперсного сырья и анализе результатов, полученных в вычислительных экспериментах на компьютерной модели с использованием разработанного комплекса компьютерных программ.

Для достижения указанной цели поставлены и решены следующие взаимосвязанные научно-технические задачи:

1. Разработка математической модели СТМХП для количественного описания влияния скорости нагрева образцов полидисперсного сырья на кинетику термического разложения реагирующих компонентов, для диапазонов температур аппаратов термической обработки на примере обжиговых и агломерационных машин с учетом макрокинетики реакции термической декарбонизации.

2. Разработка математической модели влияния внутреннего теплообмена в реагирующем образце на макрокинетику термически активируемых химических реакций и влияния неизотермичности образцов на точность термоаналитических исследований, проводимых с использованием методов неизотермической кинетики с различными скоростями нагрева на примере реакций декарбонизации образцов фосфоритных руд.

3. Разработка метода для численного расчёта теплофизических свойств непрореагировавшего и прореагировавшего образцов и теплофизических свойств газа-теплоносителя, с учётом влияния термических условий на примере обжига рудного фосфатного сырья, расхода и температуры греющего газа-теплоносителя.

4. Разработка математической модели распределения температур газа-теплоносителя и частиц полидисперсного сырья по высоте слоя засыпки

в произвольный момент времени, на примере плотного слоя рудного материала, степени превращения в элементарных зёрнах и плотной многослойной массе засыпки.

5. Разработка программного комплекса на основе предложенных математических моделей и численного метода.

6. Проведение серии вычислительных экспериментов с использованием разработанной компьютерной модели, направленных на выявление зависимости между скоростью нагрева образцов и эволюцией полей концентрации реагирующих компонентов, скоростей превращения и градиентов температуры для определения временной и температурно-концентрационной области интенсивного протекания СТМХП, характеризующей степень его завершенности.

Объект исследования – СТМХП термической обработки полидисперсного сырья, учитывающий совокупность взаимозависимых термически активируемых химических гетерогенных реакций, изменение химического и структурного состава, температурно-концентрационную зависимость ТФС при нагревании. Примером объекта исследования выступает рудное фосфатное сырьё.

Предмет исследования – влияние теплофизических и химических свойств полидисперсного сырья и их зависимость от температуры, степени превращения эндотермической реакции, концентрации непрореагировавшей и прореагировавшей компоненты, скорости нагрева, концентрации на СТМХП термической обработки полидисперсного сырья.

Соответствие паспорту специальности. В диссертационной работе решены научные задачи, соответствующие следующим пунктам области исследований специальности 1.2.2. Математическое моделирование, численные методы и комплексы программ: п.4. Разработка новых математических методов и алгоритмов интерпретации натурального эксперимента на основе его математической модели; п.5. Разработка новых математических методов и алгоритмов валидации математических моделей объектов на основе данных

натурного эксперимента или на основе анализа математических моделей; п.б. Разработка систем компьютерного и имитационного моделирования, алгоритмов и методов имитационного моделирования на основе анализа математических моделей.

Научная новизна диссертационной работы.

1. Разработана математическая модель СТМХП, *отличающаяся* учетом влияния скорости нагрева образцов полидисперсного сырья, *позволяющая* получить количественное описание кинетики термического разложения реагирующих компонентов в диапазонах температур функционирования аппаратов термической обработки.

2. Разработана математическая модель влияния внутреннего теплообмена в реагирующем образце, *отличающаяся* учетом макрокинетики термически активируемых химических реакций и влияния неизотермичности образцов на точность термоаналитических исследований, проводимых с использованием методов неизотермической кинетики с различными скоростями нагрева полифракционного сырья, *позволяющая* оценить термодинамическую составляющую завершенности СТМХП.

3. Разработан численный метод расчёта теплофизических свойств непрореагировавшего и прореагировавшего образцов и теплофизических свойств газа-теплоносителя, с учётом влияния термических условий на примере обжига рудного фосфатного сырья, расхода и температуры греющего газа-теплоносителя.

4. Разработана математическая модель, *отличающаяся* учётом температур газа теплоносителя и частиц полидисперсного сырья по высоте слоя засыпки в произвольный момент времени и степени превращения в элементарных зёрнах и плотной многослойной массе засыпки, *позволяющая* выявить зависимости между скоростью нагрева образцов и эволюцией полей концентрации реагирующих компонентов, скоростей превращения и градиентов температуры для определения временной и температурно-

концентрационной области интенсивного протекания СТМХП, характеризующей степень его завершенности.

5. Предложена архитектура оригинального программного комплекса, отличающаяся включением модулей и требуемых функциональных связей, что *позволяет* реализовать предложенные модели, методы и алгоритмы, осуществлять вычислительные эксперименты.

Теоретическая и практическая значимость работы. Разработаны математические модели и комплекс компьютерных программ для расчета и валидации с натурными экспериментами для сложного СТМХП термической подготовки полифракционного сырья на примере рудных фосфоритов. Построены математические модели определения ТФС рудных фосфатных материалов. Проведены вычислительные эксперименты по исследованию температурных зависимостей теплоёмкости и теплопроводности фосфоритов решением инверсной задачи теплопроводности, а также предложен алгоритм обработки данных ТФС фосфоритов. Разработана информационная система паспортизации теплофизических и химико-технологических свойств фосфоритов для повышения эффективности СТМХП при высокотемпературном обжиге.

Методология и методы исследования. При решении поставленных задач использованы методы математического моделирования процессов теплообмена в динамической плотной полидисперсной многослойной массе на примере рудного фосфатного материала с перекрестной подачей газа-теплоносителя, методы конечно-разностного моделирования задачи теплопроводности, осложненной эндотермическими реакциями декарбонизации. Компьютерный анализ данных, методы математического и компьютерного моделирования влияния на СТМХП комплекса ТФС фосфоритов, математические методы обработки экспериментальных данных, метод наименьших квадратов, натурный эксперимент.

Положения, выносимые на защиту.

1. Результаты математического моделирования протекания СТМХП термической подготовки полидисперсного сырья с учетом влияния скорости нагрева образцов на примере композиционного фосфатного материала с реагирующими карбонатными включениями, учитывающего термические деформации фосфатного сырья, позволяющего получить количественное описание кинетики термического разложения реагирующих компонентов в диапазонах температур функционирования аппаратов термической обработки.

2. Модель температурно-концентрационной и температурно-временной зависимости теплоёмкости рудных фосфоритов от тепловых условий протекания реакции декарбонизации в образцах, при структурных модификациях, в результате изменения химического состава образцов и их валидация.

3. Математическая модель описания ТФС фосфоросодержащих руд методом решения инверсной задачи теплопроводности (ИЗТ). Решение ИЗТ осуществлялось с использованием системы уравнений теплопроводности и кинетического уравнения гетерогенной реакции температурной декарбонизации.

4. Математическая модель, учитывающая температуру газа теплоносителя и частиц полидисперсного сырья по высоте засыпки в произвольный момент времени и степень превращения в элементарных зёрнах и плотной многослойной массе засыпки, позволяющая выявить зависимости между скоростью нагрева образцов и эволюцией полей концентрации реагирующих компонентов, скоростей превращения и градиентов температуры для определения временной и температурно-концентрационной области интенсивного протекания СТМХП, характеризующей степень его завершенности.

5. Алгоритм расчета ТФС по химическому составу фосфоритов, базирующийся на комбинированной модели теплопроводности, учитывающей эндотермическую реакцию термической декарбонизации и коэффициент теплопроводности материала, где удельная теплоемкость рассчитывается по аддитивной модели.

6. Паспорт свойств, позволяющий хранить в электронном виде экспериментальные температурные зависимости коэффициента теплопроводности материала при первом его нагреве и в отожженном состоянии, удельной истинной теплоемкости при первом и втором нагреве, эффективной теплоемкости при первом нагреве, относительного линейного расширения, плотности материала при нагреве. Информационная система, позволяющая осуществлять ввод и хранение данных о химическом составе и теплофизических и технологических свойствах образцов в цифровом виде, производить их поиск и обработку.

Степень достоверности результатов подтверждается многочисленными вычислительными и натурными экспериментами. Представлен анализ предложенной математической модели СТМХП термической подготовки полидисперсного сырья, на примере фосфатных рудных материалов. С использованием разработанной компьютерной модели СТМХП проведена серия вычислительных экспериментов, направленных на выявление зависимости эффективности СТМХП от условий нагрева исходного сырья и степени превращения реагирующих компонентов.

Связь работы с государственными программами научных исследований. В части моделирования СТМХП исследования выполнялись в соответствии с государственным заданием: «Математические модели, методы и информационные технологии обработки мультимодальной информации, её анализа и интеллектуального управления электроэнергетическими, электро-механическими и теплофизическими процессами», проект № FSWF-2023-0012. В части моделирования комплекса ТФС фосфатного рудного сырья при высокотемпературном обжиге исследования проводились при поддержке гранта РНФ научного проекта № 22–11-00335.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались на следующих научно-технических конференциях: «Восьмая Российская национальная конференция по теплообмену» (Москва, 2022); «Тенденции развития логистики и управления цепями поставок. III Между-

народная научно-практическая конференция» (Курск, 2022); «Приоритетные направления развития науки и технологий, XXXI Международная научно-практическая конференция», (Тула, 2022); «Энергетика, информатика, инновации - 2022, XII Международная научно-техническая конференция» (Смоленск, 2022), «Международная научная конференция Математические Методы в Технике и Технологиях ММТТ» (Ярославль, 2022; Нижний Новгород, 2023), «Международная молодежная научная конференция Тинчуринские чтения – 2023 «Энергетика и цифровая трансформация» (Казань, 2023), IV Международная научно-практическая конференция «Тенденции развития логистики и управления цепями поставок» (Казань, 2023), II Всероссийская научно-практическая конференция «Актуальные тренды цифровой трансформации промышленных предприятий» (Казань, 2023).

Результаты исследования используются в проектно-конструкторской деятельности предприятий: ООО «РусЭнергоПроект» и ООО «НИИМАШ», а также в научно-исследовательских разработках и учебном процессе филиала ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский университет «МЭИ» в г. Смоленске.

Личный вклад автора. Автор принимал непосредственное участие в построении математических моделей теплового воздействия на полифракционное дисперсное рудное сырье, математическом описании термически активируемых СТМХП, анализе экспериментальных исследований процессов термической обработки дисперсного сырья, автор проводил систематизацию, интерпретацию и оценку полученных результатов, формировал выводы, готовил материалы для публикаций и представления результатов исследований на российских и международных научных мероприятиях.

Публикации. По теме диссертационного исследования опубликовано 35 научных трудов, из них 6 публикаций в журналах из перечня рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК Минобрнауки России; 15 публикаций в журналах, входящих в международные реферативные базы данных

и системы цитирования, 1 патент на изобретение, 2 свидетельства о государственной регистрации программы для ЭВМ.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырёх глав, заключения, списка литературы из 129 наименований. Общий объем составляет 205 страниц печатного текста, основной текст диссертации – 184 страницы, включая 9 таблиц и 50 рисунков.

1 СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПО МОДЕЛИРОВАНИЮ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ И ХИМИКО- ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДИСПЕРСНОГО СЫРЬЯ

1.1 Аналитический обзор современных научных исследований по моделированию сложных тепломассообменно-химических процессов

В современной России на потребление тепловой энергии в промышленности расходуется 75% используемых топливно-энергетических ресурсов (ТЭР).

Горнодобывающая, химическая, металлургическая промышленность, а также другие энергоемкие отрасли промышленности являются основными потребителями различных видов топливно-энергетических ресурсов. Вместе с тем, отличительной чертой этих отраслей является наличие в их структуре сопровождающихся поглощением значительного количества тепловой энергии тепловых процессов. Эффективность использования энергии в технологических превращениях определяется возможностью управления внутренними физико-химическими превращениями, происходящими в рудном сырье при его термической обработке. Поиск оптимальных условий для протекания таких процессов представляет собой сложную и дорогостоящую задачу из-за множества факторов, влияющих на конечный результат. Поэтому в настоящее время оптимальным способом изучения процессов, происходящих при обработке рудного сырья, является не экспериментальное изучение, а компьютерное и математическое моделирование, учитывающее все составляющие СТМХП и позволяющее анализировать и прогнозировать поведение исходного рудного материала при термической переработке.

В настоящее время такой подход, применяющий методы компьютерного и математического моделирования, для описания реально протекающих процессов, достаточно широко представлен в современных научных изысканиях. Например, диссертационная работа С. С. Фецова (2023 г.) [88], выполненная в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ин-

ституте автоматики и процессов управления Дальневосточного отделения Российской академии наук, посвящена моделированию устройств на основе гранулированных материалов с учетом фазовых переходов, в ней предложена математическая модель, описывающая гидродинамические и теплофизические процессы в пористых и гранулированных средах при наличии фазовых переходов в конденсированном компоненте, предложен конечно-разностный численный метод и разработан программный комплекс для моделирования одномерных, двумерных плоскопараллельных и двумерных осесимметричных течений газа через гранулированные материалы с фазовыми переходами (МФП) с изотермическим фазовым переходом. была проведена разработка математической модели, описывающей гидродинамические и теплофизические процессы в гранулированных МФП при различных типах теплоносителя и свойствах теплоаккумулирующего материала, были разработаны численные методы и комплекс программ для исследования течений жидких и газовых теплоносителей в накопителях энергии произвольной конфигурации на основе гранулированных МФП, проведена верификация разработанных алгоритмов путём сравнения результатов расчётов с известными экспериментальными данными, проведен анализ влияния параметров процесса – конфигурации объекта, интенсивности боковых теплопотерь, сжимаемости теплоносителя – на процессы в накопителях энергии, основанных на гранулированных МФП, с применением разработанных моделей, методов и комплексов программ.

В работе В. К. Ткачева (2021г.) [86] было проведено аналитическое исследование точных и приближенных двумерных стационарных задач теплопроводности, построены математические и компьютерные модели, включающие внутренние источники теплоты, которые основываются на определении граничных дополнительных условий и искомым дополнительных функций. Автором рассмотрены приближенное аналитическое получение математических и компьютерных моделей, проведен анализ задач теплопроводности в твердых телах и теплообменных задач в жидкостях с физическими свой-

ствами среды, в которой свойства среды различны по координатам. Исследованы математические модели теплообмена и гидродинамики, основывающиеся на законах Фурье и Ньютона, с учетом градиентов ускорения движущих сил и скоростей. Кроме того, при построении математических моделей были учтены следствия вышеназванных законов, математически исследованы тепловые потоки и касательные напряжения, построены математические модели динамического турбулентного, ламинарного и теплового пограничных слоев, представлены решения методом численного анализа на основе динамического и теплового возмущений, дополнительных граничных условий и определении фронта.

В работе Лесниковой Ю. И. (2022г.) [45], выполненной в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», были исследованы задачи, связанные с моделированием процессов теплообмена в твердых средах и валидацией результатов моделирования, изготовлены силовые стержни и проведены промежуточные испытания волокна типа Panda в условиях технологической пробы с учетом особенностей технологического процесса, была построена математическая модель поведения заготовки силового стержня с учетом неоднородного легирования и температурных остаточных напряжений для анализа условий разрушения на различных этапах производства, разработана методика выбора и определен критерий прочности заготовки силового стержня на основе анализа количественных значений критериальных характеристик, полученных в рамках серии численных и натуральных экспериментов на разрушение, построена математическая модель волокна Panda с учетом термомеханики полимерных материалов защитно-упрочняющего покрытия для описания эволюции технологических напряжений в условиях термосилового воздействия.

В работе Бородкина С.В. (2022г.) [23], выполненной на базе ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет», были исследованы задачи теплопереноса, которые являются базовыми составляющими

для корректного построения математических и компьютерных моделей различных физических процессов в различных сферах производства, например в металлургии, авиации, машиностроении, энергетике, химической, атомной промышленности и многих других. Кроме того, важную роль задачи переноса играют также и в естественно-научных отраслях. Научным сообществом было исследовано и разработано множество алгоритмов для численной реализации моделей теплопереноса, востребованных в различных отраслях науки и промышленности. Автором была проанализирована проблема построения математических и компьютерных моделей теплопереноса, включающие модели теплообмена в условиях обледененной поверхности обмена и неоднородного распределения свойств носителей. Были разработаны алгоритмы решения конечно-разностным методом широкого круга задач обменного теплопереноса с учетом обледененной обменной поверхности, учитывающих неоднородное распределение свойств носителей. Было предложено решение задачи Стефана и математически смоделированы кинетические коэффициенты обмена методом конечных элементов.

В диссертационной работе И. Л. Никулина (2023г.) [62], выполненной на базе Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», были поставлены и решены следующие задачи: разработка математической модели состояния тонкой плёнки на поверхности расплавленного металла, помещённого в переменное магнитное поле. Модель должна учитывать геометрические, электрические, тепловые условия реальной технологии индукционной плавки жаропрочных никелевых сплавов и свойства материалов, моделирование поведения расплавленного металла в переменном магнитном поле (ПМП), воздействия на расплав различных параметров этого поля и взаимодействия движения металла в ПМП и напряжённого состояния оксидной плёнки, разработка на основе моделирования технологических решений, позволяющих очищать поверхность расплава от плёнки в процессе индукционной плавки, создание на основе разра-

ботанной модели методики прогнозирования стабильности плёнки на поверхности расплава.

В диссертационной работе М. В. Полякова (2022 г.) [80] были решены следующие задачи по моделированию: разработка методов математического и компьютерного моделирования совместной динамики в биотканях электромагнитного СВЧ поля и тепловых процессов, протекающих в средах реалистичных моделей биологических тканей молочной железы. Данное исследование ставит задачу разработки алгоритма валидации результатов имитационного моделирования, проводимого для построения набора моделей пространственных распределений построения поверхностной и яркостной температур, которые коррелировали бы с данными реально проведенных натуральных экспериментов. Важной задачей стоит разработка метода для формирования набора комбинированных данных, собранного из двух числовых выборок, которые независимо друг от друга формируются: одна на основе данных, полученных с помощью натурального эксперимента, вторая - при помощи численного решения задач математического имитационного моделирования радиационных и тепловых процессов протекающих в моделях биологических тканей. Таким образом, в современных исследованиях актуальными являются валидация и сопоставление результатов математического и компьютерного моделирования процессов, протекающих в различных средах, с данными натуральных экспериментов, позволяющих определить степень достоверности полученных в результате проведенного моделирования результатов.

1.2 Технологические особенности термической подготовки дисперсного рудного сырья при температурном воздействии

Энергоемкий процесс получения фосфора состоит из нескольких стадий, которые можно условно разделить на стадии непосредственно сублимации и предварительной подготовки сырья. Для выбора оптимальных режимов работы оборудования необходимо учитывать не только гранулометрический

состав поступающего на переработку сырья, но и множество других факторов, таких как, например, влажность, количество и структура реагирующих включений. Крупные фракции необходимо подвергать предварительному грохочению, мелкие и пылевые необходимо либо спекать в агломерат, либо окомковывать для получения окатышей. Технологические линии, предназначенные для работы с рудной мелочью, позволяют повысить использование сырья на 20%. Таким образом, производство получает возможность работать практически безотходно, полностью используя поступившее рудное сырье, не имея затрат на перевозку и складирование не используемых пылевых и мелких фракций руды.

Предварительная термическая обработка сырья позволяет эффективно расходовать дорогую электрическую энергию в электрорудных печах, позволяя использовать для части подготовительных процедур менее дорогую энергию непосредственного нагрева от сгорания газового топлива [43]. Технологические требования для сырья, загружаемого в электротермическую печь, предъявляются достаточно строгие. Оно должно иметь однородный гранулометрический состав, не содержать органических вредных примесей, не должно содержать химически связанной и гигроскопической влаги, карбонатов и других примесей, ухудшающих показатели энергоэффективности работы оборудования и качество готовой продукции. Допустимые показатели влажности для дисперсных рудных материалов, составляют не более 1%, нормами технических условий определяются физические и механические показатели кусковых рудных материалов. Процесс обжига подготовленного гранулированного и кускового рудного фосфатного сырья происходит в несколько этапов, включающих прохождение сырья через зоны сушки, обжига, при температурах 850-1100°C, и последующей выдержки. Далее материал попадает в зону охлаждения, где температура воздуха, просасываемого через его структуру, составляет 50-70°C. Для получения удобных для транспортировки и дальнейшей плавки фракций 5-50 миллиметров, подготовленный и охлажденный агломерат рассеивается в вибрационном грохоте, откуда материал с

искомыми размерами попадает на технологические линии дальнейшего приготовления шихты, а образовавшиеся мелкие и пылевые фракции снова подвергаются процедурам окомкования или агломерации, возвращаясь на начальный этап описанного процесса.

Следует отметить, что особенности функционирования режимов обжига окомкованных фосфоритных руд были достаточно разносторонне, результаты исследований изложены в различных литературных источниках [56]. Однако, исследование теплофизических свойств фосфоритов и фосфоритовых окатышей не проводилось, соответственно, должного отражения не получили и тепловые задачи.

Для упрочнения окатышей и кусков, и получения подготовленных рудных материалов с высокими степенями декарбонизации, обеспечения энергоэффективных режимов функционирования оборудования термической подготовки, необходимо оптимизировать алгоритмы управления агломерационными и обжигowymi машинами наиболее полно учитывая теплофизические, химические и механические превращения в материалах, математически описывая протекающие в них процессы. [95]. Для целей управления особо необходимо знание ТФС сырья, чтобы формировать программу термического воздействия на фосфорит с целью обеспечения максимальной эффективности работы агрегатов. Для изучения свойств твердых материалов необходимо иметь достаточно подробную информацию о структуре материала, его составляющих и химическом составе. Для повышения качества термической обработки и выхода оборудования на энергоресурсосберегающий режим работы необходимо осуществить компьютерное моделирование выше-названных процессов, наиболее полно учитывающих все составляющие сложного СТМХП процесса декарбонизирующего обжига рудного фосфатного сырья.

1.3 Методика проведения натуральных экспериментов по исследованию теплофизических свойств фосфоритового агломерата

В соответствии с существующей технологической схемой получения и переработки агломерированного фосфатного сырья, спечённый фосфорит охлаждается, измельчается и затем поступает в руднотермическую печь, где вновь подвергается нагреву в верхней зоне. Очевидно, что проведение технологических расчетов аппаратов спекания и охлаждения, а также анализ процессов теплообмена в верхней зоне фосфорной руднотермической печи невозможны без наличия достоверных данных по теплофизическим свойствам агломератов. Однако, несмотря на очевидную необходимость, в литературе скудно представлены данные по теплопроводности и температуропроводности агломератов. С другой стороны, поскольку процесс спекания позволяет активно воздействовать на свойства получаемого агломерата путём подбора состава и крупности шихтовых материалов, режимом спекания и т.п. существует возможность фиксирования у полупродукта не только удовлетворительных прочностных свойств, но и наиболее приемлемых для последующей переработки теплофизических свойств [95].

Была разработана методика проведения теплофизических исследований на стадиях формирования состава шихты и режимов обжига, а также контроля качества полупродукта – аглоспёка фосфоритового рудного сырья, полученного в промышленных условиях.

Для определения коэффициентов теплопроводности и температуропроводности агломератов фосфоросодержащего рудного сырья использовался метод регулярного режима 3-го рода. Этот метод позволяет получить комплекс теплофизических свойств за один эксперимент при монотонном нагреве образца и обеспечивает достаточную для практических целей точность результатов. Это последнее обстоятельство особенно важно при исследовании природных рудных пород, характеризующихся существенными неоднородностями структуры и состава, когда невозможно обеспечить абсолютную

идентичность образцов. Кроме того, при использовании схемы компенсации иррегулярности получение информативных сигналов - амплитуд гармонических колебаний или фазовых сдвигов температуры в различных точках образца - не связано с условиями нагрева [112].

Это качество метода особенно важно при исследовании свойств реагирующих материалов и материалов с изменяющейся структурой, когда скорость нагрева влияет на интенсивность и температурный диапазон термически активируемых процессов.

Сущность метода состоит в изучении распространения температурных колебаний в исследуемом образце. Метод плоских температурных волн основан на решении задачи теплопроводности при гармоническом изменении теплового потока, создаваемого плоским нагревателем, помещённым в исследуемую среду [29]. Полученные в результате метода плоских температурных волн данные возможно в дальнейшем использовать для валидации построенных математических моделей СТМХП обжига фосфатного рудного сырья. При линейных граничных условиях закон затухания гармонических колебаний температуры в однородной среде имеет следующий вид:

$$\Theta(x) = \Theta_0 \exp\left(\sqrt{\frac{\pi}{aT}} x\right), \quad (1.3.1)$$

где: Θ_0 , $\Theta(x)$ - амплитуда колебаний температуры на нагревателе и на удалении x в исследуемом образце, a - коэффициент температуропроводности, T - период гармонических колебаний, $T = 2\pi/\omega$, ω - частота периодических колебаний теплового потока.

Исходя из (1.3.1) температуропроводность исследуемой среды может быть определена по амплитудам колебаний температуры в двух точках, расположенных на различном удалении от нагревателя: $a = \frac{\Delta x^2 \omega}{2 \ln^2(\Theta_1/\Theta_2)}$, где: Δx - расстояние между термодатчиками, Θ_1 , Θ_2 - амплитуда колебаний температуры в местах установки термопреобразователей.

Теплопроводность среды определяется из соотношения между гармонической составляющей удельного теплового потока q , создаваемого электрическим нагревателем и амплитудой гармонических колебаний температуры: $q/\Theta_0 = \sqrt{\lambda\rho c_p \omega}$.

Если пренебречь теплоёмкостью нагревателя, то выражение для определения теплопроводности примет вид:

$$\lambda = \frac{Q}{2F\Theta_0} \sqrt{\frac{a}{\omega}}, \quad (1.3.2)$$

где: F – площадь нагревателя.

Для создания гармонических колебаний мощности использовался ток промышленной частоты, промодулированный инфранизкочастотным сигналом. Эффективное значение тока задавалось по следующей зависимости: $I = I_0 + I \sin \omega t$, где I_0 - эффективное значение постоянной составляющей тока, I - амплитуда переменной составляющей тока.

Поскольку амплитуда температурных колебаний невелика, можно пренебречь температурной зависимостью сопротивления электрического нагревателя. Тогда при выполнении условия $I_0 \gg I$ амплитудное значение теплового потока может быть получено из выражения $Q = 2I_0IR$, где R – сопротивление нагревателя при средней за период колебания температуре.

Окончательный вид выражения (1.3.2) для расчёта коэффициента теплопроводности следующий: $\lambda = \frac{I_0IR}{2F\Theta_0} \sqrt{\frac{a}{\omega}}$.

Относительная ошибка, обусловленная пренебрежением теплоёмкостью нагревателя, не будет превышать заданного значения, если выполняется условие: $\frac{c_n}{F} = 2\Delta\lambda\sqrt{\frac{2}{a\omega}}$, где c_n – полная теплоёмкость нагревателя.

Анализ структуры фосфатных агломератов показывает, что характерный размер элементарной ячейки материала варьируется в пределах 0.5÷1.5мм.

Очевидно, для того, чтобы образец мог рассматриваться как однородная среда, расстояние между термодатчиками должно существенно превышать характерный размер элементарной ячейки. Однако это расстояние не должно быть велико, так как увеличение размеров образца существенно ухудшает динамические возможности метода и способствует повышению дисперсии случайных погрешностей [49]. В настоящем эксперименте расстояние между термодатчиками выбиралось в пределах $7 \div 10$ мм.

Были определены теплофизические свойства (теплопроводность и теплоёмкость) восьми образцов фосфоритовых агломератов, различающихся по химическому составу и порозности ($\bullet, \circ, \blacktriangle, \triangle, \blacksquare, \square, \blacklozenge, \lozenge$ - образцы 1 \div 8 соответственно). На рисунке 1.3.1 приведены результаты экспериментального определения температурной зависимости коэффициента теплопроводности исследуемых образцов. Результаты исследований показывают, что абсолютные значения коэффициента теплопроводности агломератов сравнительно невелики.

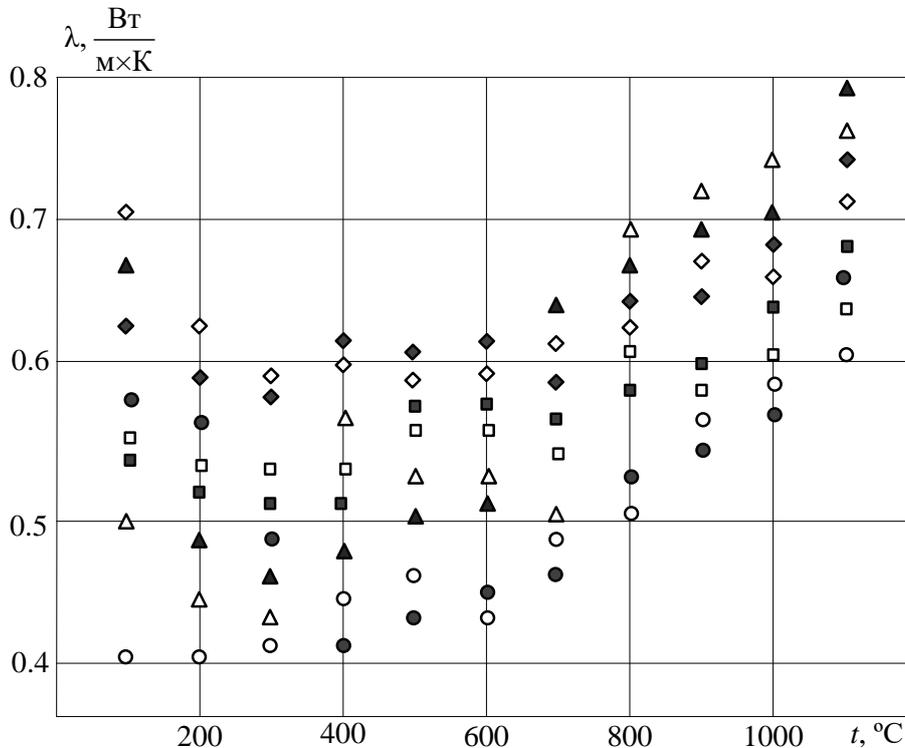


Рисунок 1.3.1 – Температурная зависимость коэффициента теплопроводности агломерата фосфоритового рудного сырья, образцы 1 \div 8 (рассчитано автором)

Теплопроводность агломератов в среднем в 5÷6 раз ниже, чем теплопроводность исходных материалов. Это, по-видимому обусловлено, в основном, двумя факторами: снижением теплопроводности зёрен в результате их дегидратации и декарбонизации в процессе нагрева, а также, как следствие, образования в процессе спекания высокопористой структуры [94].

Значительное влияние пористости агломератов на коэффициент теплопроводности подтверждается результатами исследований.

Температурные зависимости объёмной теплоёмкости агломератов фосфоросодержащего рудного сырья приведены на рисунке 1.3.2.

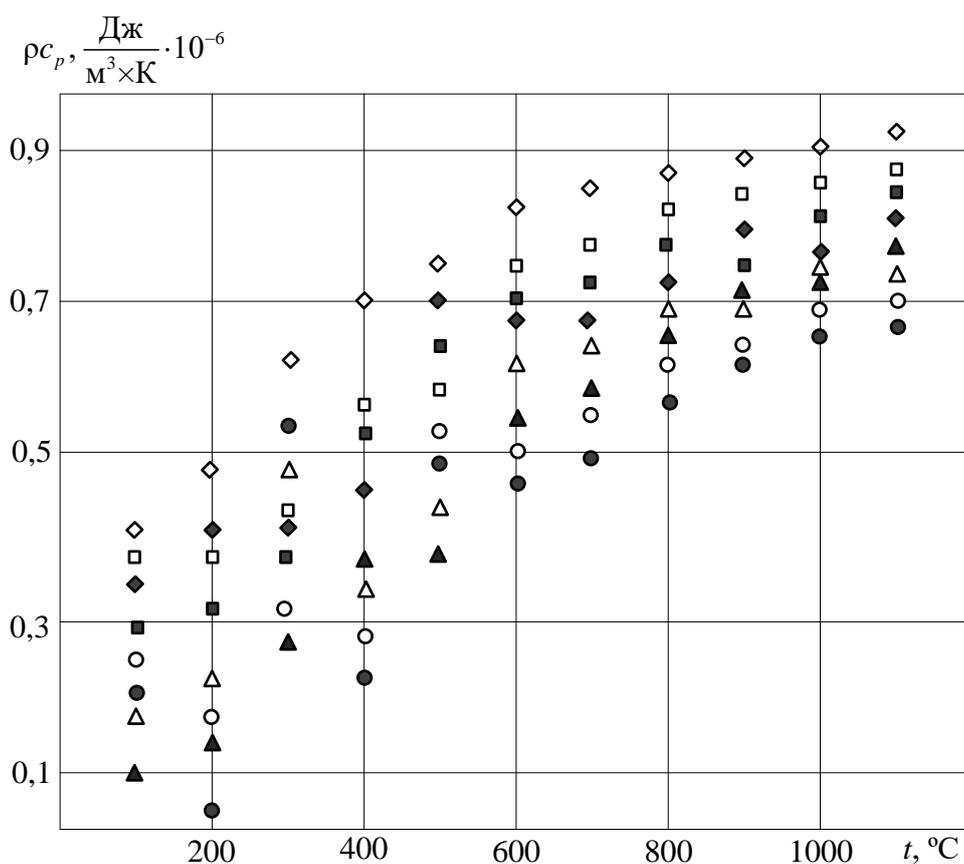


Рисунок 1.3.2 – Температурная зависимость объёмной теплоёмкости агломерата фосфоритового рудного сырья, образцы 1÷8 (рассчитано автором)

Результаты исследований показывают, что абсолютные значения объёмной теплоёмкости определяются в основном соотношением массовых долей компонентов, представляющих группы P_2O_5 , SiO_2 и карбонатов, а также зависят от кажущейся плотности агломератов.

На рисунке 1.3.3 приведены зависимости коэффициентов теплопроводности от плотности исследуемых образцов для двух температурных сечений 600°С и 1000°С.

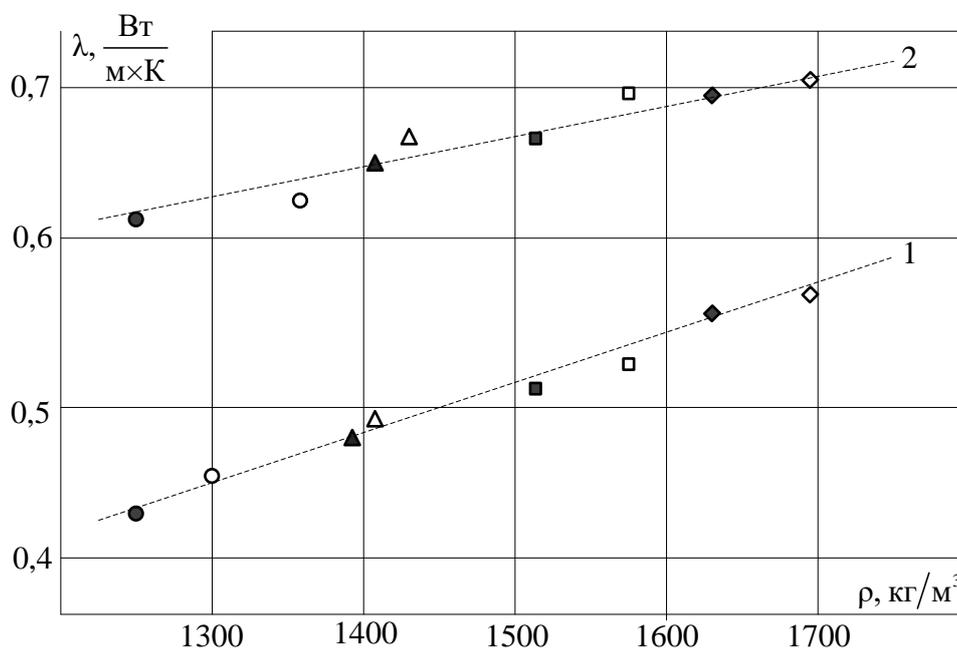


Рисунок 1.3.3 – Зависимость коэффициента теплопроводности агломерата фосфоритового рудного сырья, образцы 1÷8, для двух температурных сечений 1 - 600°С и 2 - 1000°С (рассчитано автором)

Результаты проведенных исследований позволяют сделать следующие основные научно обоснованные выводы:

1. Теплопроводность агломератов из фосфоритовой рудной мелочи значительно ниже, чем теплопроводность входящих в них компонентов.
2. Абсолютные значения коэффициентов теплопроводности агломератов определяются в основном: порозностью материалов и в значительно меньшей степени зависят от химического состава, причём различия в коэффициентах теплопроводности снижаются по мере повышения температуры.
3. Объёмная теплоёмкость агломератов из фосфоритовой рудной мелочи определяется их порозностью и минеральным составом.

1.4 Методы экспериментального исследования теплофизических свойств твердых композиционных материалов

Результаты исследований широкого класса твердых композиционных материалов, приведенные в работах, свидетельствуют об определяющем влиянии таких факторов, как концентрация и свойства компонентов, структура, порозность и трещиноватость, а также состояние газовой фазы в пустотах на их теплопроводность [75]. Также выявлена зависимость теплопроводности горных пород от структуры, концентрации порообразующих минералов и степени их кристаллизации.

Для классификации методов измерения ТФС в качестве определяющего признака обычно используют вид теплового воздействия и в рамках каждого конкретного случая выделяют формы образца и стадии теплового процесса, т.е. тепловые режимы опыта. Такая классификация носит достаточно условный характер.

Методы температурного воздействия можно подразделить на импульсные, изотермические, воздействия постоянной мощности, гармонические и комбинированные. Предлагается ступенчатое воздействие.

Для проведения исследований по определению ТФС композиционных материалов используются методы стационарной и нестационарной теплопроводности, а также методы определения теплофизических свойств решением инверсной задачи теплопроводности при помощи численных методов.

Стационарные методы исследования коэффициентов теплопроводности имеют следующие разновидности: метод пластины, метод трубы и цилиндра, метод сферы и эллипсоида [129]. Кроме того, различают абсолютные и относительные стационарные методы. Наиболее распространенным является метод пластины (или двух пластин). Определены температурные зависимости стекол, полимеров, плавленого кварца, выполненные с большой тщательностью. Для плохих проводников тепла получил распространение стационарный метод горячей плиты.

Очевидно, что методы стационарной теплопроводности не позволяют проводить исследования в реагирующем материале, где процесс нагрева сопровождается интенсивным тепловым эффектом и поэтому имеет существенно нестационарный характер [36].

К недостаткам стационарных методов можно отнести возможность определения только коэффициента теплопроводности материала.

Из-за данных недостатков методы стационарного теплового режима непригодны для проведения комплексного определения теплофизических свойств при массовых исследованиях большого класса композиционных материалов, когда необходимо изучить теплофизические свойства в широком диапазоне изменения температуры и состава многокомпонентной системы.

Методы нестационарной теплопроводности, позволяющие исследовать теплофизические свойства материалов в процессе деструкции, в зонах фазовых или химических превращений и получать комплекс свойств из одного опыта, широко используются в настоящее время для исследования самых разнообразных материалов [66].

Определение теплофизических свойств нестационарными методами возможно разделить на квазистационарные методы, методы регулярного режима и методы начальной стадии развития теплового процесса, включающие, например, зондовые методы неограниченного эталона.

Зависимость формул и результатов экспериментов от начальных условий является одной из особенностей методов начальной стадии развития теплового процесса. Наиболее широкое распространение получили зондовые методы, например, метод зонда с мгновенным импульсом, остывающего зонда, изотермического зонда.

При фиксированных температурах, или в небольших интервалах температур, возможно использовать методы регулярного режима, для которых требуется выполнение условий постоянства температуры среды.

Для проведения же исследований в широких интервалах температур наиболее перспективными являются методы регулярного режима второго ро-

да, или квазистационарные методы монотонного разогрева. Они являются, переходными между методами начальной стадии развития теплового процесса и стационарными методами [53].

Можно выделить следующие разновидности методов квазистационарного режима:

- 1) нагрев тела осуществляется постоянным тепловым потоком;
- 2) температура окружающей среды изменяется с постоянной скоростью;
- 3) температура поверхности образца изменяется с постоянной скоростью;
- 4) температура среды изменяется по закону простого гармонического колебания.

Одним из главных достоинств квазистационарных методов монотонного разогрева является возможность изучить динамику изменения теплофизических свойств исследуемого вещества на одном образце в любом интервале температур в процессе проведения одного опыта.

Часто используется метод, основанный на изменении температуры среды по закону простого гармонического колебания, в котором для определения коэффициента температуропроводности, на поверхности тела простой формы, создается гармоническое изменение температуры. Спустя определенный период времени, с тем же периодом, с которым изменяется температура среды, в каждой точке образца будут происходить гармонические колебания [53]. Амплитуда и фаза этих колебаний будут зависеть только от координат и амплитуды колебаний температуры среды, условий теплообмена и коэффициента температуропроводности исследуемого вещества.

Несмотря на некоторые преимущества метода температурных волн (хорошая точность, строгие математические формулы, наличие возможности самопроверки и т.д.), он обладает большой трудоемкостью.

В ряде источников [89, 56] обоснованы теоретические предпосылки для применения обобщенной теории регулярного теплового режима к изучению

теплофизических свойств промерзающих почв, горных пород и т. д. Доказано, что фазовые переходы порового связанного раствора в промерзающих тонкодисперсных почвах и горных породах происходят в определенном диапазоне температур. Следовательно, теплофизические свойства этих веществ становятся резко выраженными нелинейными функциями температуры.

Теория регулярного режима для таких сред оказывается неприменимой вследствие нелинейности дифференциального уравнения теплопроводности [22].

В квазистационарном методе определения коэффициентов теплопроводности полимеров в качестве образцов использовались диски толщиной 0,5 мм. Между двумя дисками из исследуемого материала располагался эталон теплоемкости (медная пластина толщиной 13-15 мм. Вся система находилась между двумя одинаковыми нагревателями, перепад температур на поверхностях дисков из исследуемого материала поддерживался постоянным.

Максимальная погрешность составляла 7,5%. С использованием этого метода исследовалась температурная зависимость коэффициента теплопроводности поливинилхлорида.

Зондовый вариант метода периодического нагрева применялся и для исследования теплопроводности твердых материалов [111]. Зондом в этом случае является напыленная на поверхность образца металлическая полоска. Рассматривался вариант определения комплекса свойств с помощью измерения амплитуды и фазы колебаний температуры плоского зонда, ширина которого сопоставима с глубиной проникновения температурной волны в образец. Например, зонд в виде проволоки помещается в образец и при различных функциях и формах теплового импульса измерялось тепловыделение, и температура зонда во времени и по этим данным определялись характеристики переноса. Известен метод, в котором измеряются не сами избыточные температуры, а скорости их изменения, что позволяет измерять характеристики переноса с большей точностью. Предложена схема оценки потерь тепла помимо образца при измерении ТФС, приведены расчетные формулы,

снижающие погрешность измерений. Нагреватель отделен от образца эталонным материалом, что защищает нагреватель от агрессивного материала.

В процессе исследований использовался эталон теплоемкости и пластина из испытуемого материала.

Условия опыта подбирались таким образом, чтобы обработка результатов производилась по формулам квазистационарного режима, особенностью метода являлся произвольный монотонный разогрев исследуемого материала.

С использованием метода скоростных измерений были проведены исследования теплофизических свойств плавленого кварца, оконного стекла, эбонита, слюды в температурном диапазоне 293 - 673 К.

Определенные ограничения на минимальный размер исследуемых образцов накладывают структурные особенности исследуемых материалов. Для некоторых фосфоритов размеры зерен породообразующих минералов достигают 0,5 мм. Очевидно, что размер образцов должен выбираться из условий сохранения исходной структуры материала и возможности рассмотрения его как квазиоднородного тела.

Неоднородность исследуемых фосфоритных руд не позволяет обеспечить полную идентичность образцов [52]. Это обстоятельство определяет целесообразность проведения совместных исследований комплекса теплофизических свойств и кинетики протекающих реакций в условиях по возможности приближенных к реальным, т.е. нестационарными методами.

В ряде случаев использование методов решения обратной задачи теплопроводности позволяет эффективно определять и идентифицировать комплекс свойств материалов.

Решение обратной задачи теплопроводности совместно с радиационным переносом позволяет одновременно определить теплофизические и оптические свойства. Аналогия совместного определения теплофизических свойств и кинетических характеристик.

Метод и подход к решению обратной задачи теплопроводности рассмотрен в работе М. J. Tigerschiold [124]. Показана применимость комбинированных интегральных преобразований для тел с конечными размерами.

Решение обратной задачи теплопроводности (ОЗТ) также применяется для определения ТФС рудных материалов. Используются аналитические и численные решения ОЗТ и консервативные разностные уравнения, полученные интегро-интерполяционным методом.

В реагирующих материалах наряду с ТФС необходимо измерять кинетику процессов для дальнейшего использования этих данных при расчете теплопроводности и теплоемкости в температурной зоне реагирования.

Огромное значение имеет хранение и обработка экспериментальной информации по ТФС. На сегодняшний день объемы информации весьма значительны. Необходимо унифицировать представление данных для формирования электронных справочников. В последнее время все больше работ посвящается этой проблеме, разработана база данных о материалах, применяемых в химической промышленности с возможностью оценки риска при использовании нескольких материалов в технологических процессах.

1.5 Теоретические разработки по моделированию теплофизических свойств композиционных материалов

Наиболее слабо изучены ТФС (плотность, теплопроводность, теплоемкость) реагирующих композиционных материалов, к которым относятся, в частности, коксующиеся теплозащитные покрытия, в том числе и стеклопластики, углеграфитовые материалы и углепластики, а также смесевые твердые топлива. Поскольку эти материалы состоят из каркаса и полимерного наполнителя(связки), их теплофизические свойства зависят не только от объемных долей и свойств компонентов, но и от структуры материала. Наполнитель при нагревании разлагается, поэтому на теплофизические свойства компози-

ционных материалов сильно влияют температура нагрева и степень разложения наполнителя.

Вид формулы для коэффициентов теплопроводности не реагирующих композиционных материалов в зависимости от их структуры определяется не только структурой материалов, но и их математической моделью, положенной в основу анализа процесса теплообмена [110]. В частности, для однотемпературной модели тепло- и массообмена в композиционном материале эффективный коэффициент теплопроводности пористого вещества с газом, не ослабляющим излучение в порах, определяется с учетом переноса тепла излучением.

Обычно полагается, что радиационная и молекулярная (кондуктивная) составляющие теплового потока аддитивны, т.е. полный поток тепла можно представить в виде суммы кондуктивной и лучистой составляющих. Очевидно, что это допущение в общем случае не справедливо. В частности, перенос энергии в рассеивающей среде описывается обычным кондуктивным коэффициентом теплопроводности и формулой Бугера. Согласно теории обобщенной теплопроводности для определения коэффициента теплопроводности многофазной среды в общем случае, коэффициент теплопроводности композиционного материала возможно вычислить используя формулу:

$$\lambda = f(\lambda_i, v_i), i=1, 2, \dots, N_f, \quad (1.5.1)$$

где λ_i – коэффициенты теплопроводности отдельных компонентов смеси, v_i – объемная доля i -го компонента, N_f – число фаз.

Структура композиционного материала определяет вид функции. Структурами первого типа называют структуры с замкнутыми включениями, структуры второго типа представляют из себя структуры с взаимопроникающими компонентами. Структура первого типа имеет разрывное расположение включений и непрерывность связующего компонента по всем направлениям. Такой тип структуры характерен, например, для расплавов полимеров, стекол, с газоздушными включениями, и другие материалы с дисперсным наполнением.

Структура второго типа характеризуется неразрывной протяженностью включений и непрерывностью связующего компонента по всем направлениям. Таким типом структуры обладают, например, теплозащитные материалы, водо-, газо-, и нефтеносные грунты, угле- и стеклопластики. Комбинацию структур первого и второго типа представляют смешанные структуры [67].

Легко видеть, что компоненты во взаимопроникающих средах взаимозаменяемы. В частности, для бинарного композиционного материала при $v_1 = v_2$:

$$\lambda = f(\lambda_1, \lambda_2) = f(\lambda_2, \lambda_1) \quad (1.5.2)$$

Как уже отмечалось, коэффициент теплопроводности гетерогенной среды зависит от ее структуры и направления теплового потока. В частности, если композиционный материал состоит из пластин, направление которых коллинеарно или перпендикулярно тепловому потоку, то коэффициенты теплопроводности определяются формулами:

$$\lambda = \sum_{i=1}^{N_f} \lambda_i v_i \quad ; \quad \lambda = \left(\sum_{i=1}^{N_f} \frac{v_i}{\lambda_i} \right) \quad (1.5.3)$$

представляющие собой обобщение формул. Ряд других полезных формул для композиционных материалов получен на основе теории проводимости и экспериментальных данных в монографии А. Misnar. В частности, для коэффициента теплопроводности бинарной среды с воздушными прослойками рекомендована формула, которая следует из первой формулы (1.5.1) при $N=2$, а для коэффициента теплопроводности бинарной среды с мелкими упорядоченными включениями воздуха, равномерно распределенными в материале, дается формула

$$\lambda = \lambda_1(1 - v_2)/(1 + v_2/2), \quad (1.5.4)$$

где λ_1 - коэффициент теплопроводности конденсированной среды, а v_2 - объемная доля воздушных пузырьков.

Если коэффициенты теплопроводности N - компонентной среды не очень сильно отличаются друг от друга, то можно использовать следующую формулу:

$$\lambda^{1/3} = \sum_{i=1}^{N_f} \lambda_i^{1/3} v_i ; \quad (1.5.5)$$

которая инвариантна относительно структуры среды.

Полезные формулы для коэффициента теплопроводности высокотемпературных теплоизоляционных волокнистых материалов и численные значения коэффициента теплопроводности в диапазоне температур от 20 до 1800°С приведены для ряда материалов, используемых в высокотемпературной теплоэнергетике (в том числе графитированного войлока и графитированной ткани) в специализированной справочной литературе.

В последнее время теория обобщенной проводимости многокомпонентных материалов получила дальнейшее развитие методика расчета проводимости многокомпонентных сред с учетом перестройки структуры с изолированными включениями в структуру со взаимнопроникающими средами при увеличении концентрации одного из компонентов [28]. При этом используется упрощенная математическая модель переноса энергии, согласно которой реагирующее тело моделируется бинарной средой, причем структура среды не учитывается, а коэффициент теплопроводности зависит только от температуры.

Возможные структуры для макроскопически однородных систем, состоящих из однородных частиц (компонентов), можно классифицировать путем разделения на несколько групп.

В матричных структурах изолированные включения (вкрапления) одного компонента хаотически или упорядоченно распределены в связующем (матрице) компоненте. Таким образом, лишь один из компонентов (связующий материал) является непрерывным [89, 27].

Во взаимнопроникающих структурах все компоненты характеризуются непрерывной протяженностью во всех направлениях. Ряд моделей представляют собой некоторые комбинации из предыдущих, учитывающих возможные промежуточные структуры при переходе от матричных структур во взаимнопроникающие и наоборот.

Отдельные структуры характеризуются как статистические смеси без четкого указания объемного строения материала, которые предлагается использовать для хаотических структур в широком интервале изменения объемных долей компонентов.

Представляется возможным разделить все гетерогенные системы на два типа, а именно: статистические смеси, в которых частицы распределены хаотически, не образуя никаких регулярных структур и матричные, в которых одна фаза образует связанную матрицу при любой объемной концентрации этой фазы, большей нуля [100]. Например, такая система, которую можно представить как имеющую включения в форме правильных кубов, центры которых образуют простую кубическую решетку, а ребра параллельны будет являться матричной.

Возможно выразить расчетное соотношение:

$$l_i^+ = l_i [1 - v_i^* / ((1 - l_i^* / l_i)^{-1} - (1 - v_i^*) / 3)], \quad (1.5.6)$$

где: l_i - теплопроводность i -го компонента непрерывной фазы -окружения с концентрацией v_i ; l_i^+ - теплопроводность двухкомпонентной системы с учетом принятой структуры l_i^* - теплопроводность второго диспергированного компонента с концентрацией $v_i^* = 1 - v_i$, применимо для случаев как малой, так и большой концентрации включений, а также справедливо для структуры с

Для композиционных хаотических систем сложно определить структуру, которая может зависеть от объемной концентрации компонентов [91]. Так, например, при увеличении объемной доли вкраплений происходит точечное контактирование включений с последующим смыканием отдельных изолированных объемов, при этом вся структура изменяется и приближается к структуре с взаимопроникающими компонентами. При появлении контактов между вкраплениями возможно построить модель, которая будет учитывать рост поперечного сечения площадей контакта включений при изменении концентраций вкраплений в объеме материала $0,1 < m_2 < 0,45$.

Анализ большого количества моделей позволяет сделать некоторые обобщения, полезные для выбора основных характеристик структуры, существенно влияющих на проводимость гетерогенных материалов. Если частицы являются изомерными (размеры частиц по координатным осям различаются менее чем в 2-3 раза), то форма частиц мало влияет на эффективную проводимость смеси. Однако при изменении объемных долей композитов в широких интервалах возможно переформирование типа структуры [10].

Область объемного содержания компонента может значительно изменяться при различных геометрических формах частиц. Для шарообразных частиц, максимальное значение концентрации, при которой нет контакта между частицами, может достигать 0,74, а для частиц кубической формы - 1,0.

Недостатком полуэмпирических методов является то, что модели составляются сугубо для каждого случая, когда экспериментально определяются величины искусственно введенных экспериментальных параметров.

Последние разработки по свойствам твердых материалов касаются синтеза структуры материалов для обеспечения необходимых свойств, них изложены методы расчета прочности, теплопроводности, термо- и электроупругости для композитов регулярной структуры, предлагаются модели термомеханического поведения композитов с учетом внутренних физико-химических превращений, таких как термодеструкция, абляция и др. при высоких температурах. Рассмотрены структурные методы расчета эффективных свойств аблирующих матриц, волокон, однонаправленных и тканевых композитов по свойствам составляющих их фаз [125].

Показано, что основной вклад в уменьшение теплопроводности в поликристаллах вносят процессы рассеяния фононов дефектами в приграничном слое зерен. Температурная зависимость теплового сопротивления образцов имеет характерный излом в области температур Дебая. Математическая модель теплопроводности иерархически организованной структуры построена на основе предположения о том, что теплопроводность на каждом уровне

может быть выражена через теплопроводность элементов структуры на подчиненном уровне. Кроме того, теплопроводность уровня зависит и от организации структуры. Рассмотрено влияния состава и свойств компонентов на теплопроводность и температурное расширение материалов с учетом анизотропии [26].

На скорость химического превращения влияют не только внешние условия протекания реакции, но и внутренние изменения структуры и состава композиционного материала, происходящие в результате протекания химических реакций. Таким образом, в разлагающихся композиционных материалах химические и теплофизические процессы оказываются тесно взаимосвязанными, поэтому для совместного определения кинетических и теплофизических характеристик необходим комплексный подход, учитывающий конкретную математическую модель тепло-массообмена и структуру рассматриваемых материалов. Он может быть использован для математического описания тепло-и массообмена в любых реагирующих материалах и является самым перспективным из всех способов определения коэффициентов переноса, рассмотренных выше [102].

Теплоемкость и плотность возможно использовать для определения температурных полей композиционных материалов. Если известны объемные доли, теплоемкости и плотность компонентов, то на основе принципа аддитивности возможно найти значения этих характеристик.

Таким образом, для определения коэффициента теплопроводности, так и плотности и теплоемкости композиционных материалов необходимо знать теплофизические свойства отдельных компонентов. Дополнительно можно отметить, что теплофизические свойства стеклянных и углеродных волокон, используемых для изготовления стеклопластиков приведены в справочниках, как и свойства полимерных материалов (связующего).

Все вышерассмотренные модели разработаны для прогнозирования теплофизических свойств (эффективной теплопроводности) гетерогенных систем в стационарном режиме [120].

В условиях нестационарного теплообмена, когда необходимо знать температуру на определенных границах, целесообразно воспользоваться эффективным коэффициентом температуропроводности.

Таким образом, по существующим стационарным моделям расчета эффективной теплопроводности, можно проверить правомерность введения эффективного коэффициента температуропроводности в условиях нестационарного теплообмена,

В целом, на основании рассмотренных работ, можно констатировать, что в настоящее время существует большое количество теоретических работ по расчету теплопроводности композиционных материалов на использовании принципа обобщенной проводимости. Однако все модели разрабатывались с учетом постоянства состава и структуры материала,

Применение существующих моделей теплопроводности к исследуемым материалам встречает определенные трудности, связанные с наличием в фосфоритах термически активируемых твердофазных процессов, приводящих к значительному изменению вещественного состава, его структуры, а, следовательно, и теплофизических свойств [57].

В связи с этим, возникает задача расширить возможности приведенных моделей для материалов с изменяющейся структурой в процессе нагрева в широком интервале соотношения компонент.

Для расчетов коэффициентов теплопроводности фосфоритов и фосфатно-кремнистых разностей необходимо экспериментально определить теплофизические свойства этих материалов и их порообразующих минералов.

2 МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ЭНДОТЕРМИЧЕСКОЙ ГЕТЕРОГЕННОЙ РЕАКЦИИ НА ПРИМЕРЕ ДИССОЦИАЦИИ КАРБОНАТОВ

2.1 Особенности моделирования термической деструкции карбонатов в окомкованных фосфоритах при высокотемпературном обжиге

Прогнозирование пригодности фосфоритового сырья для нужд термической обработки, выбор энергоресурсоэффективных технологических схем, режимов функционирования и адаптация к периодически изменяющимся свойствам фосфорсодержащего рудного сырья сталкиваются с отсутствием моделей расчёта процессов термической подготовки и переработки, достаточно полно учитывающих специфические особенности и свойства фосфоритового сырья [127]. Недостаточно обоснованы и разноречивы данные по кинетике термической деструкции карбонатов, без которых невозможно проведение количественных расчетов СТМХП в промышленных установках обжига и руднотермических печах. Фосфорсодержащие руды и породы имеют сложный и неоднородный полиминеральный состав. Породообразующие минералы при нагревании претерпевают физико-химические превращения, вступают во взаимные реакции, что приводит к изменениям состава и структуры материалов, проявлению тепловых эффектов и в конечном итоге сопровождается глубокими изменениями ТФС – теплоёмкости, температуропроводности и теплопроводности. Поскольку термически активируемый совмещенный тепломассообменно-химический процесс (СТМХП) определяется кинетическими закономерностями и зависит от условий нагрева, то и ТФС фосфорсодержащего рудного сырья приобретают сложный, температурно-временной или температурно-концентрационный характер зависимостей [47].

Особые трудности методического характера возникают и при изучении кинетики декарбонизационного обжига кускового и окомкованного фосфор-

содержащего сырья, так как результаты исследований отягощаются процессами теплообмена в образцах.

Слабая изученность кинетики деструкции карбонатов фосфорсодержащего рудного сырья, минимум данных о влиянии химического и минералогического состава, структуры материала скорости нагрева на процесс декарбонизационного обжига не позволяют использовать имеющиеся в литературе результаты термоаналитических исследований отдельных типов фосфоритового сырья и «чистых» карбонатных минералов для описания процесса декарбонизационного обжига фосфорсодержащего сырья [115]. Поэтому для установления общих закономерностей протекания СТМХП удаления карбонатов требуется экспериментальное изучение процессов термической декарбонизации с использованием образцов, которые сохраняли бы исходную структуру материала в диапазоне температур близких к имеющимся на практике. Например, в зоне высокотемпературного обжига фосфоритовых окатышей на конвейере обжиговой машины или в спекаемом слое на ленте агломерационной машины.

Первое условие накладывает ограничение на минимальные размеры и форму образцов. Размеры образцов во всех экспериментах должны существенно превышать размеры зёрен порообразующих минералов или характерный размер структуры исследуемого материала. Форма образца должна выбираться исходя из минимизации искажающего влияния механической активации поверхностных включений, то есть отношение поверхности образца к его объёму должно быть по возможности минимальным [75, 35].

Второе условие может быть выполнено при проведении экспериментов с высокими скоростями нагрева. Проведенный нами анализ зондирования действующих на горно-обогатительных предприятиях промышленных установок обжига показывает, что в реальных условиях скорость нагрева изменяется в широких пределах и может достигать $2000-2500 \text{ K}\cdot\text{час}^{-1}$.

В случае одновременного выполнения вышеописанных условий, возможно появление значительных температурных градиентов, возникающих

вследствие действия побочных тепловых эффектов реакции разложения карбонатов и нестационарными условиями нагрева образцов. Эти условия накладывают ограничения на возможность определения вида кинетических уравнений и их параметров при помощи существующих методов неизотермической кинетики. Поэтому, для корректного анализа протекающих процессов, во-первых, необходимо определить возможность использования существующих методов, а во-вторых - оценить сопутствующие гетерогенным эндотермическим процессам теплофизические условия, созданные в исследуемых фосфоросодержащих рудных материалах [3].

При выборе математической модели, описывающей процесс деструкции карбонатов, предполагались существенными следующие факторы:

- нестационарные температурные условия, сопутствующие СТМХП;
- зависимость теплофизических свойств материала как от температуры, так и от степени превращения реагирующих компонентов.

При этом делались следующие допущения и предположения:

- диффузия газообразного продукта происходит беспрепятственно и не оказывает влияния на скорость реакции;
- температурная зависимость скорости реакции носит аррениусовский характер;
- удельные теплоты химических превращений не зависят от температуры.

К числу термически активируемых процессов деструкции карбонатов, имеющих практическое значение при термической подготовке рудного сырья, следует отнести эндотермические реакции декарбонизации - $\text{MgCO}_3 \rightarrow \text{MgO} + \text{CO}_2 - Q_1$ и $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2 - Q_2$, которые требуют значительных затрат тепловой энергии. Здесь $Q_1 = 1,21 \cdot 10^5 \text{ Дж/моль}$ - тепловой эффект реакции разложения MgCO_3 , $Q_2 = 1,78 \cdot 10^5 \text{ Дж/моль}$ - тепловой эффект реакции разложения CaCO_3 .

При проведении кинетического анализа топохимических реакций обычно используется реакционная переменная – α , представляющая собой отношение $\alpha = (G_0 - G(\tau))/G_0 = 1 - G(\tau)/G_0$, где G_0 – количество вещества, вступающего в реакцию, $G(\tau)$ – количество прореагировавшего вещества за время τ .

Поля градиентов температур в исследуемых образцах, вызванные нестационарными условиями нагрева и проявлением тепловых эффектов химических превращений, могут быть определены из решений уравнения теплопроводности с тепловыми стоками и соответствующими краевыми условиями [93].

С учетом основных требований и допущений математическая формулировка задачи в одномерной постановке для окатыша имеет вид:

$$\begin{cases} \rho C_p(T, \alpha_1, \alpha_2) \frac{\partial T}{\partial \tau} = \frac{1}{x^2} \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda(T, \alpha_1, \alpha_2) x^2 \frac{\partial T}{\partial x} \right) - C_1^0 Q_1 \frac{\partial \alpha_1}{\partial \tau} - C_2^0 Q_2 \frac{\partial \alpha_2}{\partial \tau}; \\ \frac{\partial \alpha_1}{\partial \tau} = k_{01} \exp\left(-\frac{E_1}{R_0 T}\right) (1-\alpha_1)^{2/3}; \\ \frac{\partial \alpha_2}{\partial \tau} = k_{02} \exp\left(-\frac{E_2}{R_0 T}\right) (1-\alpha_2)^{2/3}. \end{cases} \quad (2.1.1)$$

Здесь: $C_{1,2}^0$ - начальные концентрации карбонатов магния и кальция соответственно, $E_{1,2}$ – энергии активации реакций декарбонизации, $k_{01,2}$ – предэкспоненциальные множители, α_1 - степень превращения $MgCO_3$, α_2 - степень превращения $CaCO_3$, $\rho C_p(T, \alpha_1, \alpha_2)$, $\lambda(T, \alpha_1, \alpha_2)$ - удельные теплоёмкость и теплопроводность, зависящие от температуры и степеней превращения реакций декарбонизации.

Система уравнений решалась численно при следующих краевых условиях. С начальными условиями:

$$T(x, 0) = T_0; \quad \alpha_1(x, 0) = 0; \quad \alpha_2(x, 0) = 0 \quad (2.1.2)$$

и граничными условиями второго и первого рода:

$$\frac{\partial T(0, \tau)}{\partial x} = 0; \quad T(R, \tau) = T_{\text{п}}(\tau) \quad (2.1.3)$$

где: $T(x, \tau)$ – температура окатыша, зависящая от координаты по радиусу окатыша – $x \in [0; R]$ и времени – τ , R – радиус окатыша. Решение приведенной системы уравнений осуществлялось методом прогонки по неявной конечно-разностной схеме.

Однако, ввиду отсутствия обоснованных данных по температурно-временной зависимости ТФС для фосфорсодержащего сырья, а также по кинетике термической деструкции карбонатов, которая определяется плотностью теплового стока от температуры, координаты и времени, расчётное определение величин температурных перепадов возможно весьма приближённо.

Для определения температурных перепадов в образцах обжигаемого фосфорсодержащего рудного сырья, содержащего 29% карбонатов в зависимости от условий нагрева и качественной оценки режима гетерогенной реакции разложения карбонатных включений проведен нагрев сферического образца (окатыша) радиусом $R = 0,015\text{ м}$ с равномерно распределенными по объему карбонатными включениями, на термовесовой установке с одновременной регистрацией потери веса и температурного распределения в образцах.

Нагрев проводился при линейном повышении температуры поверхности образца со скоростями $b_1=0,14 \text{ К}\cdot\text{с}^{-1}$, $b_2=0,42 \text{ К}\cdot\text{с}^{-1}$. Результаты экспериментов приведены на рисунках 2.1.1 и 2.1.2.

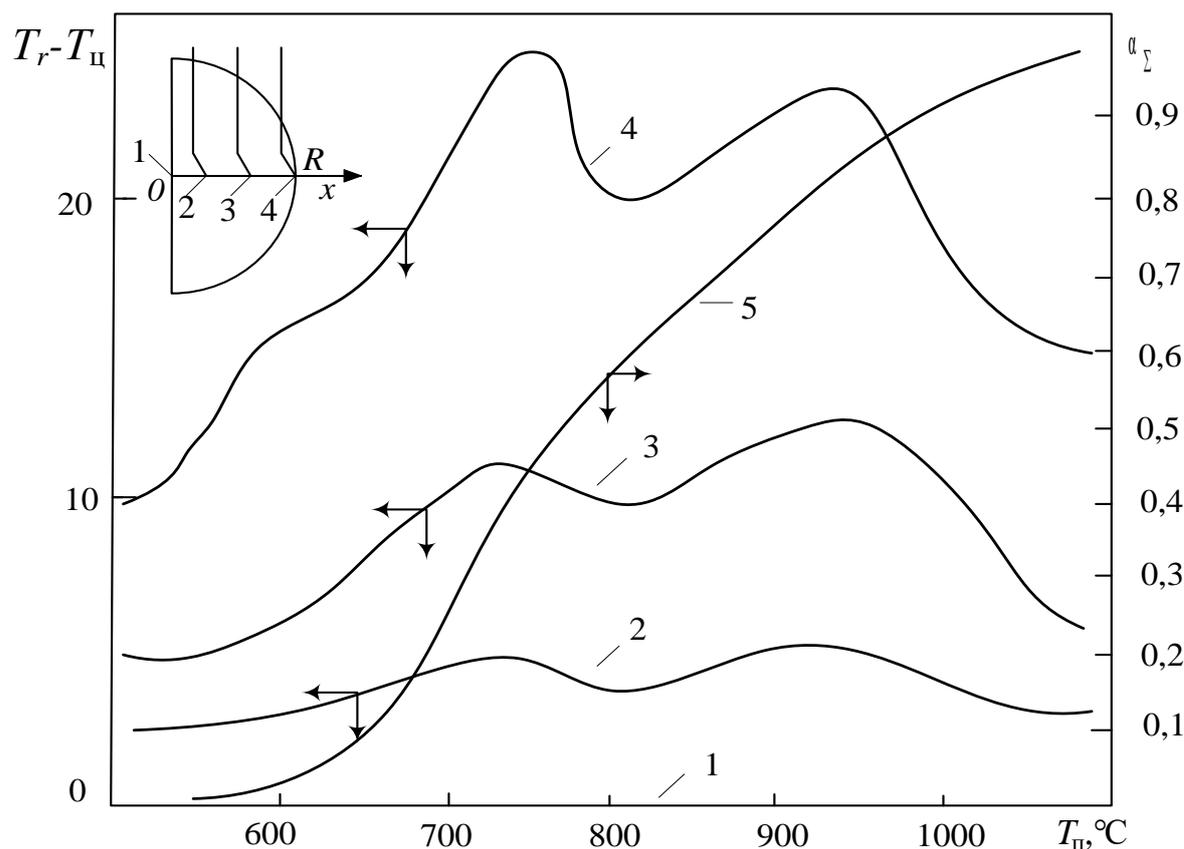


Рисунок 2.1.1 – Перепады температур в сферическом окатыше фосфорита. Скорость нагрева 0,14 К/с, 1–4 - показания дифференциальных термометров, 5 - степень превращения образцов (построено автором)

Перепады температур в объёме сферического окатыша $T_r - T_{ц}$, измеренные четырьмя дифференциальными термоэлектрическими термометрами (в центре $T_1 = T_{ц}$, на расстоянии 5 мм от центра T_2 – линия 2, на расстоянии 10 мм от центра T_3 – линия 3, на поверхности окатыша $T_4 = T_{п}$ – линия (4) отнесены к температуре поверхности. Потеря веса образцов представлена в координатах: температура поверхности окатыша – средняя по координате суммарная степень превращения α_{Σ} , которая определялась из зависимости: $\alpha_{\Sigma} = \left(G_c - G(T_{п}) \right) / \left(G_c - G_{от} \right)$, где G_c , $G_{от}$ – веса образца в сыром и нацело отожжённом состоянии соответственно; $G(T_{п})$ – текущий вес образца, приведенный к температуре поверхности.

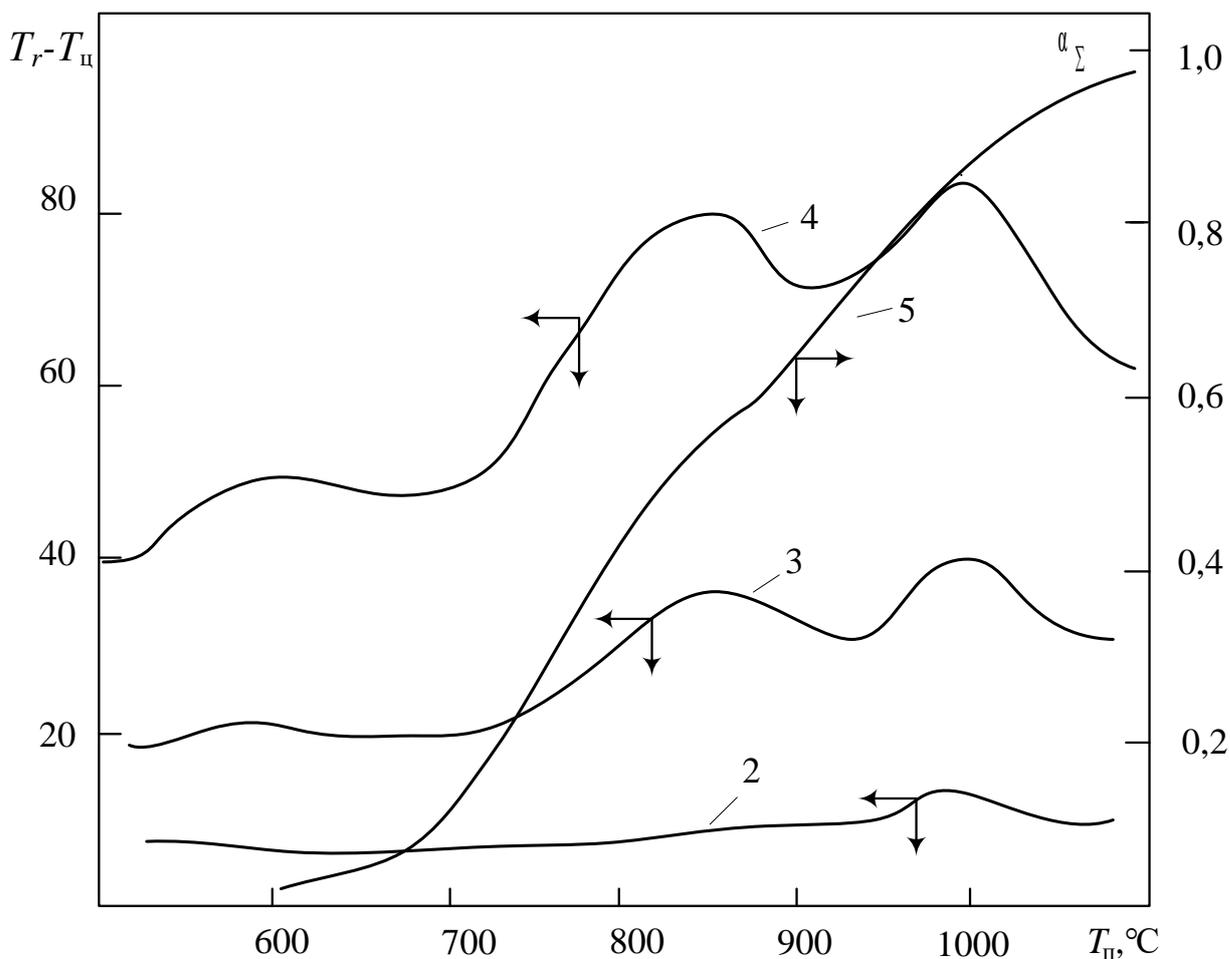


Рисунок 2.1.2 – Перепады температур в сферическом окатыше фосфорита. Скорость нагрева $b=0,42\text{K}\cdot\text{c}^{-1}$, 2–4 – показания термометров, 5 – степень пре- вращения (построено автором)

Распределение температур по радиусу окатыша, соответствующие мо- ментам: до начала реакции декарбонизации (квазистационарный режим нагрева) и при интенсивном протекании процесса деструкции карбонатов приведены на рисунке 2.1.3.

Сравним агломерные температурные распределения с теоретическими (пунктирные линии на рис. 2.1.3), которые, как следует из известного реше- ния уравнения теплопроводности шара для квазистационарного режима нагрева, имеют вид параболы [121].

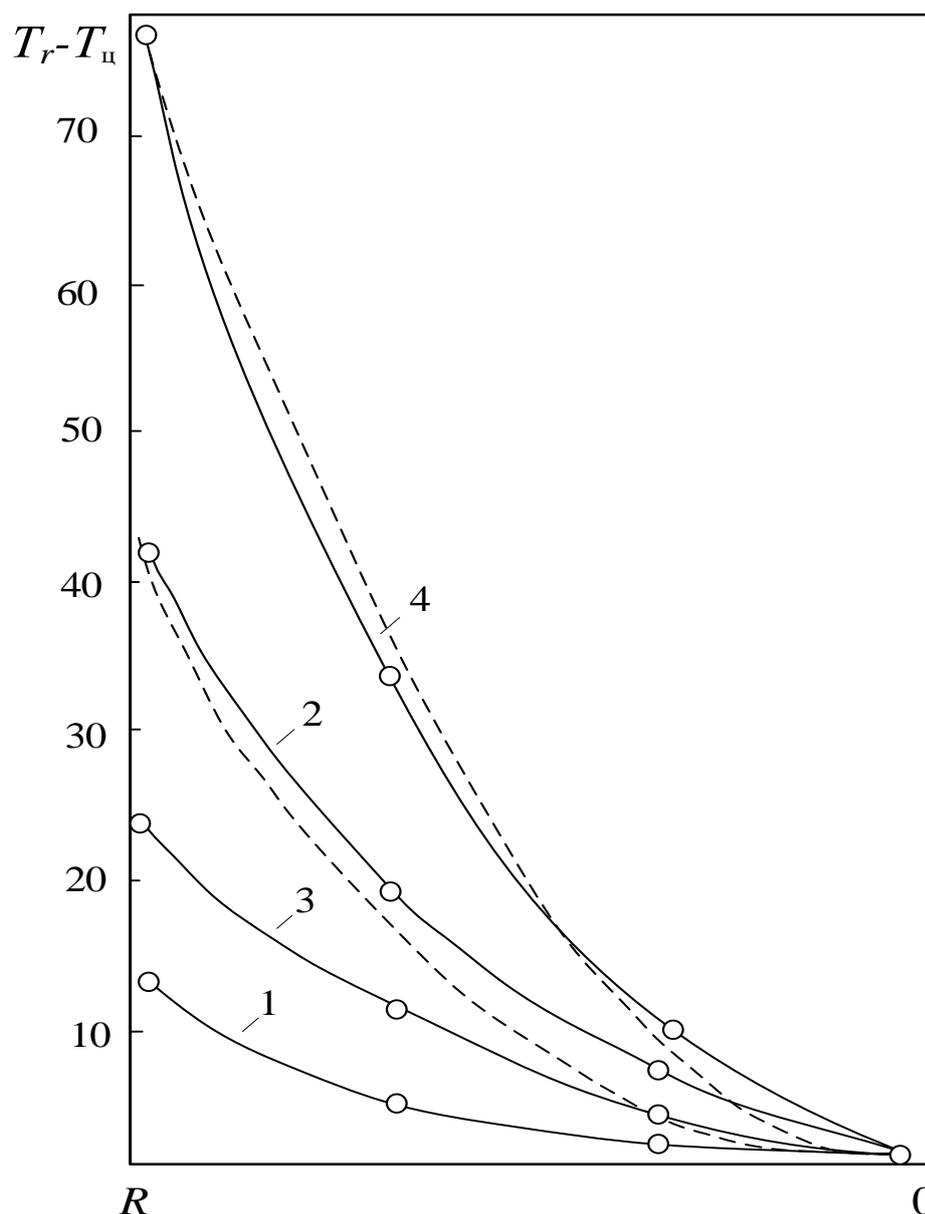


Рисунок 2.1.3 – Распределение температур в сферическом фосфоритовом окатыше до начала реакции (кривые 1, 3 при $T_{\text{ц}}=550^{\circ}\text{C}$) и во время реакции (кривые 2, 4 при $T_{\text{ц}}=750^{\circ}\text{C}$). Скорости нагрева поверхности: $b=0,14\text{K}\cdot\text{c}^{-1}$ (кривые 1, 2), $b=0,42\text{K}\cdot\text{c}^{-1}$ (кривые 3, 4) (построено автором)

Из сопоставления температурных распределений следует, что с момента наступления квазистационарного режима нагрева и до начала реакции декарбонизации в окатыше наблюдается распределение температур, близкое к параболическому. При этом температурный перепад несколько возрастает с повышением температуры. При появлении убыли веса образца температур-

ный перепад резко увеличивается и проходит через два максимума. Характерно, что вид температурного распределения не претерпевает значительных искажений. Градиенты температур по окончании реакции декарбонизации выше, чем в необожжённом образце.

Результаты экспериментов позволяют сделать следующие основные выводы и научно обоснованные предположения:

- обжиг фосфоритовых окатышей с размерами и при скоростях нагрева, близкими к имеющим место в действующих конвейерных обжиговых машинах при обжиге и реализуемыми в практике термоаналитических исследований протекает при значительных температурных градиентах;
- деструкция карбонатов в фосфорсодержащем сырье протекает в основном в два этапа, при этом процесс охватывает весь образец или, по крайней мере, достаточно широкую область, о чём свидетельствует отсутствие излома на кривой температурного распределения, характерного для фазовых превращений, происходящих на поверхности или узкой области и сопровождающихся значительным поглощением тепловой энергии;
- нагрев фосфоритового материала и происходящие в нём физико-химические превращения сопровождаются существенными изменениями ТФС.

Очевидно, что в принятых условиях нагрева изменение ТФС фосфорсодержащего сырья приводит к изменению условий внутреннего теплообмена реагирующего образца и тем самым оказывает влияние на динамику гетерогенного превращения [105].

Обнаружено влияние скорости нагрева поверхности окатышей на макрокинетику термической деструкции карбонатов. Расчеты, проведенные по представленной модели при различных скоростях нагрева, показывают, что с повышением скорости нагрева и соответственно увеличением градиентов температур, неоднородность концентраций реагирующих карбонатов также возрастает. Образование неоднородного поля концентраций и наличие градиентов температур в окатыше способствуют формированию экстремального

распределения скорости реакции декарбонизации, максимум которой перемещается вглубь окатыша по мере протекания реакции. Характерно, что максимум, через который проходят локальные скорости реакции тем ниже, чем дальше соответствующая точка отстоит от поверхности окатыша. Значения максимумов скорости реакции возрастают с увеличением скорости нагрева, что способствует повышению градиентов температур в окатыше [87].

Экспериментально исследован СТМХП декарбонизирующего обжига окомкованного фосфоритового сырья с использованием сохраняющих исходную структуру образцов в диапазоне температур зоны высокотемпературного обжига действующих конвейерных обжиговых машин. При проведении экспериментов учитывалась широкая вариация скоростей нагрева фосфоритовых окатышей на конвейере обжиговой машины. Было выявлено, что вследствие действия тепловых эффектов разложения карбонатов в исследуемых образцах, а также нестационарных условий нагрева материала, появились значительные градиенты температуры в структуре исследуемых образцов. Это накладывает ограничения на использование принятых методов построения параметров и вида кинетических уравнений. Обнаружена связь между эндотермическими гетерогенными превращениями и им соответствующими теплофизическими условиями термической подготовки образцов. Определена возможность проведения корректного анализа совмещенного тепломассообменно-химического процесса высокотемпературной декарбонизации на основе существующих методов описания.

Численные исследования математической модели СТМХП свидетельствуют о значительном влиянии внутреннего теплообмена и параметров кинетического уравнения на протекание реакции декарбонизации.

Процесс обжига фосфорсодержащего сырья может рассчитываться с использованием представленной модели в широком диапазоне скоростей нагрева окатышей на колосниковой решётке действующих обжиговых конвейерных машин, что позволит определять оптимальные режимы процесса декарбонизации.

2.2 Моделирование влияния условий внутреннего теплообмена на процесс термического разложения карбонатов в фосфорсодержащем сырье

В настоящее время наиболее значимым направлением развития промышленного производства современной России является создание и внедрение энергоресурсосберегающих технологий [43]. Очевидно, что наиболее эффективно данные технологии могут быть применены в потребляющих минеральные ресурсы отраслях, к которым, в частности, можно отнести обогащение минерального сырья. С одной стороны, это обусловлено наличием жесткой конкуренции на рынке фосфоритового сырья, которая побуждает обогатительные предприятия сокращать издержки производства и повышать качество продукции. Термическое разложение карбонатов в обжиговых и агломерационных машинах позволяет использовать недефицитное топливо для повышения технологических свойств фосфорсодержащего рудного сырья, что способствует снижению топливно-энергетических затрат в последующем переделе [114]. С другой стороны, важным фактором, определяющим необходимость внедрения новых технологий, является удорожание тепловой и электрической энергии, затрачиваемой на термическую подготовку сырья, что в свою очередь приводит к общему повышению затрат на производство. С учетом вышесказанного поиск оптимальных с точки зрения энергоресурсоэффективности режимов функционирования обжиговых конвейерных и агломерационных машин для обжига фосфоритового сырья является актуальной задачей. Определение данных режимов осуществляется с помощью создания масштабных математических моделей, учитывающих основные химико-энерготехнологические и тепломассообменные процессы, которые протекают в динамическом слое агломерационных и обжиговых конвейерных машинах.

Актуальным является исследование влияния скорости нагрева и констант химической реакции декарбонизации на макрокинетику процесса декарбонизационного обжига [31]. Полученные результаты в дальнейшем мо-

гут быть использованы для формирования энергоресурсоэффективных режимов термической подготовки фосфорсодержащего рудного сырья в обжиговых и агломерационных машинах.

Исследование взаимоопределяющего характера теплообмена и кинетики гетерогенного превращения в фосфорсодержащем рудном сырье при высокотемпературном обжиге проводилось с использованием математической модели, учитывающей наиболее существенные явления, а также анализа решений, полученных численными методами с использованием разработанного комплекса компьютерных программ. Структура модели СТМХП представлена на рисунке 2.2.1.



Рисунок 2.2.1 – Структурная схема сложного СТМХП высокотемпературного обжига рудного фосфатного сырья (предложено автором)

При построении математической модели, описывающей процесс декарбонизации, были выделены следующие наиболее существенные факторы:

- нестационарные температурные условия, сопутствующие СТМХП;

- зависимость теплофизических свойств фосфоритового сырья, как от температуры, так и от степени превращения реагирующих компонентов.

При были сделаны следующие допущения и предположения:

- диффузия газообразного продукта происходит беспрепятственно и не оказывает влияния на скорость реакции декарбонизации;
- температурная зависимость скорости реакции носит аррениусовский характер;
- удельные теплоты химических превращений не зависят от температуры.

С учетом основных требований и допущений математическая формулировка задачи в одномерной постановке для плоского образца имеет вид:

$$\begin{cases} \rho C_p(T, \alpha_1, \alpha_2) \frac{\partial T}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda(T, \alpha_1, \alpha_2) \frac{\partial T}{\partial x} \right) - C_1^0 Q_1^0 \frac{\partial \alpha_1}{\partial \tau} - C_2^0 Q_2^0 \frac{\partial \alpha_2}{\partial \tau}; \\ \frac{\partial \alpha_1}{\partial \tau} = k_{01} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) f_1(\alpha_1); \\ \frac{\partial \alpha_2}{\partial \tau} = k_{02} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) f_2(\alpha_2). \end{cases} \quad (2.2.1)$$

Здесь: $\rho C_p(T, \alpha_1, \alpha_2)$, $\lambda(T, \alpha_1, \alpha_2)$ - теплофизические свойства, удельные теплоёмкость и теплопроводность, зависящие от температуры и степеней превращения эндотермических реакций декарбонизации: $\text{MgCO}_3 \rightarrow \text{MgO} + \text{CO}_2 - Q_1$ и $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2 - Q_2$, где $Q_1 = 1,21 \cdot 10^5$ Дж/моль – тепловой эффект реакции разложения MgCO_3 , $Q_2 = 1,78 \cdot 10^5$ Дж/моль – тепловой эффект реакции разложения CaCO_3 .

Система уравнений решалась численно при наличии следующих краевых условий: начальные условия:

$$T(x, 0) = T_0; \quad \alpha_1(x, 0) = 0; \quad \alpha_2(x, 0) = 0, \quad (2.2.2)$$

граничные условия первого рода:

$$T(X, \tau) = T_1(\tau); \quad T(-X, \tau) = T_2(\tau) \quad (2.2.3)$$

где: T_1, T_2 – температуры на поверхностях неограниченной пластины. Решение приведенной системы уравнений осуществлялось методом прогонки по неявной конечно-разностной схеме.

Вычислительные эксперименты производились для пластины с толщиной $X=4 \cdot 10^{-3}$ м с использованием разработанной нами компьютерной модели, реализующей решение системы уравнений (2.2.1) при наличии краевых условий (2.2.2) и (2.2.3). Во всех вариантах расчета значения теплофизических свойств выбирались в соответствии с их зависимостями от температуры.

Исходные данные к вычислительным экспериментам приведены в таблице 2.2.1.

Таблица 2.2.1 – Исходные данные к вариантам расчётов

№	$b, \text{К} \cdot \text{с}^{-1}$	$b \cdot X^2/a$	$E/R \cdot 10^3$	$k_0, \text{с}^{-1}$	$Q^0 C^0 \cdot 10^{-2}$	n	Примечание
1	0,278	19,6	25,3	$0,378 \cdot 10^9$	0,144	2/3	Оценка влияния скорости нагрева
2	1,11	78,3	25,3	$0,378 \cdot 10^9$	0,144	2/3	
3	2,22	156,6	25,3	$0,378 \cdot 10^9$	0,144	2/3	
4	0,278	19,6	25,3	$0,378 \cdot 10^9$	0,144	0,1	Оценка влияния вида функции $f(\alpha)$
5	0,278	19,6	25,3	$0,378 \cdot 10^9$	0,144	1,0	
6	0,278	19,6	25,3	$0,378 \cdot 10^9$	0,144	3,0	
7	0,278	19,6	12,6	$0,124 \cdot 10^4$	0,144	2/3	Оценка влияния энергии активации
8	0,278	19,6	25,3	$0,378 \cdot 10^9$	0,144	2/3	
9	0,278	19,6	50,5	$0,35 \cdot 10^{20}$	0,144	2/3	

Результаты расчётов представлены графически для трёх значений средней степени превращения: $\bar{\alpha}=0,25$, $\bar{\alpha}=0,5$, $\bar{\alpha}=0,75$.

Влияние скорости нагрева b образцов на эволюцию поля концентраций, поля скоростей превращения и поля градиентов температуры приведены на рисунках 2.2.2, 2.2.3 и 2.2.4, соответственно.

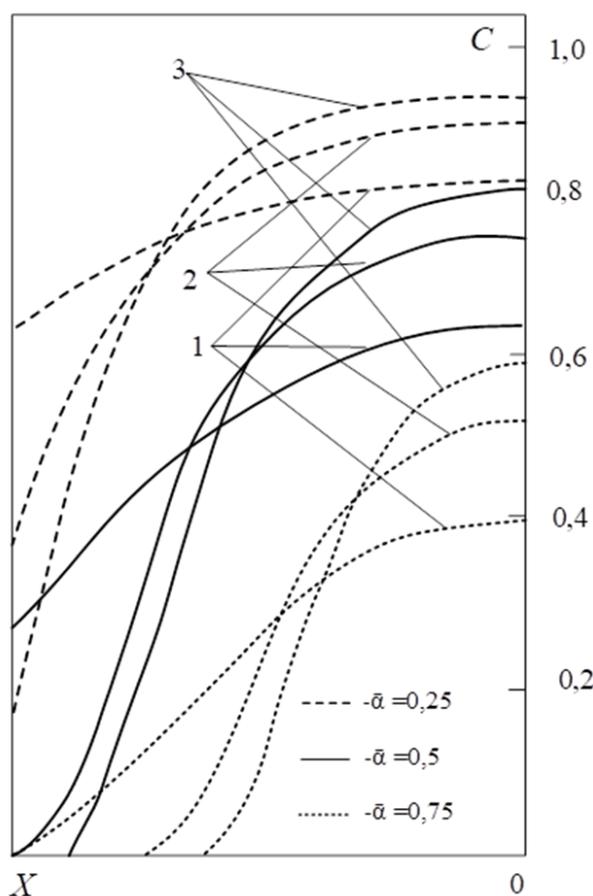


Рисунок 2.2.2 – Влияние скорости нагрева на эволюцию поля концентраций. Нумерация кривых соответствует номеру в таблице 1, для скорости нагрева b (построено автором)

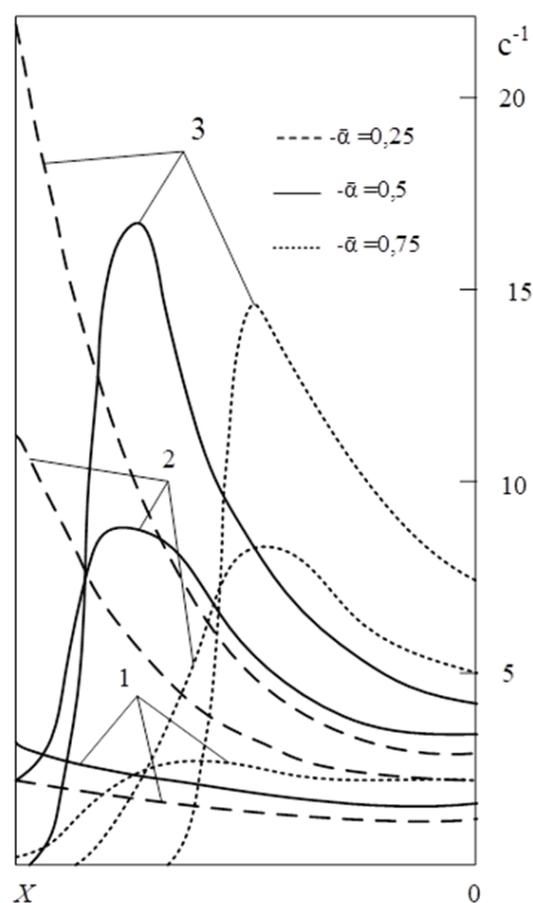


Рисунок 2.2.3 – Влияние скорости нагрева на эволюцию поля скоростей превращения. Нумерация кривых соответствует номеру в таблице 1, для скорости нагрева b (построено автором)

Расчёты, проведенные при различных скоростях нагрева (варианты 1–3, таблица 1), показывают, что с повышением скорости нагрева и, соответственно, увеличением градиентов температур, неоднородность концентраций реагента также возрастает (рис. 2.2.2). Образование неоднородного поля концентраций и наличие градиентов температур в образце способствуют формированию экстремального распределения скорости реакции (рис. 2.2.3), максимум которой перемещается вглубь образца по мере протекания реакции.

Характерно, что максимум, через который проходят локальные скорости реакции тем ниже, чем дальше соответствующая точка отстоит от поверхности.

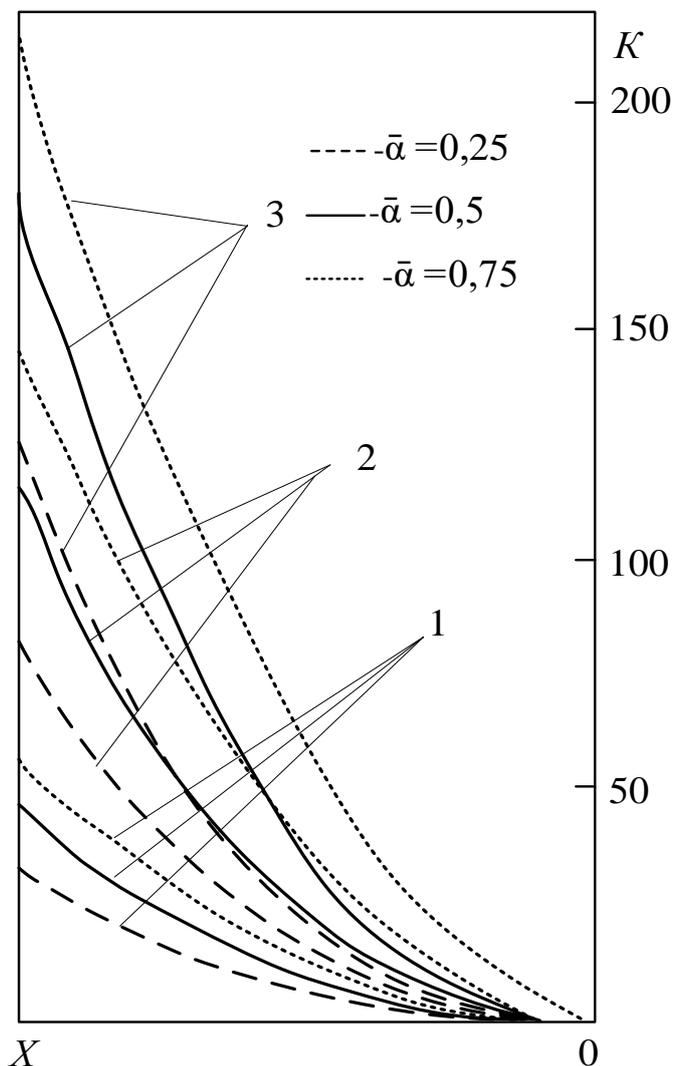


Рисунок 2.2.4 – Влияние скорости нагрева на эволюцию градиентов температуры. Нумерация кривых соответствует номеру в таблице 1, для скорости нагрева b (построено автором)

Абсолютные значения максимумов скорости реакции возрастают с увеличением скорости нагрева, что способствует повышению градиентов температур в образцах [69]. Отношение максимального значения тепловосприятости реагирующего образца Q_{Σ}^{\max} к тепловосприятости, соответствующему квазистационарному нагреву $Q_{\text{к.с.}}$, то есть величина $S^{\max} = Q_{\Sigma}^{\max} / Q_{\text{к.с.}}$

снижается с увеличением скорости нагрева при прочих равных условиях

(рис. 4), где: $Q_{\Sigma}^{\max} = \rho C_p \int_0^X \partial T / \partial \tau dx + (Q^0 C^0 \cdot \bar{V}^{\max}) \cdot X$, $Q_{\text{к.с.}} = \rho C_p \partial \bar{T} / \partial \tau X$.

Влияние вида функции $f(\alpha)$ на макрокинетику термического разложения исследовалось на примере распространённой зависимости:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n.$$

Вычислительные эксперименты 4–6 таблицы 1 проведены при различных значениях n . Как показывают результаты проведенных вычислительных экспериментов, увеличение показателя n в кинетическом уравнении способствует уменьшению неоднородности концентраций реагента в образце (рис. 2.2.5).

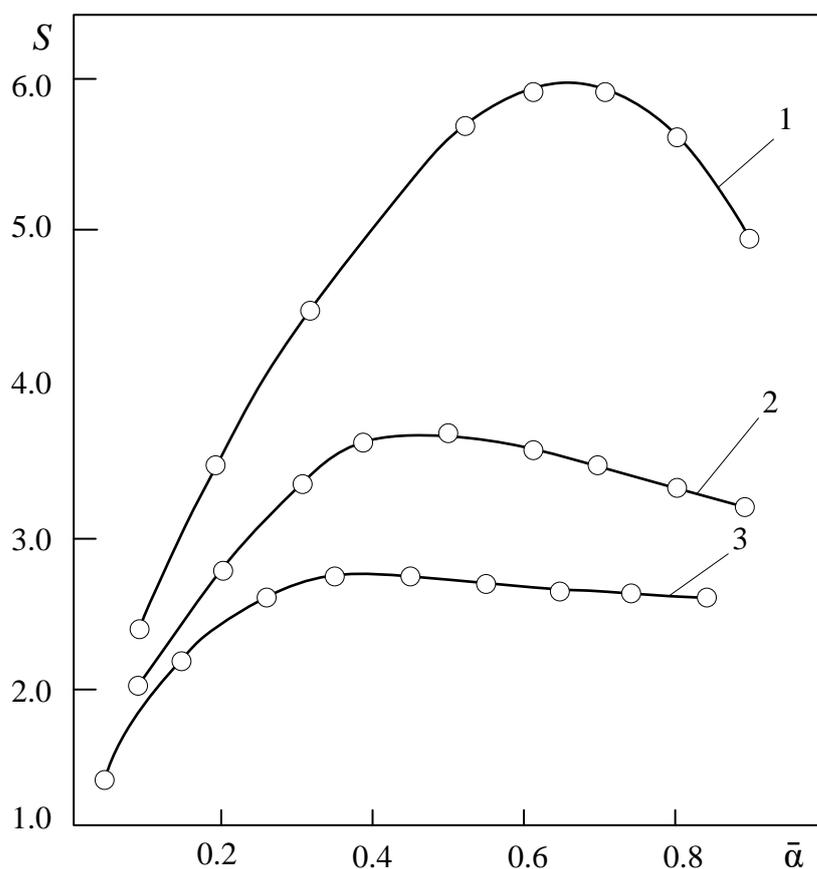


Рисунок 2.2.5 – Зависимость относительного тепловосприятия реагирующего образца от условий нагрева и средней степени превращения. Нумерация кривых соответствует таблице 1 (построено автором)

Уменьшаются также абсолютные значения и неоднородность локальных скоростей реакции (рис. 2.2.6). Это, в свою очередь, способствует снижению перепадов температур в образцах.

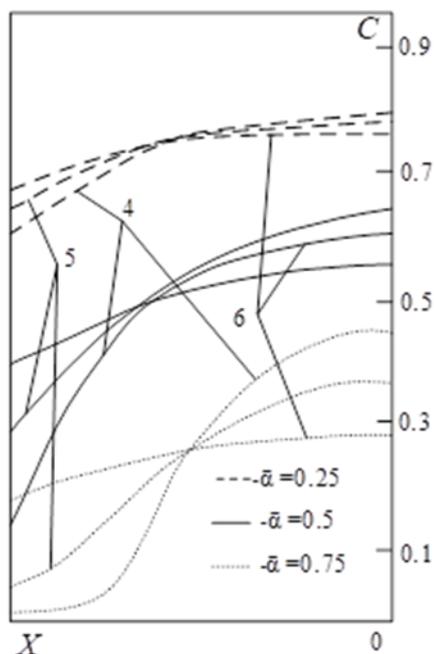


Рисунок 2.2.6 – Влияние вида функции $f(\alpha)$ на эволюцию поля концентраций. Нумерация кривых соответствует таблице 1 (построено автором)

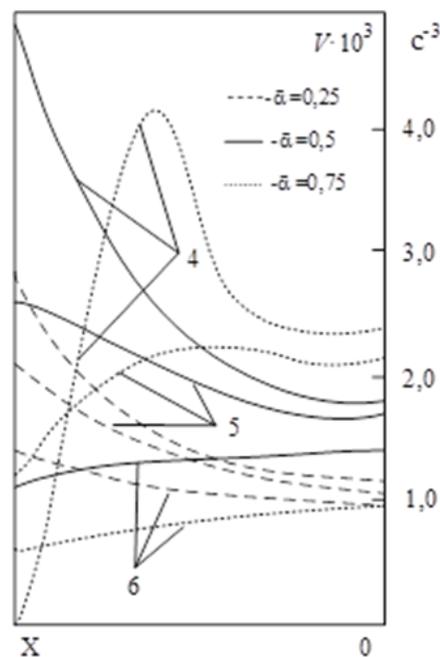


Рисунок 2.2.7 – Влияние вида функции $f(\alpha)$ на эволюцию скоростей превращения. Нумерация кривых соответствует таблице 1 (построено автором)

Результаты исследования влияния энергии активации термического разложения показывают, что с её увеличением неоднородность концентраций реагента, поля скоростей и температур в исследуемых фосфорсодержащих рудных образцах возрастают.

На основе анализа результатов вычислительных экспериментов была обнаружена зависимость между скоростью нагрева фосфоритового сырья и кинетики термического разложения карбонатов. Есть все основания предполагать, что в ряде случаев данная зависимость связана с влиянием условий

внутреннего теплообмена в реагирующем фосфоритовом образце на макрокинетику реакции декарбонизации.

В этой связи, при определении влияния неизотермичности исследуемых образцов на точность термоаналитических исследований целесообразно использовать методы неизотермической кинетики: метод одного эксперимента с предварительным заданием вида функции $f(\alpha)$ и метод серии экспериментов с различными скоростями нагрева образцов [38].

Проведены вычислительные эксперименты с использованием предложенной математической модели для широкого диапазона изменений параметров кинетических уравнений и объёмных теплот реакций декарбонизации. Выявлены закономерности, которые позволяют сформировать энергоресурсоэффективные режимы термической подготовки фосфорсодержащего рудного сырья посредством интенсификации тепломассообменных процессов при высокотемпературном обжиге.

В научно-исследовательских институтах горнообогатительной отрасли разрабатываются оптимальные схемы обжиговых конвейерных машин для производства окатышей производительностью до 7,0 млн.т./год. Учитывая, что фосфоритовое рудное сырье содержит до 30% карбонатных составляющих, тепловой эффект реакции термической декарбонизации достигает 2,6 ГДж в год на одной обжиговой машине.

С учетом ежегодного роста цен на энергоносители, повышение энергоресурсоэффективности СТМХП термической подготовки фосфорсодержащего рудного сырья позволит повысить экономическую рентабельность его термической подготовки для производства фосфора в энергоёмких рудно-термических печах [65].

2.3 Особенности проведения вычислительных неизотермических экспериментов по определению параметров структурно-кинетического уравнения

Результаты исследований широкого класса твердых композиционных материалов, свидетельствуют об определяющем влиянии таких факторов, как концентрация и свойства компонентов, структура, порозность и трещиноватость, а также состояние газовой фазы в пустотах на их теплопроводность. Отмечается зависимость теплопроводности горных пород от структуры, концентрации порообразующих минералов и степени их кристаллизации.

Фосфоросодержащие руды и породы имеют сложный и неоднородный полиминеральный состав. Порообразующие минералы при нагревании претерпевают физико-химические превращения, вступают во взаимные реакции, что приводит к изменению состава и структуры материалов.

В результате тепловых эффектов реакций и связанных с реакцией структурных изменений, теплофизические свойства приобретают сложный динамический температурно-временной характер зависимости.

Проведение исследований кинетики термически активируемых процессов в фосфоритах при скоростях нагрева, реализующихся в промышленных установках, таких как обжиговые конвейерные и агломерационные машины с использованием достаточно крупных образцов, сохраняющих природную структуру, показывает наличие градиентов температуры в объеме материала.

Предлагается метод приближенного вычисления параметров кинетических уравнений, позволяющий в значительной степени снизить погрешности, обусловленные процессами теплообмена в измерительной ячейке [13].

Рассмотрим возможность извлечения параметров, характеризующих кинетику гетерогенных процессов, происходящих при нестационарном нагреве и наличии градиентов температур в образцах.

Предположим, что если в любой точке исследуемого неизотермического плоского образца с полутолщиной X гетерогенная реакция подчиняется уравнению:

$$V_i = d\alpha_i/d\tau = k_0 \exp(-E/RT_i) f(\alpha_i) \quad (2.3.1)$$

где: индекс i характеризует принадлежность переменных к выбранной точке, то можно ввести эквивалентный эксперимент с изотермичным образцом с условной температурой $T_{от}$, зависящей только от времени, для которого справедливо кинетическое уравнение вида:

$$\bar{V} = d\bar{\alpha}/dt = k_0 \exp(-E/RT_i) F(\bar{\alpha}) \quad (2.3.2)$$

где: \bar{V} - средняя скорость реакции в неизотермическом образце

$$\bar{V} = \frac{1}{X} \int_0^x V(x) dx, \quad \bar{\alpha} - \text{средняя степень превращения}$$

$$\bar{\alpha} = \frac{1}{X} \int_0^x \alpha(x) dx, \quad (2.3.3)$$

где $T_{от}$ – условная температура отнесения $T_{ц} < T_{от} < T_{п}$ ($T_{ц}$ и $T_{п}$ – температура плоского образца в центре и на поверхности), $F(\bar{\alpha})$ - функция, характеризующая изменение эффективной поверхности реагирования, учитывающая неоднородность степени превращения в неизотермическом образце.

Проведенный ранее анализ вычислительных экспериментов показывает, что характер распределения локальных конверсий $\alpha(x)$, а следовательно и вид функции $F(\bar{\alpha})$ находится в сложной зависимости от скорости нагрева, размеров и теплофизических свойств образца, параметров кинетического уравнения и теплоты реакции.

$$F(\bar{\alpha}) = F^1[B, E/R, f(\alpha), \bar{\alpha}, Q^0, C^0] \quad (2.3.4)$$

Сопоставление результатов вычислительных экспериментов для двух образцов идентичных по составу и свойствам при различных скоростях нагрева, показывают, что если выполняется условие $X_1^2(b_1/a_1) = X_2^2(b_2/a_2)$ или $B_1 = B_2$ при равенствах:

$$E_1 = E_2; f_1(\alpha_1) = f_2(\alpha_2); Q_1^0 C_1^0 = Q_2^0 C_2^0; k_{01} = k_{02} \quad (2.3.5)$$

то при одинаковых значениях средних степеней превращения, определённых по (2.3.3) $\bar{\alpha}_1 = \bar{\alpha}_2$ локальные конверсии в точках, характеризующихся равенством безразмерных координат, также будут равны, то есть при

$$x_1/X_1 = x_2/X_2 \text{ и } \alpha_1(x_1) = \alpha_2(x_2) \quad (2.3.6)$$

Если механизм реакции не зависит от скорости нагрева, а теплота реакции не зависит от температуры, то есть для образцов идентичных по составу и свойствам, автоматически выполняются равенства (2.3.5), то на основании соотношений (2.3.2) можно получить равенство

$$F_1(\bar{\alpha}_1) = F_2(\bar{\alpha}_2) \text{ при } \bar{\alpha} = \text{idem}, \quad B = \text{idem}$$

Это выражение позволяет получить расчётную формулу для определения энергии активации по результатам двух неизотермических экспериментов, реализуемых с различными скоростями нагрева. Для этого, запишем уравнение (2.3.2) для двух эквивалентных экспериментов, проводимых со скоростями нагрева b_1 и b_2 :

$$\bar{V}_1 = k_0 \exp(-E/RT_{от.1}) F_1(\alpha_1)$$

$$\bar{V}_2 = k_0 \exp(-E/RT_{от.2}) F_2(\alpha_2)$$

Почленно разделив эти уравнения и прологарифмировав, получим:

$$\ln(\bar{V}_1/\bar{V}_2) = E/R(T_{от.2} - T_{от.1}), \text{ откуда } E = \ln(\bar{V}_1/\bar{V}_2) \cdot R / (T_{от.2}^{-1} - T_{от.1}^{-1}). \quad (2.3.7)$$

Так как при выполнении равенств (2.3.5) температурные поля в исследуемых образцах подобны, а поля градиентов температур идентичны, в качестве температур отнесения $T_{от.2}$, $T_{от.1}$ могут быть приняты результаты измерений в точках, характеризующихся равенством безразмерных координат.

Очевидно, что при этом будет допускаться систематическая погрешность, обусловленная перемещением зоны максимальной скорости реакции относительно точки замера температуры с изменением средней степени превращения образца [55]. Величина этой погрешности будет зависеть от факторов, определяющих градиенты температур в образце, и выборе места уста-

новки термодатчика. При этом наиболее неблагоприятные условия будут соответствовать наибольшему удалению в пределах образца точки замера температуры от зоны максимальных скоростей. Так погрешность будет возрастать с увеличением $\bar{\alpha}$, если изменяется температура поверхности, и снижается при использовании для отнесения температуры в центре исследуемого образца.

Значение предельной погрешности может быть найдено из (2.3.7) из

соотношения:
$$\left(\frac{\Delta E}{E}\right)^2 = \left(\frac{\Delta T_{\max} \cdot \Delta T_{\text{от.2}}}{(T_{\text{от.2}} - T_{\text{от.1}})T_{\text{от.1}}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta T_{\max} \cdot \Delta T_{\text{от.1}}}{(T_{\text{от.2}} - T_{\text{от.1}})T_{\text{от.2}}}\right)^2, \quad \text{где:}$$

$\Delta T_{\max} = T_{\text{п}} - T_{\text{ц}}$ - максимальный перепад температур по координате образца.

Для произвольных $\bar{\alpha}$ наименьшая погрешность может быть получена при использовании среднеобъёмной температуры образца. Учитывая, что температурное распределение в образце близко к параболическому, удовлетворительные результаты даст обработка результатов с использованием результатов измерений в точке с безразмерной координатой 0.63.

Приведенные выше кинетические уравнения гетерогенных процессов и способы определения входящих в них параметров распространяются на случаи, когда размер реагирующих включений одинаков. Однако из имеющихся сведений о структуре фосфорсодержащего рудного сырья следует, что содержащиеся в них карбонатные включения, как правило существенно неоднородны по размерам и имеют различную форму [30].

Распространяя на реакцию декарбонизации карбонатных включений представление о топохимическом характере этого процесса, покажем, что параметр k и функция степени превращения $f(\alpha)$, входящие в кинетическое уравнение (2.3.1), зависят от особенностей структуры исследуемого фосфоритового сырья.

Как известно, если лимитирующей стадией гетерогенного процесса является реакция на границе раздела фаз, то скорость превращения может быть выражена через изменение объёма реагирующей частицы:

$dV(\tau)/d\tau = V_q(T)\rho_m^{-1}S(\tau)$ где: $V(\tau)$ - объём непрореагировавшей части реагента к моменту времени τ , (м^3); $V_q(T)$ - удельная скорость реакции на границе раздела фаз, ($\text{моль}/\text{м}^2\cdot\text{с}$); ρ_m - молекулярная плотность реагента, ($\text{моль}/\text{м}^3$); $S(\tau)$ - поверхность реагирования, (м^2).

Если частицы реагентов представляют собой сферы одинакового размера r_0 с начальным объёмом V_0 , то можно записать: $V(\tau)/V_0 = r^3(\tau)/r_0^3 = 1 - \alpha$, где $r(\tau)$ – радиусы частиц, непрореагировавших к моменту времени τ . Отсюда может быть определена зависимость протяжённости поверхности от степени превращения: $S(\tau)/S_0 = r^2(\tau)/r_0^2 = (1 - \alpha)^{2/3}$. Аналогично могут быть получены зависимости для частиц других простых форм. Так, для включений, имеющих форму неограниченного цилиндра: $S(\tau)/S_0 = (1 - \alpha)^{1/2}$; для плоских включений: $S(\tau)/S_0 = (1 - \alpha)^0$.

Если температура на поверхностях раздела фаз во всех включениях одинакова, то скорость изменения степени превращения образца выразится уравнением:

$$V_\alpha = d\alpha/d\tau = d(V(\tau)/V_0)/d\tau = V_s(T)S(\tau)/\rho_m V_0.$$

Для сферических частиц это выражение примет вид:
 $V_\alpha = 3V_s(T)r^2(\tau)/\rho_m r_0^3.$

Учитывая, что для сферы: $r(\tau) = r_0(1 - \alpha)^{2/3}$, для цилиндра: $r(\tau) = r_0(1 - \alpha)^{1/2}$ и для пластины: $r(\tau) = r_0$. Получим – для сферических включений: $V_\alpha = 3 \cdot V_s(T)/\rho_m r_0 \cdot (1 - \alpha)^{2/3}$; для цилиндрических включений: $V_\alpha = 2 \cdot V_s(T)/\rho_m r_0 \cdot (1 - \alpha)^{1/2}$; для плоских включений: $V_\alpha = 1 \cdot V_s(T)/\rho_m r_0 \cdot (1 - \alpha)^0$.

Из сопоставления этих выражений с кинетическим уравнением вида (2.3.1) следует, что значение предэкспоненты k_0 зависит как от формы частиц, так и от их размеров. Так, для включений произвольной формы можно

записать: $k_0 \exp(-E/RT) = \Gamma \cdot V_s(T) / \rho_m r_0$, где: $\Gamma=3$ – для сферы, $\Gamma=2$ – для цилиндра, $\Gamma=1$ – для пластины.

Вид функции $f(\alpha)$ определяется формой реагирующих частиц: $f(\alpha) = (1-\alpha)^{(1-\Gamma^{-1})}$. Если исследуемый материал включает частицы реагента, различные по форме, но имеющие одинаковые характерные размеры $r_a = r_b = \dots = r_p = r_0$ с относительными массовыми долями $m_a = m_b = \dots = m_p = 1$, то наблюдаемая в эксперименте с температурой образца T скорость изменения степени превращения будет определяться уравнением:

$$d\alpha/d\tau = k_0 \exp(-E/RT) \sum_{i=1}^p \Gamma_i (1-\alpha_i)^{n_i} \quad (2.3.8)$$

где: $k_0 \exp(-E/RT) = V_s(T) / \rho_m$ и $n_i = 1 - \Gamma_i^{-1}$.

При различных размерах частиц в пределах каждой формы – r_1, r_2, \dots, r_k с соответствующими им относительными массами l_1, l_2, \dots, l_k кинетическое уравнение примет вид:

$$d\alpha/d\tau = k_0 \exp(-E/RT) \sum_{i=1}^p \Gamma_i m_i \sum_{j=1}^k l_j r_j^{-1} (1-\alpha_i)^{n_i} \quad (2.3.9)$$

Очевидно, что определение предэкспоненты k_0 и вида функции $f(\alpha)$, входящих в структурно-кинетические уравнения (2.3.8, 2.3.9), по наблюдаемым в неизотермическом эксперименте функциям $\bar{\alpha}(T)$ и $\bar{V}_\alpha(T)$ с помощью общепринятых поисковых процедур невозможно.

Полученные уравнения могут использоваться для решения прямых задач, если известны входящие в них структурные и кинетические параметры, а также известен механизм реакции, на основании которого может быть задан вид функции $f(\alpha)$. Предполагается, что уравнения (2.3.7, 2.3.8) могут быть использованы и для решения обратных кинетических задач с целью определения или уточнения входящих в них параметров.

Одним из путей решения обратной задачи с целью определения предэкспоненты k_0 по результатам неизотермического эксперимента является задание структурных параметров m_i, l_i, r_i, Γ_i и вида функции $f(\alpha)$ и последующий подбор k_0 . Критерием правильности определяемого значения при этом будет являться наилучшее совпадение экспериментальных кривых $\bar{\alpha}(T)$ или $\bar{V}_\alpha(T)$ с решением уравнения (2.3.9), полученным с $T(\tau)$, соответствующей эксперименту. В том случае, когда нестационарные условия нагрева и тепловые эффекты вызывают значительные перепады температур в образцах, подбор предэкспоненты должен производиться на основании сопоставления средних по координате функций $\bar{\alpha}(T)$ и $\bar{V}_\alpha(T)$, полученных экспериментально, с соответствующими функциями, определяемыми из совместного решения уравнения теплопроводности со стоками при соответствующих эксперименту граничных условиях и кинетического уравнения вида (2.3.8) или (2.3.9).

Очевидно, что погрешность определения параметров структурно-кинетического уравнения по результатам неизотермического термоаналитического эксперимента, сопровождаемого градиентами температур в исследуемом образце, наряду с погрешностями температурных измерений и определения функций $\bar{\alpha}(T)$ и $\bar{V}_\alpha(T)$ будет зависеть от точности задания теплофизических свойств и граничных условий в уравнении теплопроводности [8].

Рассмотрим возможность совместного определения k_0 и $f(\alpha)$ по результатам неизотермического эксперимента при наличии градиентов температур в образце применительно к материалам с однородными по форме и размерам включениям, а также для определения соответствующих эффективных значений в случае, когда задание структурных параметров не представляется возможным [109].

Представим зависимость (2.3.4) в виде произведения

$$F(\bar{\alpha}) = \Pi \cdot f(\alpha) \quad (2.3.10)$$

где: $\Pi = F^2(B, E/R, \bar{\alpha}, Q^0 C^0)$ - параметр, не зависящий от вида функции $f(\alpha)$.

Из уравнения (2.3.2) с учётом (2.3.10) получим:
 $\bar{V}/\Pi \exp(-E/RT_{от}) = k_0 f(\alpha)$.

Если исключить параметр Π в знаменателе получим:

$$V/\exp(-E/RT_{от}^*) = k_0 f(\alpha) \quad (2.3.11)$$

где: $T_{от}^* = F^3(B, E/R, \bar{\alpha}, Q^0 C^0)$. (2.3.12)

Пользуясь выражением (2.3.11), значения k_0 и вид функции $f(\alpha)$ могут определяться следующим образом. Результаты вычислительных экспериментов с исходными данными, приведенными в таблице 2.3.1, использовались для решения обратной задачи – определения $T_{от}^*(\bar{\alpha})$, при которых выполняется равенство (2.3.11) в диапазоне изменения средней степени превращения $0.05 \leq \bar{\alpha} \leq 0.95$.

Таблица 2.3.1 – Исходные данные к вариантам расчётов

№	$b, \text{К}\cdot\text{с}^{-1}$	$b \cdot X^2/a$	$E/R \cdot 10^3$	$k_0, \text{с}^{-1}$	$Q^0 C^0 \cdot 10^{-2}$	n	Примечание
1	0,278	19,6	25,3	$0,378 \cdot 10^9$	0,144	2/3	Оценка влияния скорости нагрева
2	1,11	78,3	25,3	$0,378 \cdot 10^9$	0,144	2/3	
3	2,22	156,6	25,3	$0,378 \cdot 10^9$	0,144	2/3	
4	0,278	19,6	25,3	$0,378 \cdot 10^9$	0,144	0,1	Оценка влияния вида функции $f(\alpha)$
5	0,278	19,6	25,3	$0,378 \cdot 10^9$	0,144	1,0	
6	0,278	19,6	25,3	$0,378 \cdot 10^9$	0,144	3,0	
7	0,278	19,6	12,6	$0,124 \cdot 10^4$	0,144	2/3	Оценка влияния энергии активации
8	0,278	19,6	25,3	$0,378 \cdot 10^9$	0,144	2/3	
9	0,278	19,6	50,5	$0,35 \cdot 10^{20}$	0,144	2/3	

Температура отнесения определялась по зависимости:

$$T_{от}^*(\bar{\alpha}) = E/R \ln(\bar{V}/k_0 f(\alpha)), \quad T_{от}^*(\bar{\alpha}), \bar{V}, f(\alpha) \quad \text{при} \quad \bar{\alpha} = idem \quad (2.3.13)$$

Здесь \bar{V} – средняя скорость реакции по результатам вычислительного эксперимента, E , k_0 , $f(\alpha)$ – энергия активации, предэкспонента и функция, принятые в вычислительных экспериментах.

Полученные по зависимости (2.3.13) при различных значениях параметров B , E/R , $Q^0 C^0$ затем обобщались эмпирической зависимостью.

На рис. 2.3.1. представлены результаты решения обратной задачи для некоторых вариантов вычислительных экспериментов - \circ и \bullet .

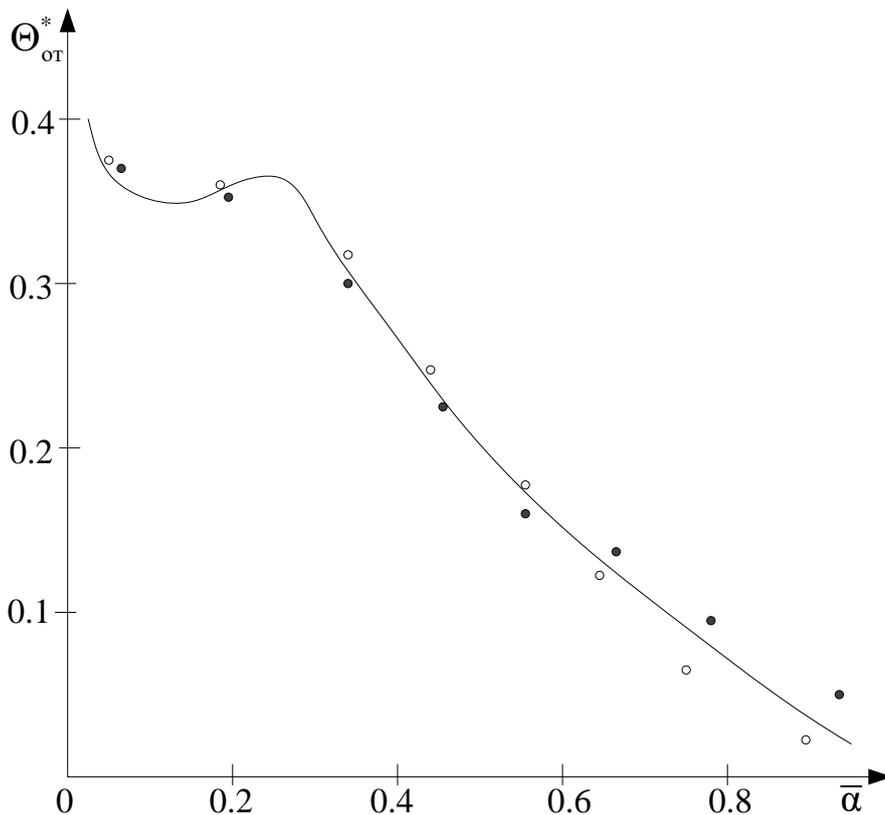


Рисунок 2.3.1 – Зависимость температуры отнесения от степени превращения (построено автором)

Здесь $\Theta_{от}^* = (T_{от}^* - T_{II}) / (T_{II} - T_{II})$ – безразмерная температура отнесения.

Результаты решений обратных задач в диапазоне изменений параметров: $0.6 \leq B \leq 157$; $12.6 \leq E/R \leq 50.5$; $0.124 \cdot 10^4 \leq k_0 \leq 0.35 \cdot 10^{20} \text{ с}^{-1}$ хорошо описываются зависимостью:

$$\Theta_{\text{от}}^* = c^2 \exp\left(-\frac{R\bar{T}^2}{0.1EBS}\right) + 0.36 \left[1 - \exp\left(-\frac{cR\bar{T}^2}{0.1EBS}\right)\right]$$

где: $c = 1 - \bar{\alpha}$ - средняя относительная концентрация реагирующего компонента; \bar{T} - средняя объёмная температура образца; S - относительное тепловосприятие реагирующего образца. В принятом диапазоне изменения определяющих параметров погрешность расчета температуры отнесения не превышала величины $\Delta\Theta_{\text{от}}^* = \pm 0.03$. Результаты расчётов приведены на рисунке 2.3.1 сплошной линией.

Представленные результаты свидетельствуют о возможности применения предложенной методики вычислительного эксперимента для исследования кинетики гетерогенных реакций термического разложения в случаях, когда по тем или иным причинам нельзя избежать возникновения градиентов температур в исследуемых образцах [59]. При этом точность определения параметров кинетических уравнений достаточна для практического использования в СТМХП для диапазонов температур обжига рудного сырья на обжиговых конвейерных и агломерационных машинах в химической, горно-обогатительной и металлургической промышленности.

Выводы по главе 2

1. Получено математическое описание СТМХП деструкции карбонатов в фосфоритовых окатышах, с учётом тепловых и технологических особенностей функционирования обжиговых конвейерных машин. По результатам вычислительных экспериментов на разработанной математической модели исследована декарбонизация окомкованного фосфоритового сырья с использованием сохраняющих исходную структуру образцов в диапазоне температур и скоростей нагрева действующих конвейерных обжиговых машинах.

Научно обосновано возникновение значительных градиентов температур в исследуемых образцах, связанное с нестационарными условиями нагрева и действием тепловых эффектов реакций декарбонизации, что ограничивает возможность использования существующих методов неизотермической кинетики для определения вида и параметров кинетических уравнений. В вычислительных экспериментах обнаружена взаимосвязь между гетерогенными эндотермическими превращениями и теплофизическими условиями процессов термической декарбонизации.

2. Представлена математическая модель, описывающая влияние скорости нагрева фосфорсодержащего сырья на СТМХП декарбонизации, протекающие при его высокотемпературном обжиге. Исследование проводилось для диапазонов температур действующих обжиговых и агломерационных машин с учетом макрокинетики процессов обжига. Обнаружено существенное влияние скорости нагрева образцов фосфоритных руд на кинетику термического разложения карбонатов. Научно обоснована причина воздействия условий внутреннего теплообмена в реагирующем образце на макрокинетику реакции декарбонизации. Изучено влияние неизотермичности на точность термоаналитических исследований, проводимых с использованием методов неизотермической кинетики с различными скоростями нагрева образцов фосфоритных руд. Нами предложена математическая модель, позволяющая учесть широкий диапазон изменения параметров кинетических уравнений СТМХП декарбонизации. С использованием предложенной модели проведена серия вычислительных экспериментов, направленных на выявление зависимости между скоростью нагрева фосфорсодержащих рудных образцов и эволюцией полей концентрации карбонатов, скоростей превращения и градиентов температуры. Полученные результаты могут быть использованы для выработки оптимальных с точки зрения энергоресурсоэффективности режимов функционирования агломерационных и обжиговых конвейерных машин, которые предполагают оптимизацию процессов термической подготовки фосфоритового сырья за счёт интенсификации тепломассообменных процес-

сов при высокотемпературном обжиге. Формирование указанных режимов позволит снизить топливные и энергетические затраты на термическую подготовку сырья, а также уменьшить общие экономические издержки при производстве за счет применения термического разложения карбонатов.

3. Были исследованы параметры структурно-кинетического уравнения по результатам неизотермического эксперимента, сопровождаемого градиентами температур в исследуемом образце в диапазоне температур химико-технологической системы обжига фосфатного сырья. Учитываются кинетические особенности эндотермической реакции декарбонизации. Используется методика термоаналитических экспериментов и решается обратнокинетическая задача. Полученные результаты, и их точность пригодны для практического использования в химико-энерготехнологических системах термической подготовки сырьевых материалов.

3 МЕТОДЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ ТЕМПЕРАТУРНО- КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РУДНЫХ ФОСФАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

3.1 Моделирование температурно-концентрационной зависимости термических деформаций фосфоритов при нагреве

Фосфор находит широкое применение в химической промышленности и сельском хозяйстве. Производство минеральных удобрений, среди которых значительное место занимают фосфорные, является важной задачей для сельскохозяйственной отрасли. Основным сырьем для их производства служат фосфориты. Теплотехнология производства фосфора предполагает высоко-температурное воздействие на сырье в различных формах и агрегатах и потому знание свойств фосфоритов для моделирования теплоэнергетических процессов весьма актуально.

Термическое производство фосфора сталкивается с необходимостью переработки сырья, химический, гранулометрический и концентрационный состав которого изменяется в широких пределах. При этом проектируемое технологическое оборудование должно обеспечивать высокую эффективность производства для всего возможного диапазона колебания технологических свойств фосфоритов [18]. Надежная, экономичная работа аппаратов, реализующих этапы термической переработки фосфоритов, находится в прямой зависимости от их технологических свойств. Исследования С. В. Панченко свидетельствуют о значительном влиянии теплофизических свойств фосфоритов на процесс обжига [5].

Таким образом, при отклонении свойств сырья от проектных возникает задача адаптации режимов переработки с целью поддержания технико-экономических показателей на требуемом уровне, и решение этой задачи возможно лишь на основе предварительной экспериментальной оценки свойств сырья.

В процессе нагрева фосфорит претерпевает ряд обратимых и необратимых физико-химических превращений, которые будут сопровождаться глубокими изменениями их теплофизических и технологических свойств. Тепло-технические расчеты, проведенные без учета этих изменений, могут носить лишь качественный характер и не вскрывают реальной картины теплообменных процессов.

Однако, современные данные по дилатометрическим характеристиками фосфоритов практически отсутствуют. Сложная композиционная структура фосфоритов и вариации химического состава не позволяют по отдельным измерениям составить полное представление о технологических свойствах [41]. Поэтому необходимо всестороннее исследование фосфоритных руд различного химического состава и структуры в широком диапазоне температур, дающее возможность провести систематизацию и выявить основные закономерности изменения комплекса свойств, а также разработать способы прогнозирования технологических характеристик на основе модельных представлений. Актуальной является задача определения температурно-концентрационной зависимости термических деформаций твердых материалов с реагирующими компонентами на примере фосфоритов, на основании данных химического и минералогического анализов, базирующихся на экспериментальном определении температурных зависимостей всего комплекса отдельных образцов фосфоритов для различных геологических образований и формаций, в широком интервале температур, включая зоны химических превращений. На основе результатов экспериментальных исследований, выявлены основные закономерности образования термических деформаций и наиболее существенные факторы, определяющие поведение фосфоритов в процессе термического воздействия.

Для материалов сложной структуры при оценках коэффициентов расширения следует учитывать влияние отдельных компонентов на итоговое увеличение объема образца [104]. Однако, общие закономерности при этом должны сохраняться. Поскольку минералогический состав фосфоритов и

фосфатно-кремнистых разностей в основном представлен группой минералов фторкарбонатапатита: $\text{Ca}_{10}\text{P}_5\text{CO}_{24}\text{F}_2$, $\text{Ca}_{10}\text{P}_5\text{CO}_{23}\text{F}_3$; $\text{Ca}_{10}\text{P}_5\text{CO}_{23}\text{F}_2(\text{OH})$; $\text{Ca}_{10}\text{P}_5\text{CO}_{23}\text{F}(\text{OH})_2$; $\text{Ca}_9\text{H}_2\text{P}_5\text{CO}_{23}\text{F}(\text{OH})_2$; $\text{Ca}_{10}\text{P}_4\text{C}_2\text{O}_{22}\text{F}_3(\text{OH})$; $\text{Ca}_{10}\text{P}_4\text{C}_2\text{O}_{22}\text{F}_2(\text{OH})_2$; $\text{Ca}_9\text{H}_2\text{C}_2\text{P}_4\text{O}_{22}\text{F}_2(\text{OH})_2$; доломита $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, кальцита CaCO_3 , кварца и халцедона SiO_2 и минеральными примесями, количество составляющих, влияющих на дилатометрические характеристики можно считать конечным, что дает основание выделить наиболее значимые факторы.

Обычно химический состав фосфоритов определяется по процентному содержанию простейших окислов среди которых P_2O_5 , MgO , CO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O , Mn_2O , Fe_2O_3 , FeO .

На разработанной экспериментальной термовесовой установке проводились экспериментальные исследования образцов термических деформаций фосфоритов, различного химического состава, представленных в таблице 3.1.1.

Таблица 3.1.1 – Химический состав образцов фосфоритов

	P_2O_5	CaO	MgO	CO_2	SiO_2	Al_2O_3	K_2O	Na_2O	Fe_2O_3	прочие
№1	21,8	45,3	8,0	19,1	2,9	0,3	0,2	0,5	0,7	1,2
№2	21,1	21,8	4,9	4,0	23,4	1,1	11,0	11,0	1,0	0,7
№3	32,6	47,8	2,0	4,9	8,2	1,3	1,0	1,2	0,6	0,4
№4	21,5	34,4	4,0	9,7	23,5	1,6	0,3	0,5	0,8	3,7
№5	23,2	42,2	7,1	15,7	5,6	0,4	0,8	0,9	0,7	3,4

На рис. 3.1.1–3.1.4 представлены обработанные результаты экспериментов исследованных образцов фосфоросодержащих руд.

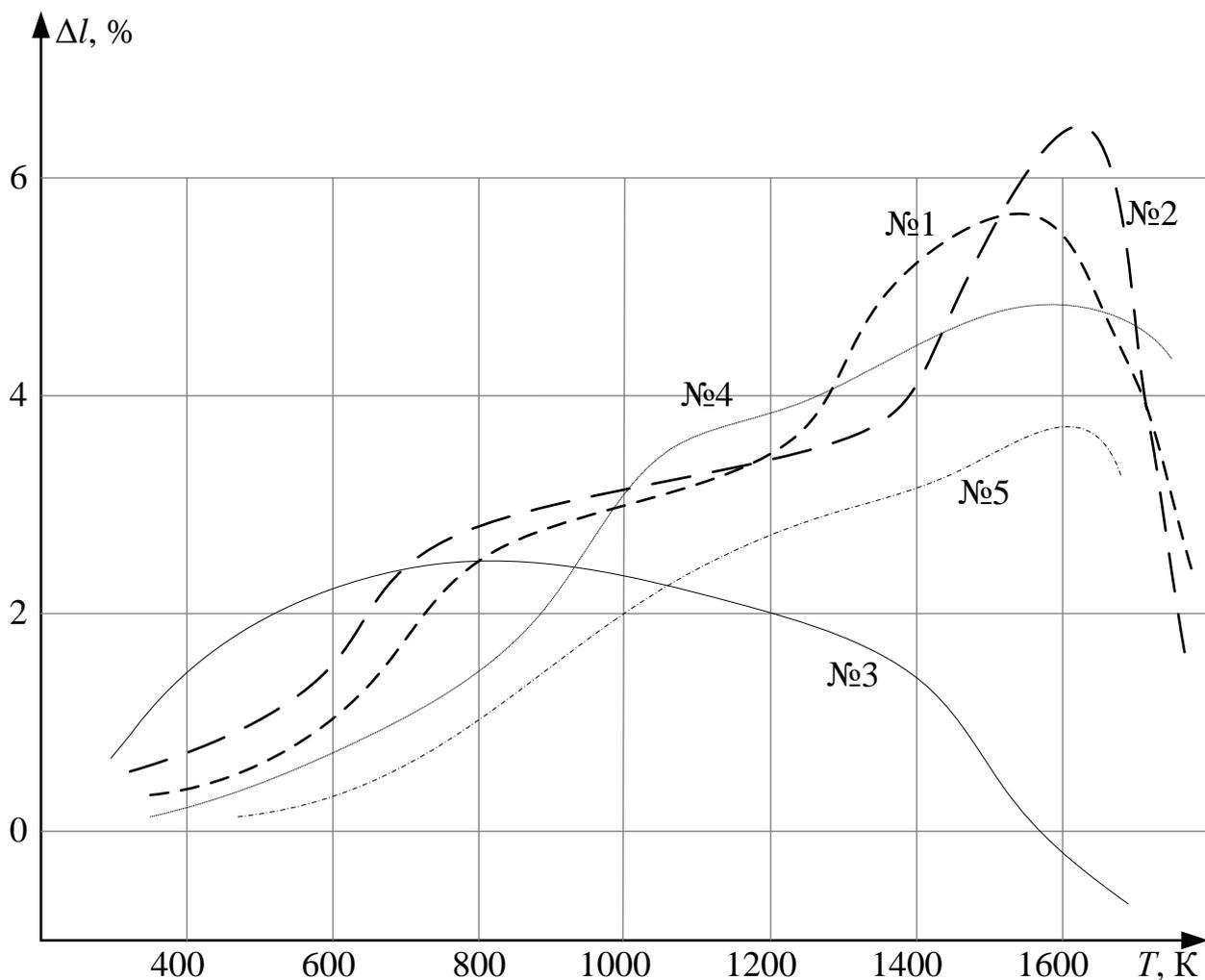
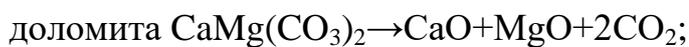


Рисунок 3.1.1 – Дилатометрические кривые исследованных образцов № 1 – 5 фосфоросодержащих руд (исследовано автором)

Характерной особенностью кривых является возрастание производной dl/dT практически на всем интервале измерений. Исключение составляет участок температур от 900 до 1200К. На этом участке скорость изменения удлинения уменьшается. На этом интервале температур в фосфоритах протекают эндотермические реакции, связанные с перестройкой структуры составляющей:



Учитывая, что в фосфоритах карбонаты представлены, в основном, доломитом $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ и кальцитом CaCO_3 , при определении тепловых эффектов использовались теплоты реакций соответственно:

$$Q_1 = 1,21 \cdot 10^5 \text{ Дж/моль} \text{ и } Q_2 = 1,74 \cdot 10^5 \text{ Дж/моль}.$$

Видимо внутренние превращения, приводящие к переходу кристаллических карбонатов в порошкообразные, дают возможность инертному скелету заполнять в процессе расширения образовавшиеся объемы с уплотнением порошкообразных веществ [118]. Следует отметить, что после снижения температуры конечный объем образца не меняется.

Типичный характер зависимостей относительных удлинений фосфоритов и доломитов от температуры приведен на рис. 3.1.2.

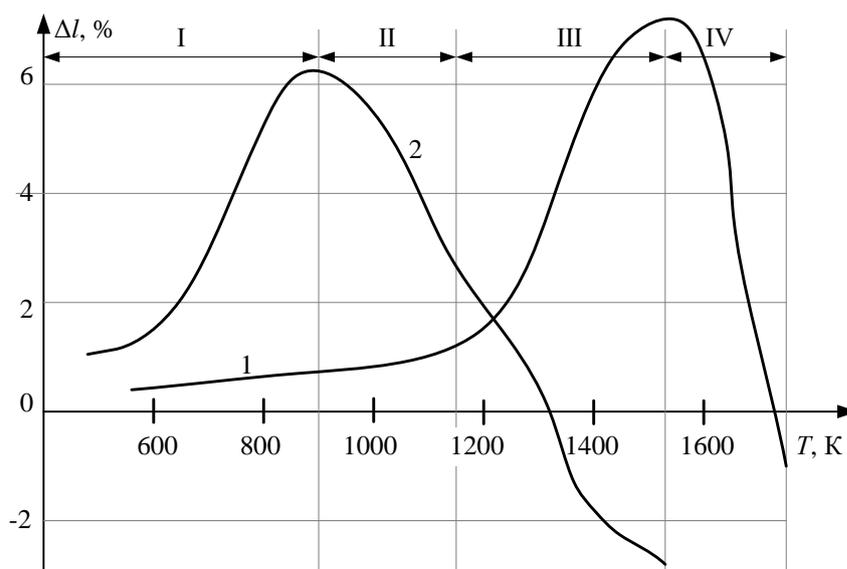


Рисунок 3.1.2 – Зависимость относительных удлинений от температуры: 1 - фосфорит; 2 - фосфатизированный доломит. Скорость нагрева образцов - 0,11 К/с. (построено автором)

Дилатометрические исследования показали, что фосфориты с, содержанием P_2O_5 10% имеют подобный характер зависимости относительных удлинений от температуры. Так на температурной зависимости относительных удлинений фосфоритов можно выделить 4 характерных участка. На пер-

вом участке (в интервале температур от 400К до 900К) наблюдаются относительно небольшие удлинения до 0,5 – 0,8% возрастающие с температурой по закону, близкому к экспоненциальному. В области температур 900 – 1150 К наблюдается дальнейшее увеличение удлинений по аналогичному закону. На третьем участке, начало которого лежит в районе температур 1150-1100 К, форма кривой меняется на резкое возрастание при значительно больших градиентах температуры. На четвёртом участке, при температурах 1500-1600 К наблюдается уменьшение деформации, а при температурах свыше 1700 К наблюдается переход к отрицательным деформациям, связанным с размягчением материала его сдавливанием приложенным усилием (давление на образец в экспериментах составляло около 10^4 кг/м²). На представленных графиках наблюдается абсолютный максимум температурной зависимости относительных удлинений.

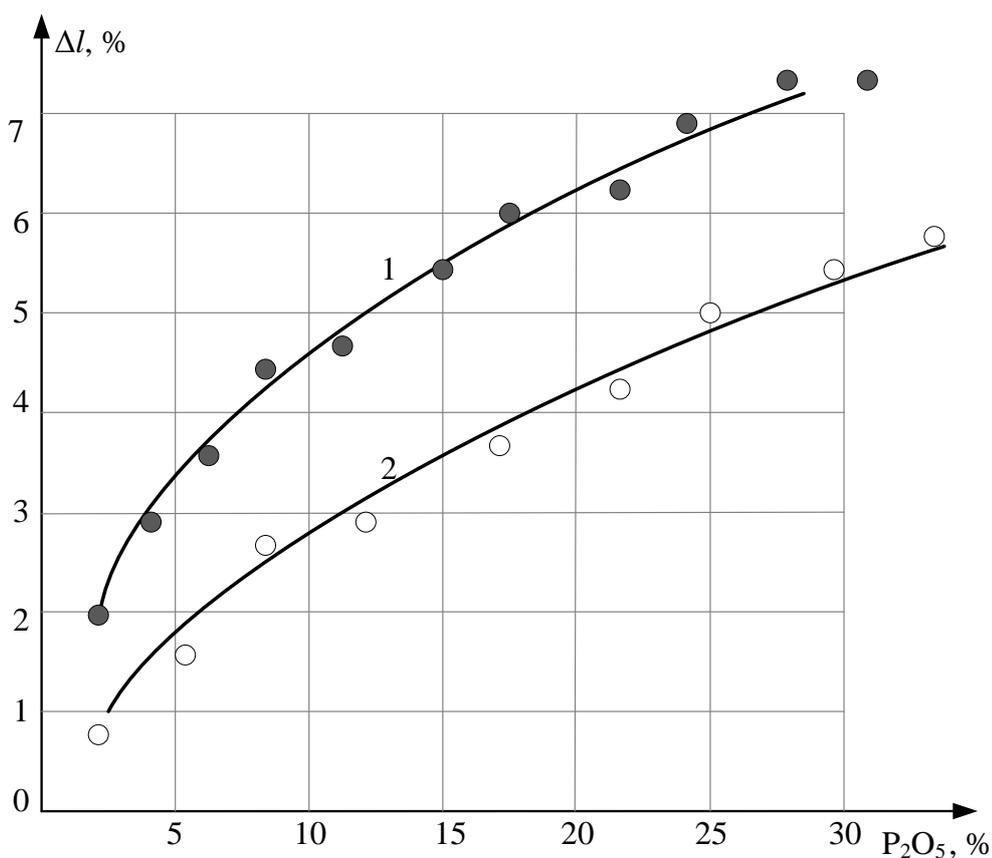


Рисунок 3.1.3 – Зависимость максимальных относительных удлинений фосфоритов от концентрации P_2O_5 : 1 - содержание CO_2 от 10 до 13%; 2 - содержание CO_2 от 2 до 4% (построено автором)

Величина этого максимума, как показывают исследования, возрастает с повышением содержания P_2O_5 в фосфоритовых рудах (рис.3.1.3). При близких по концентрации основного фосфатного вещества, большие расширения имеют фосфориты с повышенным содержанием карбонатов, хотя у карбонатов в чистом виде в этой области температур расширения малы или имеют отрицательный знак.

На четвертом участке наблюдается резкое нарастание отрицательных деформаций. Характерно, что градиенты отрицательных деформаций фосфоритов различного состава существенно различны. Отличный от фосфоритов характер зависимостей относительных удлинений наблюдается у фосфатизированных доломитов с содержанием P_2O_5 не более 3% (рис. 3.1.3). Это практически монотонное увеличение размеров до 1-1,5% в интервале температур от 300К до 980К с переходом к отрицательным деформациям с нарастающим по мере повышения температуры градиентом в интервале температур 1000 - 1700К.

Зависимость максимальных относительных удлинений от модуля кислотности $M_k = (g_{SiO_2} + g_{Al_2O_3}) / (g_{CaO} + g_{MgO})$ фосфоритов представлена на рисунке 3.1.4.

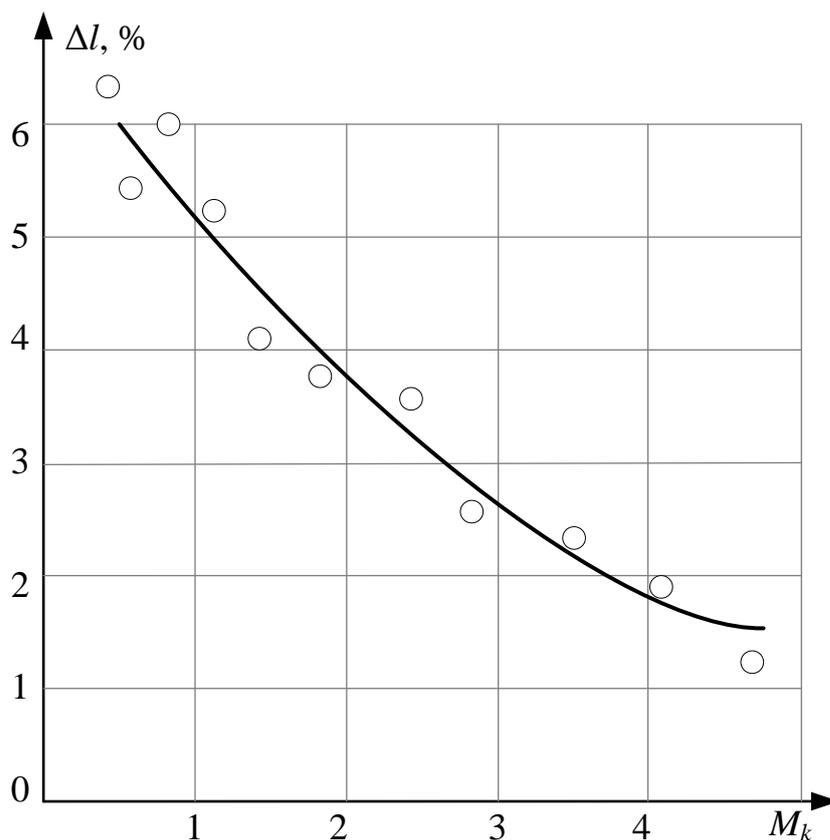


Рисунок 3.1.4 – Зависимость максимальных относительных удлинений от модуля кислотности M_k (построено автором)

Установлено, что фосфориты с повышенным модулем кислотности расплавляются, тем самым увеличиваясь в размерах. Это подтверждает совпадение диапазона температур термической декарбонизации базового фосфатного вещества и возникновением значимой в количественном отношении жидкой фазы. Образование жидких фаз и сопровождающие это качественные изменения структуры материала (от структуры с непрерывной газообразной фазой к ячеистой структуре с однородной твёрдой фазой) приводят к тому, что образующиеся в материале газы не могут удаляться, но порождают рост пор и, как следствие, увеличение объёма материала [21].

Анализ полученных зависимостей термического расширения зависят от температуры, скорости нагрева, химического и минералогического состава фосфоритов и фосфоритовых разностей. Меньшей термической деформации подвержено сырьё, в котором карбонаты служат для скрепления оолитов

фосфатного материала. С увеличением доли карбонатов в фосфоритах термические деформации в высокотемпературном диапазоне возрастают.

Температурные зависимости деформаций фосфоритов и фосфатнокремнистых разностей имеют подобную форму, при этом абсолютные значения относительных удлинений и их градиенты определяются, в основном, концентрациями основных породообразующих минералов и условиями нагрева образцов. Дилатометрические показатели исследуемых материалов зависят, в основном, от концентраций примесей и условий нагрева. Полученные результаты могут применяться в аналогичных процессах обжига и агломерации металлургического сырья.

Приведенные результаты являются значимыми для развития методов анализа и моделирования процессов обжига фосфоритового сырья в обжиговых машинах конвейерного типа в виде окатышей или в спекаемом слое агломерационной машины, они будут применяться в алгоритмическом обеспечении систем принятия решений при оптимизации энергопотребления всей энерготехнологической системы производства фосфора.

Полученные результаты дают качественные и количественные зависимости термических деформаций фосфатного сырья при обжиге окатышей или в процессе агломерации. Они позволяют анализировать влияние на функционирование сложной энергоёмкой химико-энерготехнологической системы производства фосфора, выявить потенциал энергоресурсосбережения, и в конечном итоге, повысить её энергоресурсоэффективность, на основе учёта температурно-концентрационных зависимостей термических деформаций фосфоритов при нагреве.

3.2 Моделирование теплофизических свойств фосфоросодержащих руд и пород решением инверсной задачи теплопроводности

Использование достаточно низких скоростей нагрева в комплексных исследованиях ТФС фосфоритов позволило сузить температурные области

реакций декарбонизации и проводить исследования до начала и по окончании реакций декарбонизации карбонатов с использованием метода, не предусматривающего внутренних стоков теплоты [14]. Эти исследования позволили оценить характер влияния СТМХП на ТФС фосфоросодержащих руд и пород, однако они не отражают динамику изменения свойств в ходе реакций термической декарбонизации.

Практическое значение исследований ТФС в процессе реакций весьма существенно. Это объясняется тем, что в реальных условиях термической обработки и переработки фосфоритов скорости нагрева достаточно высоки, при этом процесс декарбонизации наблюдается в широком температурном диапазоне от 600°C до температур начала размягчения.

В связи с этим целесообразно использовать для исследований ТФС в условиях, близких по характеру нагрева к натурным, методов моделирования, основанных на решении инверсных задач теплопроводности (ИЗТ).

Методы определения ТФС, основанные на решении ИЗТ, отличаются существенными преимуществами: простота реализации экспериментов, отказ от необходимости организации специальных режимов нагрева. Экспериментальные данные, необходимые для решения ИЗТ, представляют замеры температур в нескольких точках образца, которые могут быть получены в исследованиях на термовесовой установке, что позволяет одновременно на одном образце исследовать ТФС и получить информацию для определения вида и параметров кинетических уравнений гетерогенной реакции декарбонизации [34]. Такое совместное исследование целесообразно как с точки зрения сокращения объёмов работ, так и получения более достоверной информации.

Для решения ИЗТ использовалась математическая модель СТМХП обжига, представленная следующим образом:

С учетом основных требований и допущений математическая формулировка задачи в одномерной постановке для плоского образца имеет вид:

$$\begin{cases} \rho C_p(T, \alpha) \frac{\partial T}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda(T) \frac{\partial T}{\partial x} \right) - CQ \frac{\partial \alpha}{\partial \tau}; \\ V = \frac{\partial \alpha}{\partial \tau} = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha). \end{cases} \quad (3.2.1)$$

Здесь α – реакционная переменная, представляющая отношение $\alpha = 1 - G(\tau)/G_0$, где G_0 – количество карбонатного вещества, вступающего в реакцию, $G(\tau)$ – количество не прореагировавшего вещества за время τ , α – степень превращения MgCO_3 , CaCO_3 , ρC_p , λ – теплофизические свойства удельные теплоёмкость и теплопроводность, зависящие от температуры и степеней превращения эндотермических реакций декарбонизации: $\text{MgCO}_3 \rightarrow \text{MgO} + \text{CO}_2 - Q_1$ и $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2 - Q_2$, где $Q_1 = 1.21 \cdot 10^5$ Дж/моль – тепловой эффект реакции разложения MgCO_3 , $Q_2 = 1.78 \cdot 10^5$ Дж/моль – тепловой эффект реакции разложения CaCO_3 , C – теплоёмкость веществ прореагировавших карбонатов, E – энергия активации процессов декарбонизации, k_0 – предэкспоненциальный множитель, x – координата по толщине пластины с полутолщиной X , $x \in [-X; X]$; R – универсальная газовая постоянная, T – температура, ρ – плотность.

Влияние на макрокинетику термического разложения карбонатов, учитывалась распространённой зависимостью: $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$, где n – число, определяемое экспериментально для конкретного фосфатного сырья.

Система уравнений решалась численно при наличии следующих краевых условий:

– начальные условия:

$$T(x, 0) = T_0; \quad \alpha(x, 0) = 0, \quad (3.2.2)$$

– граничные условиями первого рода:

$$T(0, \tau) = T_{n1}; \quad T(X, \tau) = T_{n2}, \quad (3.2.3)$$

где: T_{n1} , T_{n2} – температуры на поверхностях неограниченной пластины, T_0 – начальная температура пластины. Решение приведенной системы уравнений (3.2.1), замыкаемыми граничными условиями (2, 3) осуществлялось методом

прогонки по неявной конечно-разностной схеме, на основе разработанной нами компьютерной модели.

Целью решения ИЗТ являлось определение вида зависимости $\rho C_p(T, \alpha)$ и $\lambda(T)$ при заданных граничных условиях.

В настоящей работе при решении ИЗТ предполагалось, что зависимость объёмной теплоёмкости в системе уравнений (4.2.1) от температуры и степени превращения известна. Выбор вида функции $\rho C_p(T, \alpha)$ основывается на свойстве аддитивности теплоёмкости смеси.

Определение температурной зависимости объёмной теплоёмкости обожжённого материала не представляет методических трудностей и может проводиться обычными методами [70]. Объёмную теплоёмкость сырого материала в диапазоне температур термического разложения карбонатов можно также определить существующими методами, если создать условия, препятствующие протеканию реакции. Такими условиями для процесса декарбонизации является повышенное парциальное давление CO_2 в окружающей среде. Однако проведение таких исследований связано с известными трудностями. Для приближённого определения теплоёмкости ρC_p в интервале температур, в котором при нормальных условиях протекает реакция, могут быть использованы интерполяционные формулы.

Таким образом, в рассматриваемом случае инверсная задача формулируется следующим образом: экспериментально получается температура на поверхностях пластины $T_{п1}$, $T_{п2}$ и хотя бы в одной точке внутри неё, известны параметры кинетического уравнения k_0 и E и вид функции $f(\alpha)$, известны зависимости $\rho C_p(T)$ и скрытая теплота эндотермической реакции декарбонизации SQ . Требуется определить зависимости $\lambda(T)$ и $\rho C_p(T, \alpha)$ при заданных условиях нагрева.

Для решения сформулированной инверсной задачи предлагается использовать прямой метод приближения тепловых потоков, полученных в решениях прямой задачи (3.2.1) с краевыми условиями (3.2.2, 3.2.3).

Тепло, подводимое к реагирующему материалу, расходуется на повышение его температуры и покрытие эндотермических эффектов, вызванных протеканием реакций.

$$q_1 = q_{\text{акк}} + q_p, \quad (3.2.4)$$

где: $q_{\text{акк}} = \rho C_p \frac{\partial T}{\partial \tau} X$ – тепло, аккумулируемое материалом; $q_p = CQ\bar{V}X$ – тепло, идущее на поглощение эндотермической реакцией декарбонизации.

С другой стороны тепловой поток, пересекающий поверхность образца, создаёт градиент температур у поверхности, который зависит от коэффициента теплопроводности образца: $q_2 = \lambda \frac{\partial T}{\partial x}$. (3.2.5)

Если в эксперименте осуществлялся систематический нагрев плоского образца, то учитывая, что в плоскости симметрии тепловой поток отсутствует: $\left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=0} = 0$ для каждой половины образца толщиной X тепловые потоки q_1 и q_2 , определяемые по (3.2.4) и (3.2.5), должны быть равны:

$$\lambda \frac{\partial T}{\partial x} = X \left(\rho C_p \frac{\partial T}{\partial \tau} + CQ\bar{V} \right) \quad (3.2.6)$$

Если в эксперименте с использованием плоского образца толщиной $2X$ измерить температуры на поверхности и в центре образца $T_n(\tau)$ и $T_c(\tau)$, затем использовать их как граничные условия для решения системы (3.2.1 – 3.2.3) для образца полутолщиной X , то искомой зависимостью $\lambda(T)$ является обеспечивающая наилучшее приближение (3.2.6). Его выбор осуществляется по принципу невязки тепловых потоков $|q_1 - q_2| \leq \varepsilon$, где ε – допустимая невязка тепловых потоков.

Для проверки разработанной методики решения инверсной задачи нелинейной нестационарной теплопроводности в реагирующем материале решены контрольно-методические задачи. Схема решения контрольных задач

следующая. Решается прямая задача теплопроводности (3.2.1–3.2.3) с заданными начальными условиями с симметричными граничными условиями, в результате получается температурное поле в образце. Затем, используя температуры на поверхности и в центре образца как граничные условия, решается ИЗТ и определяются теплофизические свойства [123]. Завершающим этапом являются сравнение решения ИЗТ с характеристиками, которые брались в качестве исходных при решении прямой задачи.

В качестве исходных данных для решения методических инверсных задач использовалось поле в пластине толщиной $2X=0,005$ м при симметричном нагреве поверхностей с постоянной скоростью $b=0,5\text{K/c}$. Шаги по пространственной и временной координатам выбирались постоянными и равными $\Delta x=0,833\cdot 10^{-4}$ м, $\Delta \tau=1$ с. Число узлов по пространственной координате равно 61. Начальное распределение температур принималось равномерным и равным $T_0=700$ К.

Объёмная теплоёмкость ρC_p принималась постоянной и составила $3\cdot 10^6\text{Дж}/(\text{м}^3\cdot\text{K})$. Остальные параметры, входящие в систему (3.2.1 – 3.2.3), принимались следующими: $CQ = 5.25\cdot 10^8\text{Дж}/\text{м}^3$, $E/R = 24.5\cdot 10^3$, $k_0=0.2\cdot 10^9$. С принятыми исходными данными решены две контрольные задачи. В первой задаче коэффициент теплопроводности задавался постоянным $\lambda=0.75$ Вт/(м·К). Результаты решения прямой задачи, отнесённые к температуре поверхности образца $T_{\text{п}}$, приведены сплошными линиями на рис. 3.2.1.

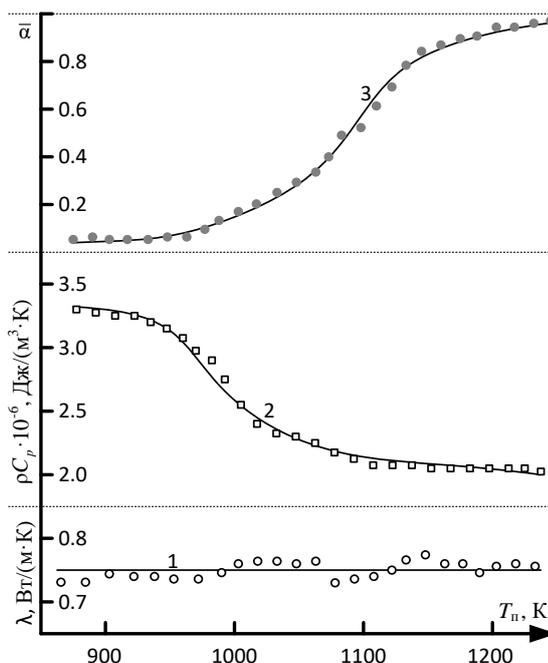


Рисунок 3.2.1 – Результаты вычислительного эксперимента №1: 1 – заданное в прямой задаче значение коэффициента теплопроводности, 2 – объёмной теплоёмкости, 3 – средняя по пространственной координате степень превращения по результатам решения прямой задачи. \circ , \square , \bullet – коэффициент теплопроводности, объёмная теплоёмкость и средняя степень превращения соответственно по результатам решения ИЗТ (построено автором)

При решении ИЗТ допустимая невязка теплового потока составляла $\varepsilon=1\%$.

Анализ полученных результатов показывает, что на всём протяжении реакции относительная погрешность восстановления коэффициента теплопроводности находилась в пределах $\pm 3\%$. При этом погрешность расчёта теплоёмкости не превышала $\pm 2\%$ и степени превращения $\pm 1.5\%$.

Во втором вычислительном эксперименте коэффициент теплопроводности задавался зависящим от температуры:

$$\lambda = \begin{cases} 0,75, & \text{при } T \in [700; 900], \\ 0,75 - 0,00275(T - 900), & \text{при } T \in [900; 1100]. \\ 0,2, & \text{при } T \in [1100; 1300]. \end{cases}$$

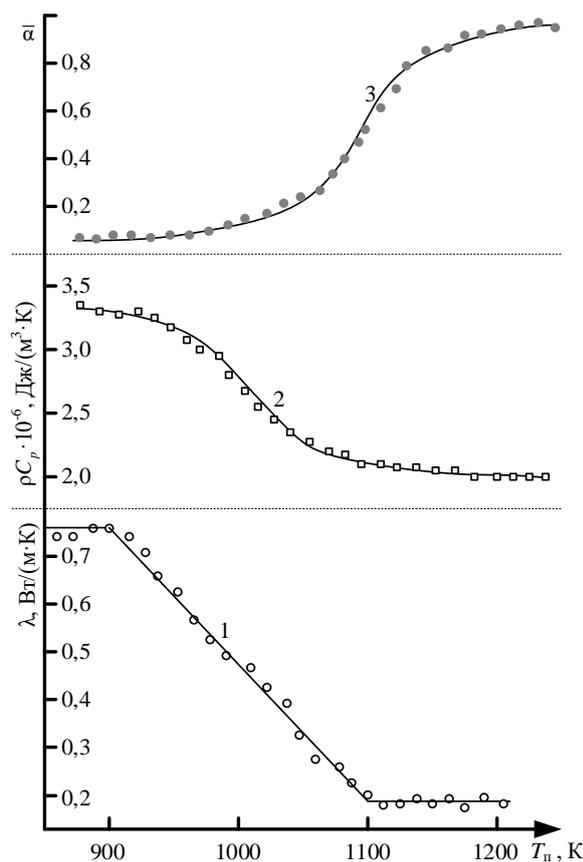


Рисунок 3.2.2 – Результаты вычислительного эксперимента №2: 1 – заданное в прямой задаче значение коэффициента теплопроводности, отнесённое к температуре поверхности, 2 – объёмной теплоёмкости, 3 – средняя степень превращения по результатам решения прямой задачи. \circ , \square , \bullet – коэффициент теплопроводности, объёмная теплоёмкость и средняя степень превращения, соответственно, по результатам решения ИЗТ (построено автором)

Результаты решения второй контрольной задачи, приведены на рисунке 3.2.2. Полученные результаты свидетельствуют о возможности использования предложенного метода для исследования зависимостей ТФС твёрдых реагирующих материалов при наличии значительных тепловых эффектов с достаточной для практики точностью.

Решение ИЗТ осуществлялось с использованием системы уравнений теплопроводности и кинетического уравнения гетерогенной реакции температурной декарбонизации (3.2.1–3.2.3).

Исходными данными для определения ТФС методом ИЗТ являлись результаты температурных измерений в натуральных экспериментах, полученные на термовесовой установке для образцов различных проб, и при исследовании кинетики термической декарбонизации.

Кроме этого, исследуемые образцы подвергались повторным нагревам. Результаты температурных замеров при повторных нагревах использовались для определения температурной зависимости коэффициента теплопроводности отожжённых материалов [12].

Температурные зависимости объёмной теплоёмкости сырого и отожжённого материала задавались по результатам комплексных исследований ТФС. При обработке результатов повторных нагревов в расчетах использовались только температурные зависимости объёмной теплоёмкости отожжённых материалов. Объёмные тепловые стоки реакций приравнивались к нулю.

На рисунках 3.2.3 и 3.2.4 приведены результаты обработки натуральных экспериментов, полученные из решений ИЗТ.

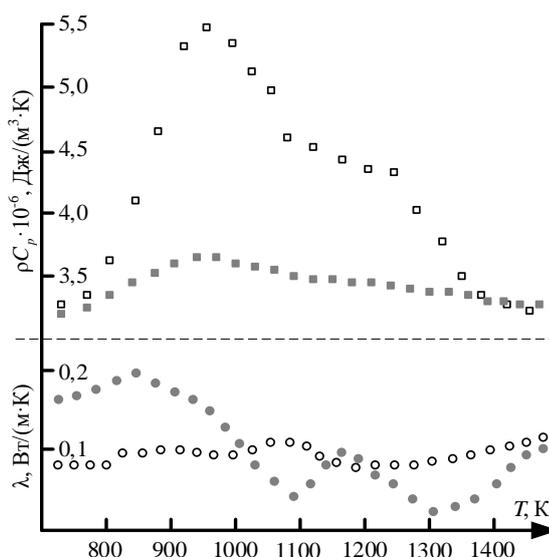


Рисунок 3.2.3 – Результаты обработки натуральных экспериментов. Образец №1:

•, ° - температурные зависимости коэффициентов теплопроводности при первом и втором нагревах, соответственно. ■, □ - температурные зависимости истинной и эффективной объёмной теплоёмкости реагирующего образца, соответственно (построено автором)

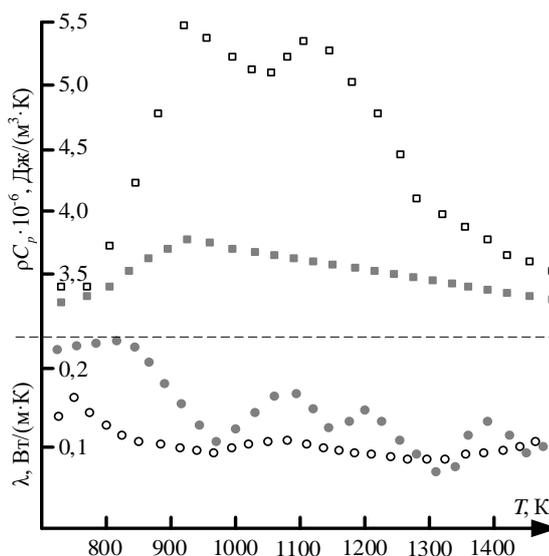


Рисунок 3.2.4 – Результаты обработки натуральных экспериментов. Образец №2:

•, ° - температурные зависимости коэффициентов теплопроводности при первом и втором нагревах, соответственно. ▪, ▫ - температурные зависимости истинной и эффективной объёмной теплоёмкости реагирующего образца, соответственно (построено автором)

К анализу температурной зависимости теплопроводности окомкованного фосфатного сырья привлечены дилатометрические кривые кускового и окомкованного фосфорита, полученные, в параллельных экспериментах.

Результаты проведенных исследований свидетельствуют о значительном влиянии процессов термической декарбонизации фосфоритов на их ТФС. В интервале температур разложения карбонатных минералов коэффициент теплопроводности изменяется в три-четыре раза, истинная объёмная теплоёмкость снижается на 5-25%, в зависимости от концентрации карбонатов, при этом максимумы эффективной теплоёмкости в 2-4 раза превышают значения истинной теплоёмкости.

Наиболее сильное влияние гетерогенного процесса на теплопроводность наблюдается в начале первого этапа декарбонизации, что характерно для всех исследуемых образцов. Причинами снижения теплопроводности реагирующего материала по-видимому являются нарушение теплового контакта кристалликов карбонатов с вмещающей породой в начале процесса и замещение высокотеплопроводных кристаллических включений фазой порош-

коватого тонкодисперсного продукта с низкой эффективной теплопроводностью, по мере развития процесса [108].

Высокое содержание карбонатных минералов в образце способствует наиболее значительным изменениям его коэффициента теплопроводности. Кроме того, в этом фосфорите карбонаты выполняют роль вещества, цементирующего зёрна других порообразующих минералов. Изменение коэффициентов теплопроводности цементирующего вещества в композиционных материалах ячеистого строения оказывает большее влияние на суммарную теплопроводность, чем теплопроводность зёрен. Тот факт, что теплопроводность при обжиге оказывается в отдельных случаях ниже, чем при повторном нагреве, по-видимому связан с совместным действием двух факторов – влиянием потока газообразных продуктов разложения, направленного встречно тепловому потоку и повышением теплопроводности обжигаемых материалов в интервале температур 1200-1400 К в результате их спекания [20].

Значительные различия коэффициентов теплопроводности при первом и втором нагревах в образце связаны с трещинообразованием, наблюдавшемся при охлаждении фосфоросодержащей породы.

Исследования окомкованного фосфатного сырья показывают, что измельчение материала и последующая грануляция приводит к значительным изменениям как абсолютных значений теплопроводности, так и её температурной зависимости. Теплопроводность просушенного окатыша (при 400 К) в 5 раз ниже, чем у аналогичного по составу кускового материала при той же температуре. На температурной зависимости коэффициента теплопроводности выделяются четыре характерных участка. На первом участке (300 – 450 К) происходит резкое снижение теплопроводности, что обусловлено обезвоживанием материала. На втором участке (450 – 800К) теплопроводность возрастает (в отличие от кускового материала аналогичного состава), что характерно для дисперсных систем, имеющих зернистую структуру. На третьем участке (800 – 1200К) теплопроводность снижается и приобретает минимальное значение. Четвёртый участок (выше

1200 К) характеризуется значительным повышением теплопроводности в несколько раз. Таким образом, теплопроводность окатыша, обожжённого до 1420 К выше, чем у просушенного на 10 – 30 % и в 4 раза выше, чем у обожжённого до 1000–1200 К.

Сопоставление результатов теплофизических исследований с результатами термогравиметрических и дилатометрических измерений позволяют сделать следующие предположения о факторах, определяющих температурные зависимости ТФС окомкованного фосфатного сырья.

В процессе окомкования и последующей сушки в окатышах формируется «первичная» жёсткая зернистая структура, характеризующаяся значительной порозностью (около 0,45). Нагрев до температуры 800К не приводит к заметным изменениям этой структуры, о чём свидетельствует близость дилатометрических характеристик окатыша и кускового материала. Теплопроводность просушенного материала определяется в основном порозностью и в значительно меньшей степени, чем в кусковых материалах, зависит от количественного содержания порообразующих минералов.

В результате протекания процесса декарбонизации «первичная» структура частично разрушается, что приводит к значительному снижению теплопроводности и, по-видимому, прочности окатыша, начиная с температуры 800 К. Окомкованный материал в диапазоне температур 800–1200 К претерпевает усадку около 7 %.

Появление жидкой фазы при нагреве выше 1200 К приводит к дальнейшему уплотнению материала до 20% в результате действия сил поверхностного натяжения, и формирование «вторичной» структуры ячеистого строения. Этот процесс сопровождается снижением порозности, значительным повышением теплопроводности и прочности обожжённого материала. Кусковой материал аналогичного состава в том же температурном диапазоне не уплотняется. В результате окатыши исследованной породы, обожжённые до температур 1420–1450 К приобретают более высокую теплопроводность, чем кусковой материал.

3.3 Моделирование температурно-концентрационной и температурно-временной зависимости теплоемкости рудного фосфатного сырья

Прогнозирование пригодности фосфоросодержащего сырья для нужд термической переработки, выбор энергоресурсоэффективных технологических схем, режимов функционирования и адаптация к периодически изменяющимся свойствам фосфатного сырья сталкиваются с отсутствием методик расчёта процессов термической подготовки и переработки, достаточно полно учитывающих специфические особенности и теплофизические свойства сырья [98]. Недостаточно обоснованы и разноречивы данные по кинетике термической декарбонизации, влияющей на теплоёмкость фосфоритов при нагреве, без которых невозможно проведение количественных расчетов СТМХП в промышленных установках обжига и руднотермических печах. Фосфоросодержащие руды и породы имеют сложный и неоднородный полиминеральный состав. Породообразующие минералы при нагревании претерпевают физико-химические превращения, вступают во взаимные реакции, что приводит к изменениям состава и структуры материалов, проявлению тепловых эффектов и в конечном итоге сопровождаются глубокими изменениями ТФС, и в частности теплоёмкости [126]. Поскольку термически активируемые сложные СТМХП определяются кинетическими закономерностями и зависят от условий нагрева, то и теплоёмкость фосфоросодержащего сырья приобретает сложный, температурно-временной и температурно-концентрационный характер зависимостей.

Особенности методического характера возникают при определении теплоёмкости фосфатного сырья, при протекании эндотермических реакций декарбонизации в образцах.

Слабая изученность теплоёмкости фосфоросодержащего сырья, минимум данных о влиянии химического и минералогического состава, структуры материала скорости нагрева на процесс декарбонизации не позволяют использовать имеющиеся в литературе результаты термоаналитических иссле-

дований отдельных типов фосфатного сырья и «чистых» карбонатных минералов для описания процесса декарбонизации фосфоросодержащего сырья [122]. Поэтому для установления влияния эндотермической реакции декарбонизации на теплоёмкость фосфоритов при нагреве требуется экспериментальное изучение процессов обжига с использованием образцов, которые сохраняли бы исходную структуру материала в диапазоне температур близких к имеющимся на практике. Например, в зоне высокотемпературного обжига фосфоритовых окатышей в плотной динамической многослойной массе на конвейере обжиговой машины или в спекаемом слое на ленте агломерационной машины.

Была поставлена задача оценки истинных теплоёмкостей основных породобразующих минералов, и расчета теплоёмкости обожжённого фосфорита с учётом удельных теплоёмкостей составляющих компонентов при вторичном нагреве, во-вторых обоснование метода расчета эффективной теплоёмкости фосфоритов, учитывающего температурно-временную и температурно-концентрационную зависимость истинной теплоёмкости в условиях монотонного нагрева образца и степень превращения гетерогенной эндотермической реакции декарбонизации [1].

Исследовано рудное фосфоросодержащее сырьё при сложной совокупности химического, минералогического и структурного состава.

Исследование теплофизических свойств (ТФС) основных типов фосфоритов предполагает проведение многочисленных экспериментов. Кроме того, наличие химических превращений в фосфоритах определяет целесообразность проведения совместных исследований ТФС и кинетики термически активируемых процессов декарбонизации в условиях по возможности приближенных к реальным.

Для комплексного исследования ТФС фосфоритов и фосфатно-кремнистых разностей использовался метод регулярного режима 3-го рода. Этот метод позволяет получать комплекс ТФС за один эксперимент при монотонном нагреве образца и, обеспечивает достаточную для практиче-

ских целей точность результатов, что особенно важно при исследовании природных рудных пород, характеризующихся существенными неоднородностями структуры и состава, когда невозможно обеспечить абсолютную идентичность образцов. Это качество метода особенно важно при исследовании свойств реагирующих материалов и материалов с изменяющейся структурой, когда скорость нагрева влияет на интенсивность и температурный диапазон термически активируемых процессов.

Для экспериментального изучения ТФС рудных материалов и кинетики декарбонизации использовался метод квазистационарного режима третьего рода. Метод дифференциально-термического анализа (ДТА) применяется для исследования полиморфных, фазовых и других превращений в исследуемом веществе для широкого интервала температур, а хроматографический анализ газов получает все большее распространение при изучении кинетики и механизма реакций, протекающих с изменением состава газовой фазы [6]. Схема установки ДТА в сочетании с хроматографическим анализом газов приведена на рисунке 3.3.1.

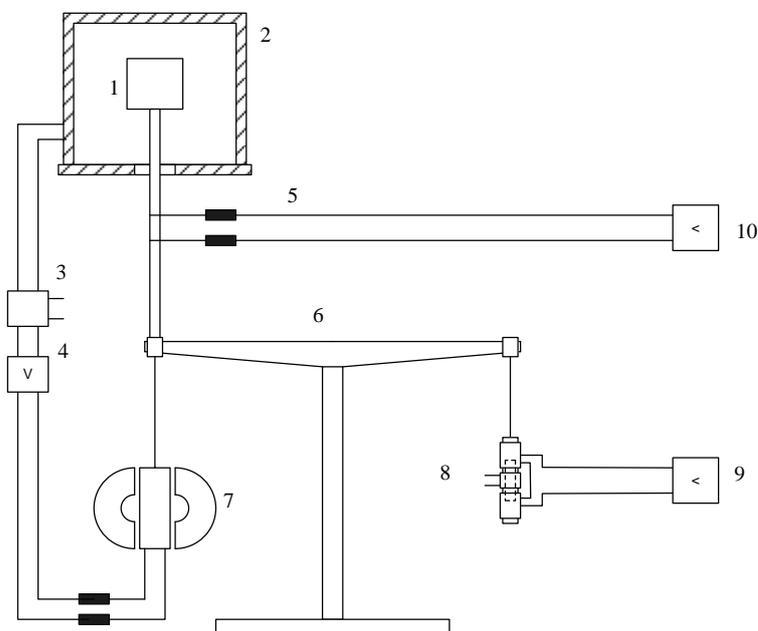


Рисунок 3.3.1 – Структурно-функциональная схема термовесовой установки. 1-образец, 2-печь, 3-устройство программируемого нагрева, 4-регулятор чувствительности, 5-термопара, 6-весы, 7-магнит, 8-дифференциальный преобразователь, 9, 10 - измерительные приборы

В опытной установке, основой которой служил дериватограф Q-1500, реализован квазистационарный тепловой режим монотонного нагрева для комплексного определения ТФС и сравнительный метод, использующий систему тел (образцов), из которых одно имеет известные ТФС. Теоретической основой сравнительных методов комплексного определения ТФС в первом приближении являются решения уравнений теплопроводности для системы тел простейшей геометрической формы [37]. В данной работе использовалась симметричная система пластин (рис.3.3.2).

На рис. 3.3.2 показана схема измерительного блока в виде ячейки с образцом. Исследуемый образец (II) представляет собой склеенные пластины с установленными на них термодатчиками в точках 2, 0, 3. С наружных сторон образца приклеивались притертые пластины эталонного материала(I).

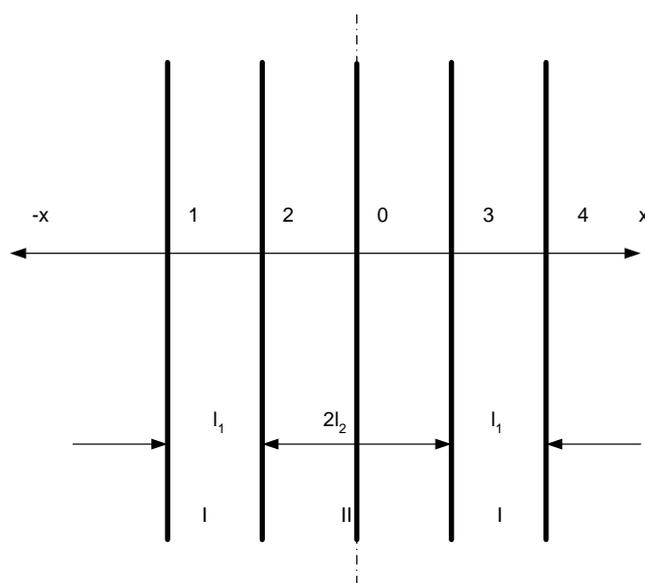


Рисунок 3.3.2 – Схема измерительной ячейки сравнительного метода определения ТФС.

Для организации одномерного процесса нагрева исследуемого образца вся система помещалась в обойму, состоящую из накладок и гофрированной обечайки, обеспечивающей тепловую изоляцию торцевых поверх-

ностей. Накладки и обечайки изготавливались из жаропрочной фольги толщиной 0,12 мм.

Температурный режим образца определялся по показаниям термоэлектрического термометра 1, 4, установленного на одной из наружных поверхностей образца. Обработка измерений производилась для обоих осесимметричных образцов, результаты затем усреднялись. Для измерения степени декарбонизации образца в процессе нагрева вся измерительная ячейка подвешивалась к автоматическим весам дериватографа.

В качестве образца с известными свойствами использовался плавленый кварц, теплофизические свойства которого с достаточной степенью точности известны в широком диапазоне температур и его свойства близки к ТФС изучаемых материалов. Температура в центре эталона, образца и на поверхности эталона измерялась с помощью хромель–алюмелевых термопар и 3-х – точечного потенциометра КСП-4. Разность температур в центре образца и эталона измерялась дифференциальной термопарой, и записывалась вторичным прибором ПСР-01-2М со шкалой в 2 мВ. Для определения величин истинной и средней теплоемкости, а также теплопотребления материала для каждого типа исходных материалов проведено по 5 параллельных опытов, в которых через равные промежутки времени фиксировались значения температуры и проводился анализ газовой фазы.

В качестве образцов для исследования выбраны фосфориты различных месторождений, химический состав некоторых из них представлен в таблице 3.3.1.

Таблица 3.3.1 – Химический состав некоторых из исследуемых фосфоритов, %

№ образца	P ₂ O ₅	SiO ₂	MgO	CO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	п.п.п
Образец 1	23.05	21.9	2.38	6.9	36.5	1.38	1.85	0.55	0.6	2.15	1.5
Образец 2	23.31	26.7	1.61	4.85	36.0	1.08	1.12	0.75	0.63	0.76	1.9
Образец 3	23.94	18.8	2.2	7.38	38.9	1.28	1.19	0.65	0.61	0.65	1.7
Образец 4	23.89	20.37	3.8	5.1	39.4	1.36	1.47	0.66	0.5	0.67	1.6

В эксперименте измерялись температуры в точке 1, перепады температур между точками 1 и 2 и между точками 2 и 3. Методика обработки результатов измерений базируется на решении уравнений теплопроводности для системы пластин с начальным однородным распределением температуры, равной температуре окружающей среды, при изменении температуры на границах по линейному закону.

Для корректного описания ТФС фосфоритов на основе существующих моделей следует предварительно экспериментально определить ТФС исходных образцов и входящих в них компонентов [9]. Аналитические температурные зависимости получают обработкой данных измерений теплоемкости и плотности аппроксимационными методами, например, методом наименьших квадратов или сплайнами.

Теплоемкость композитного материала с можно оценить по аддитивной модели:
$$C_p = \sum_i m_i c_{pi} \quad (3.3.1)$$

где C_p - теплоёмкость рудного образца; m_i - массовая доля минерального компонента; c_{pi} - удельные теплоемкости компонентов.

Плотность фосфоритов, как композитных материалов, рассчитывалась по формуле:
$$\rho = \sum v_i \rho_i, \quad (3.3.2)$$

где ρ_i - плотность i -го компонента; v_i - объемная доля i -го компонента.

Для этого необходимо определить удельные плотности минералов, составляющих фосфориты. Поскольку минералогический состав фосфоритов и фосфатно-кремнистых разностей в основном представлен минералами фторкарбонатапатита $\text{Ca}_{10}\text{P}_5\text{CO}_{24}\text{F}_2$, доломита $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, кальцита CaCO_3 , кварца и халцедона SiO_2 и минеральными примесями, можно выделить наиболее значимое количество составляющих, влияющих на теплоёмкость факторов.

Таким образом, по химическому составу фосфоритов (процентному содержанию простейших окислов, среди которых P_2O_5 , CaO , MgO , CO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , F , K_2O , Na_2O , Fe_2O_3) можно, используя основные связи между массо-

выми долями минеральных составляющих и химическим составом, определить основные ТФС фосфоритного сырья.

На основе реакций разложения основных компонент фосфоритов для фторкарбонатапатита $2(\text{Ca}_{10}\text{P}_5\text{CO}_{23}\text{F}_3\text{R}_x) = 20\text{CaO} + 5\text{P}_2\text{O}_5 + 2\text{CO}_2 + 6\text{F} + \text{R}_x\text{O}$,

доломита $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 = \text{CaO} + \text{MgO} + 2\text{CO}_2$,

кальцита $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$,

рассчитывались массовые доли фосфорита $m_f = 2,79 \text{ g}_{\text{p}_2\text{o}_5}$,

доломита $m_{\text{camg}} = 4,6 \text{ g}_{\text{mgo}}$,

кальцита $m_{\text{ca}} = 1,79(g_{\text{cao}} - 1,58g_{\text{p}_2\text{o}_5} - 1,4g_{\text{mgo}})$,

кремнезема $m_{\text{si}} = g_{\text{si}\text{o}_2}$,

примеси $m_{\text{ot}} = 1 - m_f - m_{\text{camg}} - m_{\text{ca}} - m_{\text{si}}$,

где g_i - относительные содержания окислов, полученные из химического анализа.

Зависимость плотности образцов от содержания фосфора носит явный характер для карбонатных, карбонатно-кремнистых и высококачественных фосфоритов, асимптотически приближаясь к значению плотности, равному 3,1 г/см для субмономинерального фосфорита.

Наименьшую плотность имеют фосфатизированные сланцы. Их плотность лежит в интервале от 2,4 до 2,70 г/см³ при значениях P_2O_5 от 0 до 10%. Это объясняется различной порозностью образцов. Отдельно выделяются карбонатные породы (доломиты) и высококарбонатные фосфориты. Их плотность лежит в интервале 2,75-2,85 г/см при содержании в них P_2O_5 до 15%. Для других видов фосфоритов плотности определились следующим образом: - карбонатные фосфориты с $\text{P}_2\text{O}_5=18-25\%$ - 2,75-2,92 г/см³. Для отдельных составляющих можно найти значения плотностей на основе анализа зависимости плотности от различного содержания компонент (Таблица 7).

В общем случае корреляция свойств от содержания P_2O_5 и минерального состава вполне определена и подтверждает правильность поиска закономерностей для обобщенного описания [117]. Наименьшая плотность фосфатизированных сланцев объясняется различной пористостью образцов.

Таблица 3.3.2 – Плотность минералов и основных компонентов, содержащихся в фосфоритах

Вещество	ρ , г/см ³
Оолиты, цемент	3,1
Доломит, кальцит	2,8 - 2,85
Кремнезем	2,5 - 2,6

Для определения теплоёмкостей составляющих компонентов использовались экспериментально определенные значения, а также решалась система линейных уравнений:

$$C_{pi} = \sum_j m_{ji} c_{ji}, \quad (3.3.3)$$

где C_{pi} - известные из эксперимента значения теплоемкости отобранных образцов; m_{ji} - массовая доля j -го минерального компонента в i -ом образце; c_{ji} - определяемая удельная теплоемкость j -го минерального компонента в i -ом образце. При решении задачи были выбраны экспериментальные значения теплоемкостей девяти наиболее характерных типов фосфоритов.

Расчет теплоемкости фосфоритов в зоне температур реакций декарбонизации можно проводить полагая, что доля прореагировавшего компонента пропорциональна степени превращения (декарбонизации) η :

$$\rho C_p(T, \eta_i) = \rho C_{p0}(T) + [\rho C_{p0}(T) - \rho C_{pR}(T)] \cdot [1 - \eta_i], \quad (3.3.4)$$

где ρC_{pR} , ρC_{p0} - теплоемкости обожженного и исходного фосфорита.

Теплоемкость исходного фосфорита в зоне реагирования определялась экстраполяцией экспериментальных значений. В свою очередь для реагирующих включений, представляющих собой крупно- или среднекристаллические зерна карбоната размером от 0,001 до 0,2 мм, объемная доля исходного непрореагировавшего материала (доломита) при нагреве будет изменяться с появлением продуктов реакции смеси CaO и MgO или ортосиликатов кальция и магния в кремнисто-карбонатных рудах.

Объемная доля непрореагировавшего карбоната v_{c0} может быть выражена через степень декарбонизации η :

$$v_{c0} = [1 + (\eta / (1 - \eta)) (\rho_0 / \rho_R)]^{-1}, \quad (3.3.5)$$

где ρ_0, ρ_R - плотности исходного и обожженного материала. При этом масса реагирующего материала будет представлять собой матричную структуру изолированных включений непрореагировавшего материала в цементе, состоящем из продуктов реакции.

Температурно-временная зависимость истинной теплоемкости в условиях монотонного нагрева образца определяется по степени превращения и температуре. Используя температурно-временную зависимость истинной теплоемкости можно определить также эффективную теплоемкость реагирующего материала, если известна скорость нагрева образца. Удельный тепловой поток, подводимый к реагирующему образцу, идет на нагрев материала и эндотермическую химическую реакцию декарбонизации [50].

Эффективную теплоемкость фосфоритов $\rho C_p^{\text{эфф}}$ в зоне термического разложения можно вычислить из теплового баланса, где учтено влияние реагирующих компонент $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ и CaCO_3 :

$$\rho C_p^{\text{эфф}} \frac{dT}{d\tau} = \rho C_p \frac{dT}{d\tau} + \sum_{i=1}^2 Q_i^0 c_i^0 \frac{d\eta_i}{d\tau}, \quad (3.3.6)$$

где $Q_1^0 = 1,21$ Дж/моль и $Q_2^0 = 1,74105$ Дж/моль - тепловые эффекты реакций разложения и $c_{1,2}^0$ - концентрации реагирующих компонентов. Температурно-временная зависимость эффективной теплоемкости карбоната при различных скоростях нагрева представлена на рис.3.3.5 кривой 1.

Объемная теплоемкость при $\eta=0$ может быть определена экспериментально, если тем или иным способом создать препятствующие протеканию реакции декарбонизации условия. Для процессов декарбонизации $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ и CaCO_3 таким условием является поддержание в требуемом интервале температур парциального давления CO_2 выше равновесного. Реализация таких экспериментальных исследований затруднена, потому искомая

зависимость $\rho C_p(T)$ может быть определена известными приближенными экстраполяционными методами.

Результаты определения температурно-временной зависимости теплоемкости карбонатной составляющей иллюстрируется на рис.3.3.3.

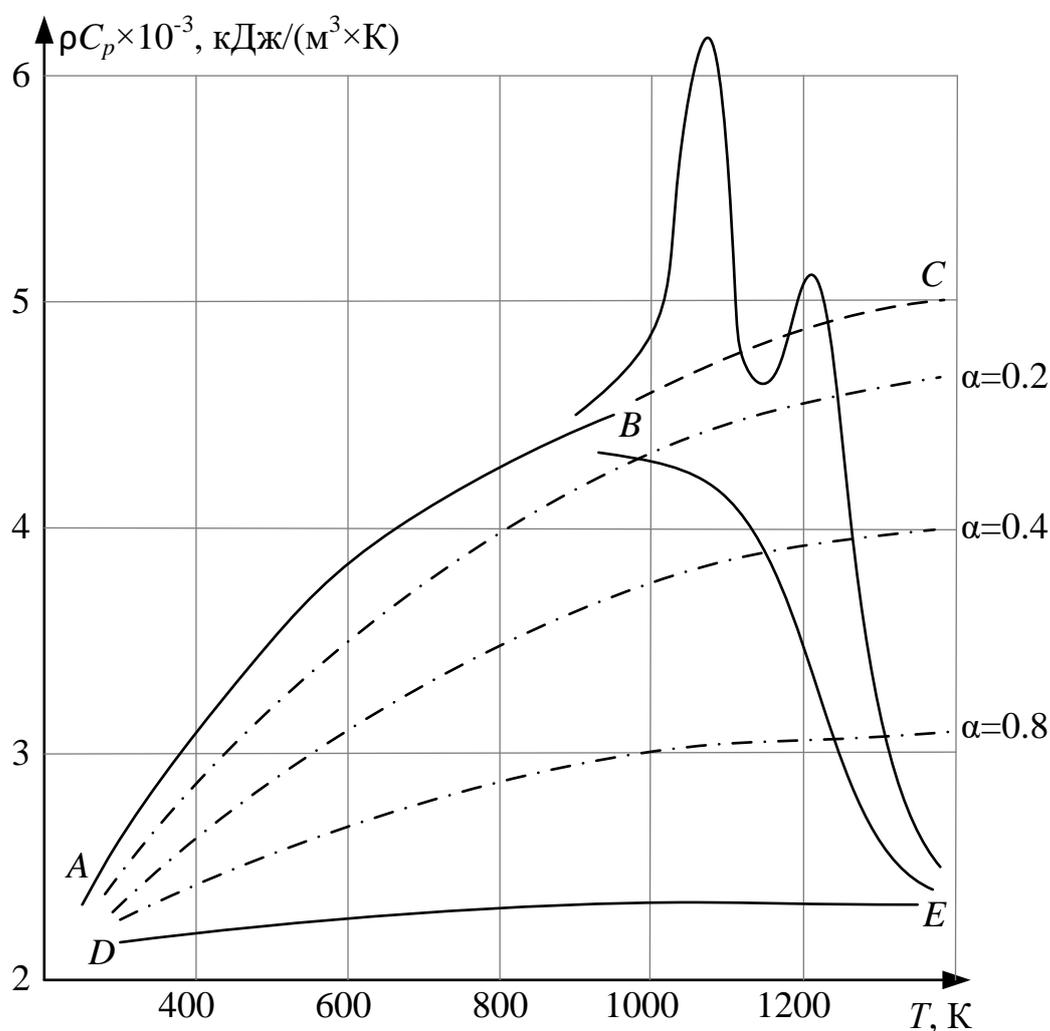


Рисунок 3.3.3 – Зависимость истинной и эффективной теплоёмкостей реагирующих карбонатов (построено автором)

Участок кривой AB соответствует экспериментально полученной зависимости теплоемкости от температуры при $\alpha=1$, Участок BC - определяется по экстраполяционной формуле, Кривая DE соответствует теплоемкости обожженного образца, штрих-пунктирные линии характеризуют температурную зависимость теплоемкости для материала с промежуточными степенями превращения.

Коэффициенты для описания теплоемкости компонентов (Таблица 6) получены путем обработки экспериментальных значений различных типов фосфоритов с различным компонентным составом. Учитывались и модификационные превращения α в β -кварц. Результаты представлены в виде полиномов, имеющих вид: $c_{pi} = \sum_j e_{ji} T^{j-1}$ (3.3.7)

Таблица 3.3.3 – Коэффициенты полиномов для описания теплоемкости, кДж/(кгК), компонентов, определяющих ТФС фосфоритов

	e_1	$e_2 \cdot 10^2$	$e_3 \cdot 10^6$
Фосфатное вещество	0.788	0.061	-0.25
Кремнистая составляющая	0.394	0.150	-0.4 **
	4.150	-0.572	2.7 ***
Карбонаты до реакции	0.410	-0.155	-0.4
Обожженный карбонат	1.943	-0.158	0.98

** до температуры модификационного превращения α в β -кварц ($T = 850$ К)

*** для температур выше 850 К

Осреднённые значения всей совокупности значений теплоемкостей и результата их аппроксимации, полученные методом наименьших квадратов приведены на рис. 3.3.4 – 3.3.7.

Теплоемкости всех минеральных составляющих в диапазоне рабочих температур практически совпадают с приведенными в литературе в пределах 15%. Что касается теплоемкости доломита после термического разложения, то ее значения значительно отличаются от теплоемкости CaO и MgO, поскольку эти окислы вступают в твердофазные реакции с кварцем SiO₂, образуя силикатные расплавы.

Анализ полученных результатов позволяет сделать следующие выводы. Сравнение удельной теплоёмкости выделенной кремнистой составляющей с теплоёмкостью различных модификаций окиси кремния подтверждает структурно-минералогический анализ, определяющий в основном наличие кварца и халцедона. Отличие от справочных значений составляет не более 6% (рис. 3.3.4).

Обработка экспериментальных результатов, методом наименьших квадратов (МНК) позволило описать температурную зависимость удельной теплоёмкости кремнистой составляющей следующими функциями: до температуры модификационного превращения 850К α -кварца в β -кварц - $C_p = 0.394 + 0.0015T - 0.4 \cdot 10^{-6}T^2$; выше температуры 850К - $C_p = 4.15 - 0.57 \cdot 10^{-2}T - 0.27 \cdot 10^{-5}T^2$.

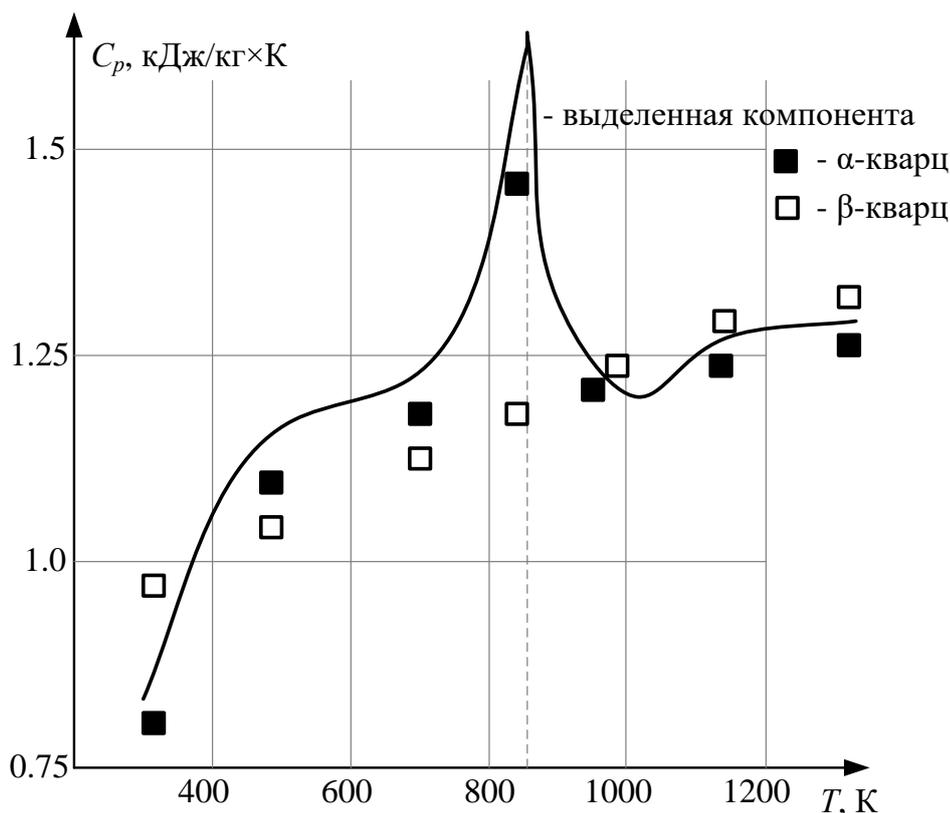


Рисунок 3.3.4 – Зависимость удельной теплоемкости кремнистой составляющей фосфорита и кварца от температуры (построено автором)

Экспериментальные значения теплоёмкостей фосфатной составляющей близки к теплоёмкости чистого апатита, при температурах 500-900 К, превышая теплоёмкость последнего на 14%.

Аппроксимация по МНК экспериментов по определению удельной теплоёмкости фосфатной компоненты, позволила получить температурную зависимость вида: $C_p = 0.788 + 0.61 \cdot 10^{-3}T - 0.25 \cdot 10^{-6}T^2$.

Удельная теплоёмкость карбонатной составляющей, состоящей в основном из доломита определена до температур начала реакции декарбонизации и отличается при $T=900$ К на 9%, и может быть аппроксимирована МНК выражением $C_p = 0.41 + 1.55 \cdot 10^{-2} T - 0.4 \cdot 10^{-6} T^2$.

Для определения теплоёмкости обожжённого фосфорита были экспериментально получены удельные теплоёмкости составляющих компонентов при вторичном нагреве. Теплоёмкости кремнистой и фосфатной составляющих практически совпадают с сырым фосфоритом, так как до температур 1000–1100 К не претерпевают особых превращений, влияющих на их теплоёмкость.

Теплоёмкость прореагировавшего доломита $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 = \text{CaO} + \text{MgO} + 2\text{CO}_2$, представляющего собой тонкодисперсную порошковую смесь окислов CaO и MgO существенно отличается от справочных данных. Это объясняется тем, что эти окислы вступают в твердофазные реакции с кварцем SiO_2 , образуя силикатные расплавы. Поэтому теплоёмкость прореагировавшего карбоната нельзя считать за истинную теплоёмкость окислов. Это обобщённая характеристика всех прореагировавших материалов, служащая для расчёта истинной теплоёмкости фосфоритов. С использованием МНК, такая зависимость может быть описана функцией от температуры - $C_p = 1.943 - 0.158 \cdot 10^{-2} T + 0.98 \cdot 10^{-6} T^2$.

Расчетные значения объемной теплоемкости фосфорита и карбонатно-кремнистого фосфорита, полученные с использованием результатов, представленных выше исследований теплоемкости основных породообразующих минералов, хорошо согласуются с полученными нами экспериментальными данными.

Таким образом экспериментально выявлены основные закономерности и наиболее существенные факторы, определяющие поведение фосфоритов в процессе термического воздействия.

Решены следующие научно-практические задачи:

1. Разработка обобщающих зависимостей для оценки теплоёмкости твердых материалов с реагирующими включениями, компонентами.

2. Получены экспериментальные данные для фосфоритов различных месторождений и показана независимость свойств от геологии.

3. Проведено исследование теплоёмкости рудного материала и подтверждена адекватность с результатами обобщенного описания.

Впервые получены следующие основные результаты:

1. Создана автоматизированная экспериментальная установка для экспресс-исследований теплофизических свойств и процесса декарбонизации фосфоритов.

2. Изучены физико-химические процессы, происходящие в кусковых фосфоритах и фосфатно-кремнистых разностях при термическом воздействии.

3. Экспериментально определены значения теплоёмкости некоторых основных типов фосфоритов для различных геологических образований.

4. Получены аппроксимационные зависимости для оценки коэффициентов теплоемкости в рабочем диапазоне температур действующих агрегатов термической обработки.

5. Получены обобщенные зависимости теплоёмкости от химического состава и температуры.

6. Разработано алгоритмическое обеспечение для расчета коэффициента теплоемкости фосфоритов, позволяющее определять свойства во всем диапазоне термической подготовки, включая зону температур декарбонизационного обжига.

Экспериментально и численно исследовано влияние СТМХП декарбонизации фосфоросодержащего сырья на истинную и эффективную теплоёмкость в диапазоне температур зоны высокотемпературного обжига сырья, используемого на действующих конвейерных обжиговых и агломерационных машинах.

Получены результаты, использование которых позволит определять режимы нагрева и обжига рудного сырья при переработке отходов рудников и отвалов с минимальными затратами топливно-энергетических ресурсов. При проведении натуральных и вычислительных экспериментов учитывалась широкая вариация скоростей нагрева.

Установлено влияние на теплоёмкость тепловых эффектов реакции декарбонизации и изменения структуры материала, что ограничивает возможность использования существующих методов для определения ТФС. Обнаружена связь между теплофизическими условиями протекания реакции декарбонизации и сопутствующими гетерогенными эндотермическими превращениями. Анализ полученных экспериментальных данных свидетельствует о значительном влиянии процесса декарбонизации и внутреннего теплообмена на теплоёмкость. Величины погрешностей определения теплоёмкости зависят от методики термоаналитических экспериментов, размеров образцов, теплового эффекта декарбонизации, концентрации реагирующей фазы и возрастают с увеличением скорости нагрева образцов, то есть с возрастанием факторов, увеличивающих крутизну поля градиентов температур в образцах.

Технологические условия проведения термической подготовки фосфатного сырья, во многом определяются влиянием на теплоёмкость эндотермической реакции декарбонизации при нагреве в широком диапазоне скоростей нагрева в плотной многослойной динамической массе окатышей на колосниковой решётке действующих обжиговых конвейерных машин, что позволит более корректно определять оптимальные энергоресурсоэффективные режимы обжига.

3.4 Комбинированная математическая модель теплопроводности композиционного рудного фосфатного материала с реагирующими включениями карбонатов

В результате тепловых эффектов реакций и связанных с реакцией структурных изменений, теплофизические свойства приобретают сложный динамический температурно-временной и температурно-концентрационный характер зависимости. В связи с этим, очевидно, что исследование теплопроводности фосфоритов и фосфатно-кремнистых разностей должны проводиться с учетом происходящих в них термически активируемых процессах [33].

Исследования минералогического состава фосфоритов и фосфатно-кремнистых разностей показывают, что основную массу этих пород составляют следующие минералы: фторкарбонатапатит $\text{Ca}_{10}\text{P}_5\text{CO}_{24}\text{F}_2$ доломит $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, кальцит CaCO_3 , кварц и халцедон SiO_2 и минеральные примеси. По структурно-минералогической классификации можно выделить следующие основные типы фосфоритов: неяснозернистые, зернистые, оолитовозернистые, зернисто-псаммитовые. Зерна фосфоритов могут быть представлены чистыми минералами кварца, халцедона, обломками кремнистых пород, карбонатами, гидроокислами железа и фосфатным веществом. Часто наблюдаются смешанные кремнисто-фосфатные и карбонатно-фосфатные зерна. Оолиты округлой формы представлены фосфатом простой и сложной структуры. Иногда встречаются обломки оолитов. Весь этот зернистый материал сцементирован фосфатным, карбонатным или кремнистым цементом, реже встречаются их сочетания. Учитывая, что большинство фосфатных руд представляют собой включения фосфата, карбоната, кремнезема и минеральных примесей в цементирующем материале в различных пропорциях, то появляется возможность расчета коэффициента теплопроводности на основе известных структурных моделей. Основной компонентой, определяющей структуру модели расчета коэффициента теплопроводности фосфоритов, является фосфат, представленный оолитами окатанной формы размером 0,05-

0,5 мм. При анализе шлифов фосфоритов основных промышленных типов руд при различном содержании P_2O_5 можно выделить следующие типы структуры:

- матричная структура с изолированными включениями фосфата;
- переходная структура от матричной к взаимопроникающей;
- взаимопроникающая инвариантная структура;
- матричная структура с изолированными включениями карбонатов и кремнезема;

К первой структуре относятся фосфатизированные кремни и доломиты с небольшим содержанием 5-12% фосфатного вещества, бедные фосфоритные, кремнисто-карбонатные, пелитоморфно-кремнистые, забалансовые и метаморфизованные руды с содержанием P_2O_5 20%, что соответствует 50% фосфатного вещества.

Замечено, что увеличение объемной доли фосфата до 50% не приводит к заметному точечному контактированию оолитов между собой. Фосфатное вещество представлено оолитами или частицами эллипсоидальной формы, характеризующиеся концентрически зональным строением. Размеры оолитов от 0,04 до 0,3 мм. Основная масса оолитов простого строения. Оолиты фосфорита заключены в цементирующем материале и не соприкасаются друг с другом (базальный тип цемента). Редко встречаются участки с цементом, выполнения пор между соприкасающимися зернами. Цемент в основном сложен карбонатной массой от мелкозернистой до криптокристаллической структуры. Зерна карбоната изометричной, вытянутой формы с размерами от 0,001 до 0,2 мм.

Теплопроводность таких фосфоритов можно рассчитать по модели трехкомпонентной смеси с замкнутыми включениями:

$$\lambda = \lambda_1 \left(\frac{m_2}{1 - m_1} \left[1 - \frac{1 - m_1}{(1 - v_{12})^{-1} - m_1/3} \right] + \frac{m_3}{1 - m_1} \left[1 - \frac{1 - m_1}{(1 - v_{13})^{-1} - m_1/3} \right] \right), \quad (3.4.1)$$

где: $v_{12} = \lambda_2/\lambda_1$, $v_{13} = \lambda_3/\lambda_1$, λ_1 - коэффициент теплопроводности цемента, λ_2 и λ_3 - коэффициенты теплопроводности включений, m_1 - объёмная концентрация цемента, m_2 и m_3 объёмные концентрации включений.

Дальнейшее увеличение объёмной доли оолитов в фосфорите до 60% приводит к точечному контактированию включений с последующим смыканием изолированных объемов, при этом структура в целом приближается к структуре с взаимопроникающими компонентами, Такую систему можно отнести к переходной, которой соответствуют карбонатно-кремнистые и частично высококачественные фосфориты.

Структура с взаимопроникающими компонентами является инвариантной по отношению к свойствам компонент и для ориентировочных расчетов можно принять соответствующие данной структуре значения объёмной доли фосфата, равные 70% (P_2O_5 29 %).

В фосфоритах с большей концентрацией фосфата наблюдается появление фосфатцемента и плотное слияние оолитов фосфатного, вещества. Одновременно с этим нарушается непрерывность доминировавшей ранее компоненты (цемента) и происходит переход структуры от взаимопроникающих компонент к изолированным включениям, и смена доминирующей компоненты. К данному типу структуры относятся почти все высококачественные фосфориты с содержанием фосфата 73,8% ($P_2O_5 > 30\%$). Структура фосфорита оолитовая. Порода представлена плотно прилегающими друг к другу оолитами зональноконцентрического строения, где чередуются зерна халцедона с фосфатным веществом. Размер оолитов в среднем около 0,2 мм. Цемент породы - аморфный фосфат. Карбонаты наблюдаются в цементе пор и контактовом цементе (в пунктах соприкосновения зерен). В качестве терригенных примесей присутствуют угловатые зерна кварца размером 0,08-0,2 мм. Кварц представлен в основном обломками монокристаллов, реже обломками поликристаллических образований. По трещинкам породы развиты минералы железа. Коэффициент теплопроводности этих фосфоритов можно

рассчитать по модели трехкомпонентной смеси, в которой цементом служит фосфатное вещество.

Данные математические модели теплопроводности могут быть применены в любом температурном интервале, где сохраняется неизменной структура самого материала и известны коэффициенты теплопроводности составляющих компонент [83]. К таким материалам можно отнести фосфатизированные кремни, кремнистые, высококачественные и мономинеральные фосфориты.

Однако описать изменения коэффициента теплопроводности от температуры высококарбонатных фосфоритных руд из-за наличия эндотермических реакций декарбонизации доломита по приведенным моделям не удастся. Это связано с изменением структуры реагирующего материала и соотношения компонент, а следовательно и его, теплопроводности от кинетических параметров реакции декарбонизации.

Включения реагирующей компоненты фосфоритов представляют собой крупно- или среднекристаллические зерна карбоната размером от 0,001 до 0,2 мм, которые в процессе реакции термодеструкции образуют новые вещества: $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 = \text{CaO} + \text{MgO} + \text{CO}_2$, которые в свою очередь вступают в твердофазные реакции с образованием ортосиликатов кальция и магния.

Различными методами было показано, что для разложения отдельных частиц карбонатов применимо топохимическое представление о сокращающейся оболочке. Как показывают исследования, процесс термической декарбонизации протекает преимущественно на границе раздела фаз, с появлением в этих местах новой фазы [106]. Развитие процесса может осуществляться как за счет роста старых зародышей, так и путем образования новых. Причем условием возникновения зародышей новой фазы в толще материала является значительное отклонение от состояния равновесия.

Модель реагирующего зерна может быть представлена исходным непрореагировавшим материалом (доломитом), заключенным в оболочку продуктов реакции - порошкообразную смесь окислов CaO и MgO или орто-

силикатов кальция и магния в кремнисто-карбонатных рудах. Объемное соотношение этих двух фаз будет изменяться в процессе декарбонизации и определяться степенью превращения фосфорита:

$$m_c = \frac{(1-\alpha)/\rho_c}{(1-\alpha)/\rho_c + \alpha/\rho_{об}} = \left(1 + \frac{\alpha}{1-\alpha} \frac{\rho_c}{\rho_{об}}\right)^{-1}, \text{ где: } m_c - \text{объемная доля непрореагировавшего карбоната (сырого материала); } \rho_c \text{ и } \rho_{об} - \text{удельная плотность сырого и обожженного материала; } \alpha - \text{степень декарбонизации фосфорита.}$$

При этом масса реагирующего материала будет представлять собой матричную структуру изолированных включений непрореагировавшего материала в цементе, состоящем из продуктов реакции. Теплопроводность такой системы можно определить по известному соотношению:

$$\frac{\lambda}{\lambda_{об}} = 1 - \frac{m_c}{1/(1-v) - (1-m_c)/3}, \quad v = \frac{\lambda_c}{\lambda_{об}}, \quad (3.4.2)$$

где: λ - коэффициент теплопроводности системы; $\lambda_{об}$ - коэффициент теплопроводности обожженного материала (цемента); λ_c - коэффициент теплопроводности сырого материала (включений).

Используя метод расчета многокомпонентной системы путем последовательного сведения к двухкомпонентной можно рассчитать коэффициент теплопроводности композиционного материала с реагирующими включениями.

Таким образом, для описания теплопроводности фосфатного сырья различных месторождений необходимо знать температурную зависимость теплопроводности отдельных компонент, химический или минералогический состав и кинетические параметры гетерогенной реакции декарбонизации для данного типа фосфорита.

Для корректного описания теплопроводности фосфоритов на основе существующих моделей следует предварительно определить теплопроводность входящих в них компонент [106]. Это можно осуществить обработкой экспериментальных значений теплопроводности и плотности методом

наименьших квадратов с использованием вида функции для выбранной модели.

В данной работе использован именно такой подход, когда для плотности образцов использовалась зависимость: $\rho = \sum_i m_i \rho_i$ где: m_i - объемная доля i - того компонента; ρ_i - плотность i - того компонента.

Для расчета коэффициента теплопроводности фосфоритов необходимо знать объемные доли основных компонент. Для этого необходимо определить удельные плотности минералов, составляющих фосфориты.

Зависимость плотности образцов от содержания P_2O_5 носит явный характер для карбонатных, карбонатно-кремнистых и высококачественных фосфоритов, асимптотически приближаясь к значению плотности, равному 3,1 г/см для субмономинерального фосфорита.

Наименьшую плотность имеют фосфатизированные сланцы. Их плотность лежит в интервале от 2,4 до 2,7 г/см³ при значениях от 0 до 10%. Это объясняется различной порозностью образцов. Отдельно выделяются карбонатные породы (доломиты) и высококарбонатные фосфориты. Их плотность лежит в интервале 2,75-2,85 г/см³ при содержании в них P_2O_5 до 15%. Для других видов фосфоритов плотности определились следующим образом:

- карбонатные фосфориты с $P_2O_5=18-25\%$; $\rho=2,75-2,92$ г/см³
- карбонатно-кремнистые высококачественные с $P_2O_5=25-30\%$; $\rho=2,9-3,01$ г/см³;
- высококачественные до субмономинеральных с $P_2O_5=30-35\%$; $\rho=2,96-3,1$ г/см³.

Из данной зависимости можно определить плотности минералов или основных компонент, составляющих фосфориты. Так плотность фосфатного вещества оолитов и цемента равна 3 г/см³; плотность карбонатов (доломит кальцит) лежит в интервале 2,8-2,85 г/см³; плотность кремнезема равна 2,5-2,6 г/см³, что согласуется с данными, описанными в литературе.

Следовательно, зная точные значения плотности фосфоритов, можно выделить руды наиболее богатые фосфатным веществом.

На рисунке 3.4.1 показаны расчетные значения плотности двухкомпонентных систем и результаты натуральных экспериментов: 1 - фосфат-карбонат; 2 - фосфат-кремнезем; 3 - фосфат-примеси. Смещение экспериментальных значений плотности по-видимому обусловлено разностью порозности образцов.

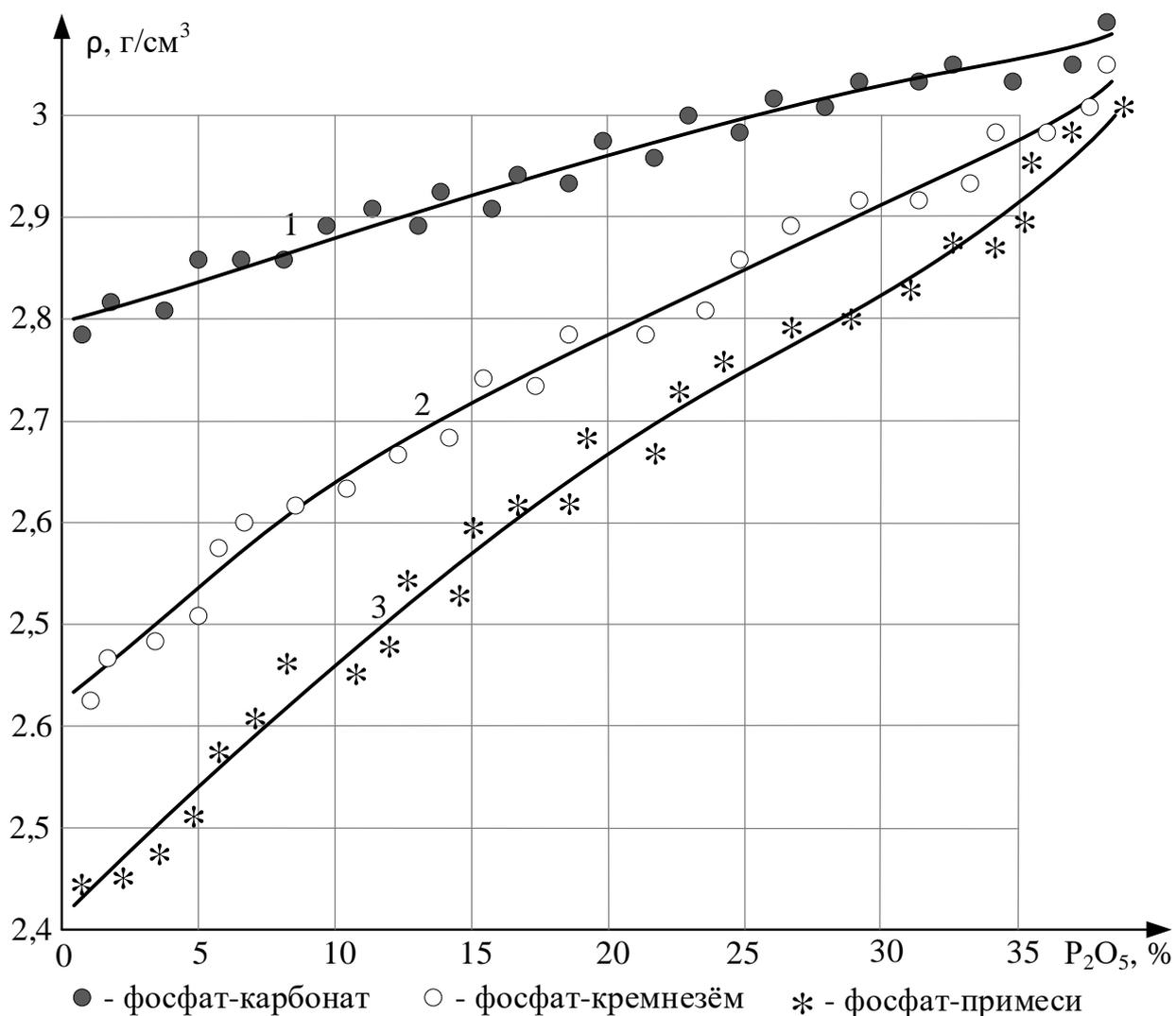


Рисунок 3.4.1 – Зависимость плотности образцов от содержания фосфата (построено автором)

Характерная зависимость плотности фосфоритов от содержания фосфата позволяет предположить о существовании аналогичных корреляций и

других свойств фосфоритов. В частности, проведенное в данной работе обобщение по теплопроводности методом наименьших квадратов показало, что зависимость от минерального состава весьма существенна.

На рисунке 3.4.2 представлены экспериментальные значения коэффициентов теплопроводности фосфоритов (3.4.1) и фосфатизированных сланцев (3.4.2), при $T=373\text{K}$, т.е. в просушенном состоянии, в зависимости от процентного содержания P_2O_5 . Можно отметить, что с увеличением содержания фосфатного вещества в образце, теплопроводность фосфоритов снижается. Наименьшую теплопроводность имеют высококачественные фосфориты. Наибольшие значения ($\lambda \sim 6,5 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$) имеют фосфатизированные кремни.

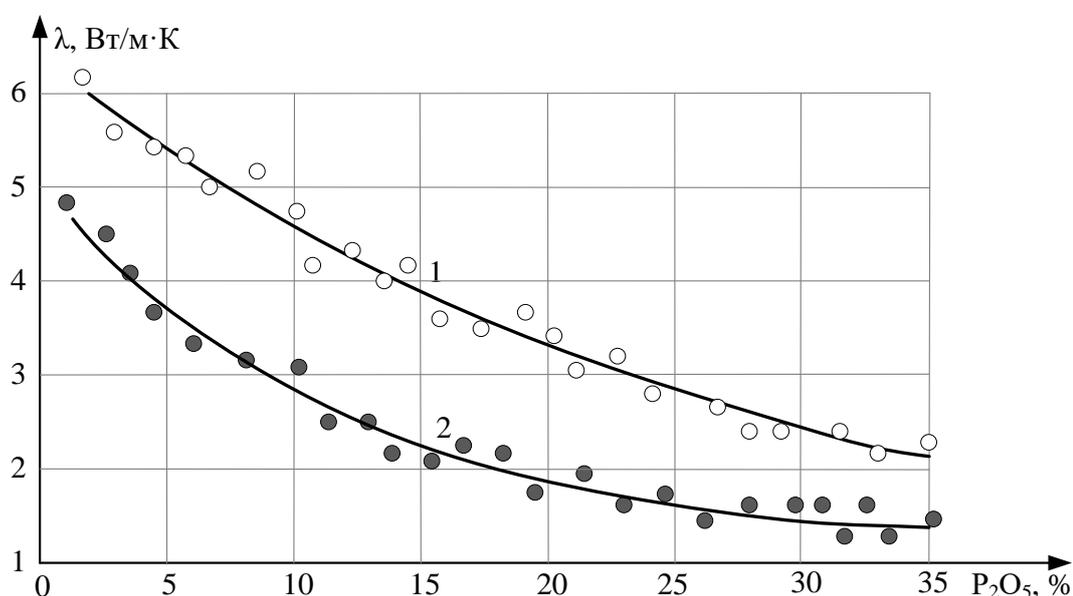


Рисунок 3.4.2 – Зависимость коэффициентов теплопроводности λ , Вт/м·К фосфорных руд от содержания фосфата (построено автором)

Высококарбонатные породы (фосфатизированный доломит) имеют коэффициент теплопроводности в районе $4,0 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$, а доломит — $4,5 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$. Для проведения расчетов по структурным моделям предварительно были определены значения коэффициентов теплопроводности отдельных компонент, в качестве которых были приняты, как указано выше, фосфат, карбонаты, кремнезем и примеси, и модель выбиралась согласно описанным выше положениям. Определение теплопроводности составляющих проведено ме-

тодом наименьших квадратов (нелинейный случай). В качестве определяющей выборки экспериментальных значений теплопроводности фосфоритов выбирались значения, полученные во всем диапазоне минералогического состава фосфоритов.

Таким образом, были получены коэффициенты теплопроводности фосфатного вещества, кремнезема, сырого и прореагировавшего карбоната.

Получить стройную зависимость изменения коэффициента теплопроводности примесей от температуры не удалось, это по-видимому связано со значительным различием состава примесей в отобранных для расчетов фосфоритов и их незначительным объемным содержанием. В таком случае расчет проводился для трех компонент, результаты которых представлены на рис. 3.4.3.

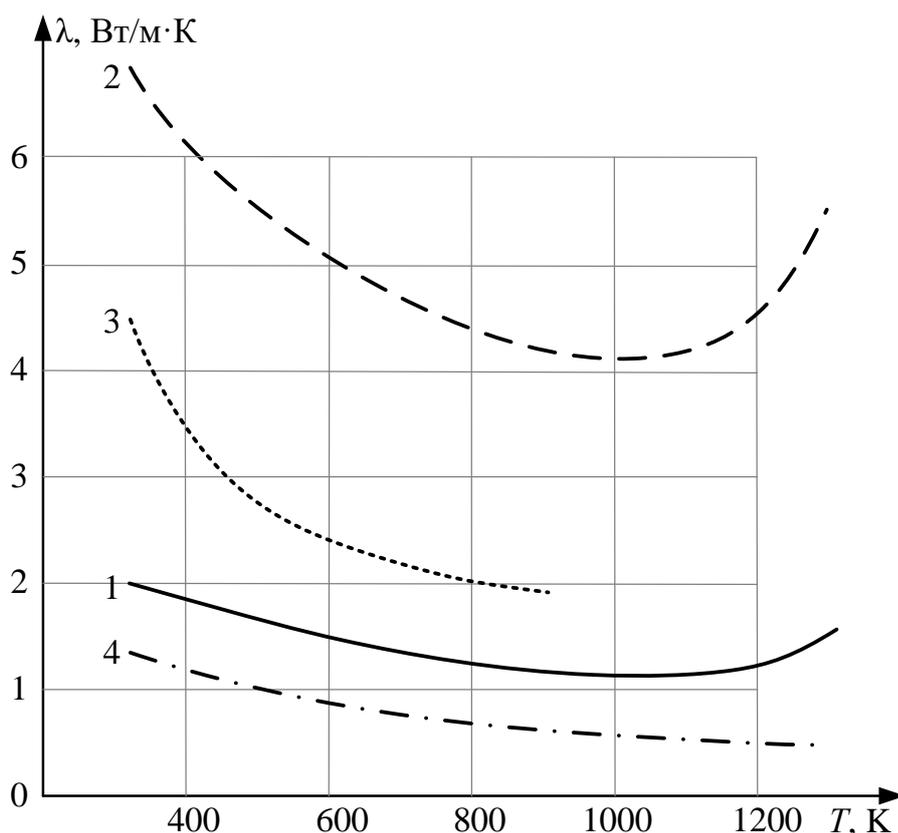


Рисунок 3.4.3 – Зависимость коэффициента теплопроводности от температуры: 1 - фосфатной компоненты; 2 - кремнистой компоненты; 3 - непрореагировавшей карбонатной компоненты; 4 - прореагировавшей карбонатной компоненты (построено автором)

Температурные зависимости теплопроводности компонент достаточно хорошо описываются полиномами второй степени:

для фосфатного вещества $\lambda=12,6-1,75 \cdot 10^{-2}T+0,95 \cdot 10^{-5}T^2$ Вт/м·К;

для кремнистой составляющей $2,82-0,3 \cdot 10^{-2}T+0,14 \cdot 10^{-5}T^2$ Вт/м·К;

для непрореагировавшей карбонатной компоненты $7,58-1,08 \cdot 10^{-2}T+0,49 \cdot 10^{-5}T^2$ Вт/м·К; для прореагировавших карбонатов $1,52-0,13 \cdot 10^{-2}T+0,48 \cdot 10^{-6}T^2$ Вт/м·К;

Так как карбонаты фосфоритов вступают в реакцию декарбонизации, начиная с температуры 850-900 К, то получить экспериментально значения теплопроводности непрореагировавшей компоненты в зоне реакции весьма сложно. Для расчетов теплопроводности фосфоритов в зоне реакции использовались экстраполированные значения коэффициента теплопроводности непрореагировавших карбонатов.

Для подтверждения предложенных методик расчета теплопроводности карбонатно-фосфатных руд было проведено сопоставление расчетов с экспериментом. На рисунке 3.4.4 приведены экспериментальные значения коэффициента теплопроводности высококачественного фосфорита и расчет по структурной модели (3.4.1) для трехкомпонентной системы. Для высококачественных фосфоритов погрешность описания теплопроводности не более 6-8%.

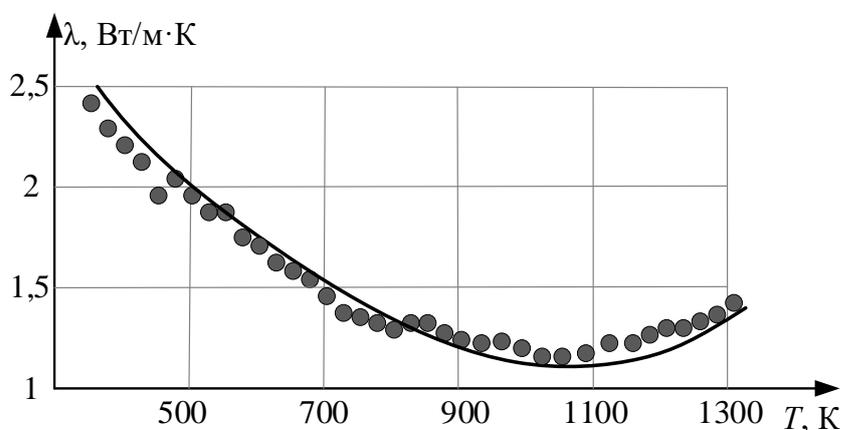


Рисунок 3.4.4 – Сопоставление расчета с натурным экспериментом для теплопроводности высококачественного фосфорита (построено автором)

Для определения истинного коэффициента теплопроводности в зоне температур реакции декарбонизации карбонатов следует пользоваться формулой (3.4.2), значениями коэффициентов теплопроводности сырых и отожженных компонентов и степенью превращения данного фосфорита в определенных условиях. Сравнение на рис. 3.4.5 дает погрешность в зоне реакции 5 - 7%.

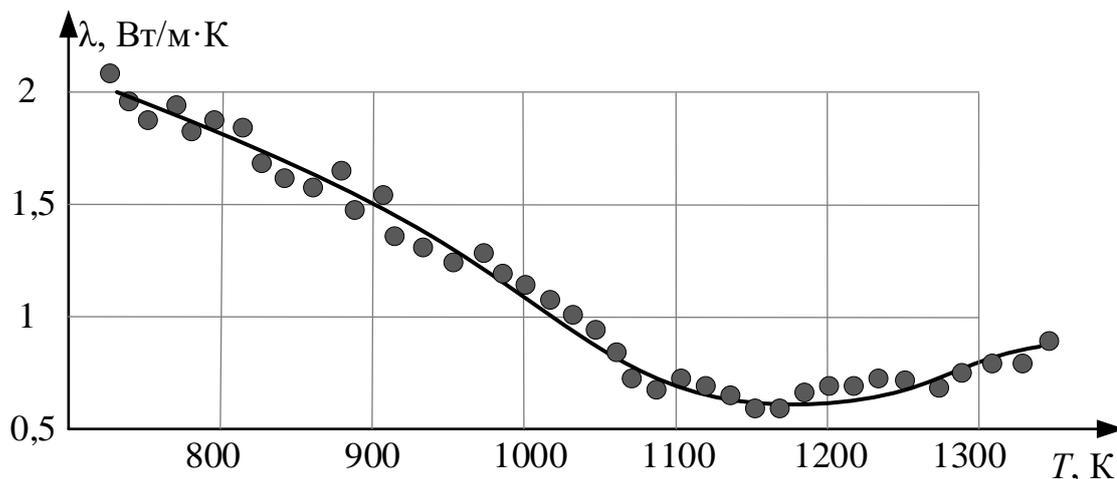


Рисунок 3.4.5 – Сопоставление расчета теплопроводности в зоне реакции высококарбонатного фосфорита с экспериментом (построено автором)

Качественное и количественное совпадение опытных и расчётных значений теплопроводности можно считать вполне удовлетворительным во всем диапазоне изменения температурных параметров.

В результате представленных исследований, получены следующие основные результаты:

Проведено комплексное исследование температурных зависимостей теплопроводности основных типов литологических разновидностей фосфатных руд. Научно обосновано, что теплопроводности сырьевых фосфатных материалов существенно различны и определяются структурой и минералогическим составом пород.

В процессе нагрева, в результате физико-химических превращений теплопроводность претерпевает существенные изменения. Диапазон измене-

ния коэффициента теплопроводности $0,5 - 7 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$ при температурах от 300 К до 1300 К.

Разработана база данных по определению теплоёмкостей ряда фосфоритов необходимые для теплотехнических расчетов.

Обобщение экспериментальных данных показывает, что можно выделить основные типы мономинерального сырья с определенным набором технологических свойств, которые могут быть приняты в качестве основных компонент в структурной модели технологических свойств. В качестве таких были выбраны кремнезем, карбонаты, фосфатное вещество и прочие примеси, теплопроводности которых определены на основе обработки данных и приведены в работе.

На основе анализа применимости структурных моделей теплопроводности композиционных материалов к фосфоритам некоторых месторождений разработана комбинированная структурная модель теплопроводности композиционного материала с реагирующими включениями, позволяющая рассчитать коэффициент теплопроводности всех основных типов фосфоросодержащих руд в широком интервале температур, включая зону эндотермических реакций декарбонизации.

Предложенные в работе методы исследования теплопроводности могут быть распространены на изучение закономерностей широкого класса композиционных реагирующих материалов. Разработанные методы расчета теплопроводности фосфоритов могут быть использованы для оперативной адаптации промышленных установок обжига и руднотермических печей к свойствам обрабатываемых материалов существующих и новых месторождений.

3.5 Алгоритм и программа расчета теплофизических свойств по химическому составу фосфоритов

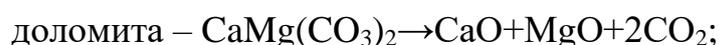
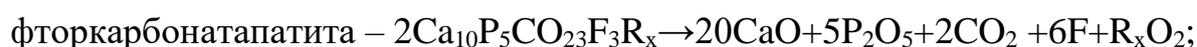
Для проведения опытно-конструкторских и технологических расчетов аппаратов для термической переработки фосфорного сырья необходим пол-

ный набор теплофизических и технологических свойств фосфоритов, фосфатно-кремнистых разностей и сопутствующих пород. Применение существующих моделей для расчёта теплофизических свойств не позволяет в полной мере использовать их для широкого диапазона температур СТМХП обжига фосфоросодержащего сырья, а возможно лишь с учетом значений коэффициентов теплопроводности и удельных теплоёмкостей компонентов, к которым относятся фосфатизированные кремни, кремнистые, высококачественные и мономинеральные фосфориты [25]. Поэтому описание теплофизических свойств фосфоритов при высокотемпературном нагреве требует дальнейшего развития, как математических моделей, так и информационных структур, вследствие изменения структуры реагирующего материала и иерархии компонент в результате реакции декарбонизации доломита при нагреве.

Для расчета теплофизических свойств фосфоритов по структурным моделям кроме свойств составляющих необходимо знать объемные и массовые доли компонент, составляющих рассматриваемый материал. Информацией для определения долей компонент должен являться минералогический состав или в худшем случае химический анализ материала.

Обычно химический состав фосфоритов определяется по процентному содержанию простейших окислов среди которых P_2O_5 , MgO , CO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O , Na_2O , Fe_2O_3 , FeO .

Учитывая, что основная масса фосфоритов представлена фосфатным веществом – фторкарбонатапатитом, карбонатным веществом-доломитом и кальцитом, кремнистым веществом - кварцем и халцедоном и различными примесями, то используя реакции неполного разложения:



Массовая доля определится для: фосфорита – $g_{\phi} = 2.79c_{P_2O_5}$, доломита $g_{д} = 4.6c_{MgO}$, кальцита – $g_{к} = 1.79(c_{CaO} - 1.58c_{P_2O_5} - c_{MgO})$, кремнезема –

$g_{кр} = c_{SiO_2}$, примесей – $g_{пр} = 1 - g_{ф} - g_{д} - g_{к} - g_{кр}$, где c_i - относительные содержания окислов, полученные из химического анализа фосфорита. С учетом определенных массовых долей, кажущихся плотностей основных компонент можно определить объемные доли составляющих: $m_i = g_i \rho_i$, где m_i - объемная доля компонента, g_i - массовая доля компонента, ρ_i - кажущаяся плотность компонента.

Для расчета коэффициента теплопроводности λ и удельной теплоемкости ρC_p была составлена программа, в которой, рассчитываются массовые и объемные доли основных породообразующих минералов. Путем интерполяции табличных температурных зависимостей коэффициентов теплопроводности и удельных теплоемкостей фосфорита, карбоната и кремнезема определяются ТФС компонент при любой температуре.

Используя комбинированную модель теплопроводности, с учетом реакции декарбонизации, рассчитывается коэффициент теплопроводности материала, а для расчета удельной теплоемкости используется аддитивная модель [79].

Разработан алгоритм программы расчета теплофизических свойств по химическому составу фосфоритов, включающий: ввод химического состава, расчет минерального состава, расчет массовых и объемных долей, цикл по i , для расчета теплоемкостей при заданной температуре T , обращение к подпрограмме ИНТЕРПОЛЯЦИЯ, расчет теплоемкости фосфорита, расчет теплопроводности составляющих при заданной температуре T , выбор модели по анализу структуры, подбор типа цемента, расчет теплопроводности материала, представлен на рисунке 5.1.1.



Рисунок 3.5.1 – Блок схема алгоритма расчета теплофизических свойств по структурной модели (построено автором)

Предлагаемая методика, использующая комбинированную модель теплопроводности, учитывающая реакции декарбонизации и разработанный алгоритм встраиваются в разработанную информационную систему.

С использованием разработанной методики проведено комплексное исследование температурных зависимостей теплопроводности и теплоемкости всех основных типов литологических разностей фосфатных руд. Установлено, что теплопроводности сырьевых фосфоритовых материалов существенно различны, и определяются структурой и минералогическим составом пород.

Установлено, что ТФС претерпевают глубокие изменения, в результате физико-химических превращений, в процессе нагрева [113]. Диапазон изменения коэффициента теплопроводности 0.5 – 7 Вт/м·К. Диапазон измене-

ния удельной теплоемкости изменяется в пределах $2 - 4 \cdot 10^6$ кДж/м³·К при температурах от 300 К до 1300 К.

В рамках предлагаемой информационной системы, разработаны базы данных и составлены паспорта теплофизических и технологических свойств ряда фосфоритов, необходимых для теплотехнических расчетов термически активируемых СТМХП и аппаратов обогащения фосфоритовой руды. Применение информационной системы для обобщения и анализа экспериментальных данных показывает, что можно выделить основные типы мономинерального сырья с определенным набором технологических свойств, которые могут быть приняты в качестве основных компонент в структурной модели технологических свойств [46]. В качестве таковых были выбраны кремнезем, карбонаты, фосфатное вещество и прочие примеси, свойства которых определены на основе обработки данных и приведены в информационной системе.

3.6 Информационная система паспортизации свойств фосфоритов

Хранение данных информационной системы осуществляется на мобильных носителях и обеспечение доступа к ним осуществляется с использованием SQL сервера баз данных Firebird. С помощью него реализована реляционная база данных системы, хранящая всю необходимую информацию и процедуры обработки данных.

Применение этого подхода обеспечивает:

- возможность доступа к данным неограниченного числа пользователей;
- высокую производительность при поиске и обработке данных;
- отсутствие необходимости в сетевых каналах с высокой пропускной способностью;
- высокую надежность сохранности данных;

- возможность использовать различные программно-аппаратные платформы для хранения данных;
- низкую стоимость системы по причине использования бесплатного сервера Firebird.

В базе данных системы хранится информация о химическом составе исследуемых образцов и их теплофизических и технологических свойствах:

- коэффициента теплопроводности материала при первом его нагреве и в отожженном состоянии,
- удельной истинной теплоемкости при первом и втором нагреве, эффективной теплоемкости при первом нагреве,
- относительного линейного расширения,
- электрической проводимости в логарифмических координатах и плотности материала при нагреве.

Предусмотрена возможность группировки образцов по типам материалов.

Поиск и обработка данных осуществляется с помощью хранимых процедур, выполняемых на сервере базы данных.

Для доступа к базе данных системы разработано автоматизированное рабочее место, работающее под управлением операционных систем Microsoft Windows. Для взаимодействия с пользователем в нем реализован стандартный интерфейс управления с использованием системы меню и панелей кнопок быстрого доступа. Для выполнения операций над данными и обработки информации используются формы.

В информационной системе реализован много-документальный интерфейс, позволяющий оперативно переключаться между различными режимами работы с данными с использованием меню «Окно» и панели кнопок управления окнами. Для реализации этих режимов используются формы.

Для ввода и редактирования информации об исследованных образцах используется форма, показанная на рис. 3.6.1.

В левой ее части отображается древовидный список материалов, позволяющий группировать образцы по виду материала и ускоряющий поиск необходимых образцов. В правой части располагается список образцов выбранного материала, обеспечивающий возможность их добавления, редактирования и удаления.

Выполнение операций добавления, редактирования и удаления информации об образцах и материалах реализовано с помощью команд меню «Образцы» и панели кнопок быстрого доступа.

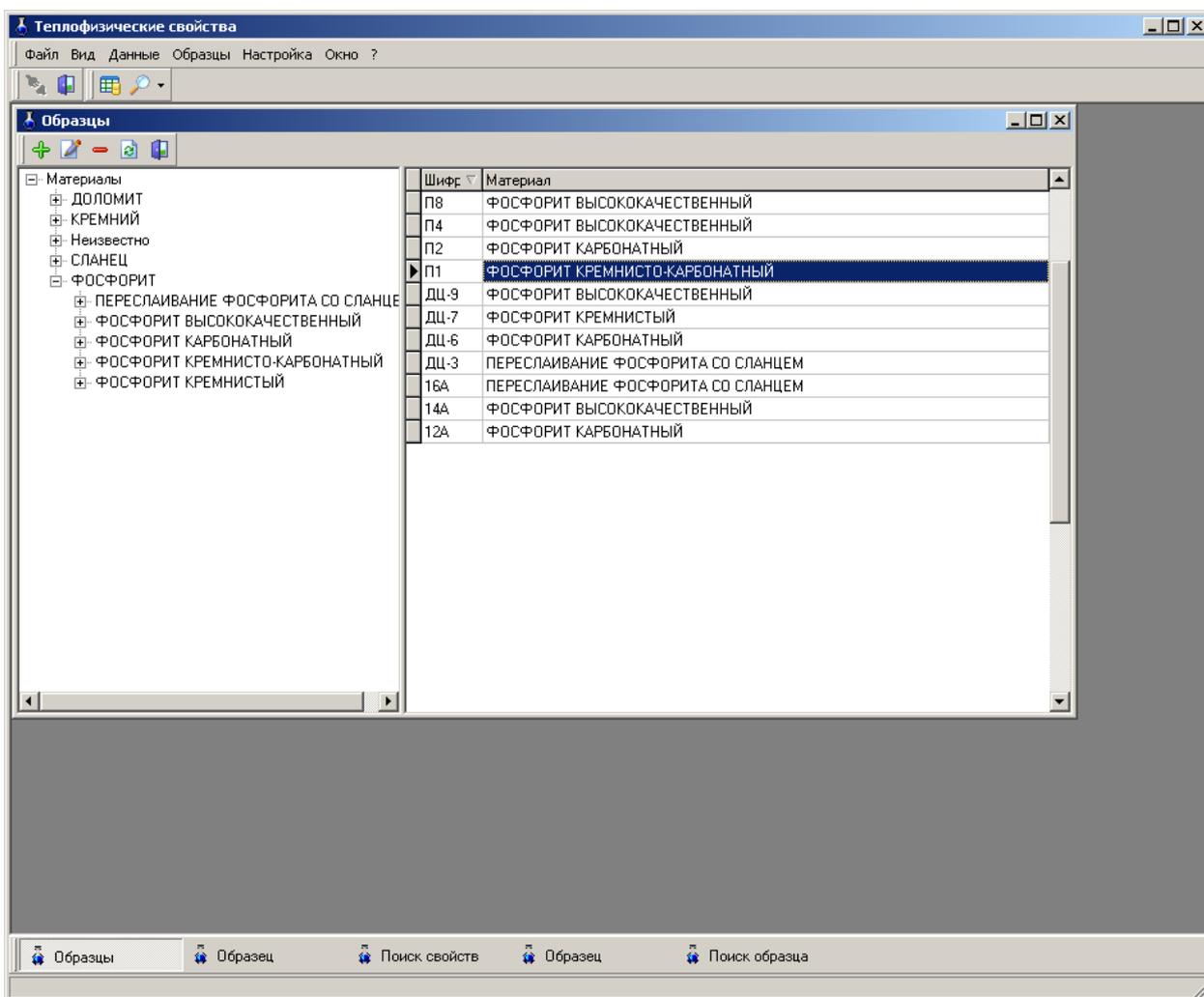


Рисунок 3.6.1 – Форма для ввода и редактирования информации об исследованных образцах

Для ввода и редактирования информации об образцах используются соответствующие формы, расположенные на рис. 3.6.2 и 3.6.3.

Во-первых, форма содержит две вкладки: «Данные образца» и «Свойства». На вкладке «Данные образца» (рис. 3.6.2) вводится и редактируется информация о химическом составе и исходной плотности. Во-вторых, на вкладке «Свойства» (рис. 3.6.3) находится зависимость теплофизических и ТФС образца от температуры. Добавление удаление и редактирование новых точек зависимости свойств образца от температуры осуществляется с помощью панели кнопок быстрого доступа и команд меню «Образец».

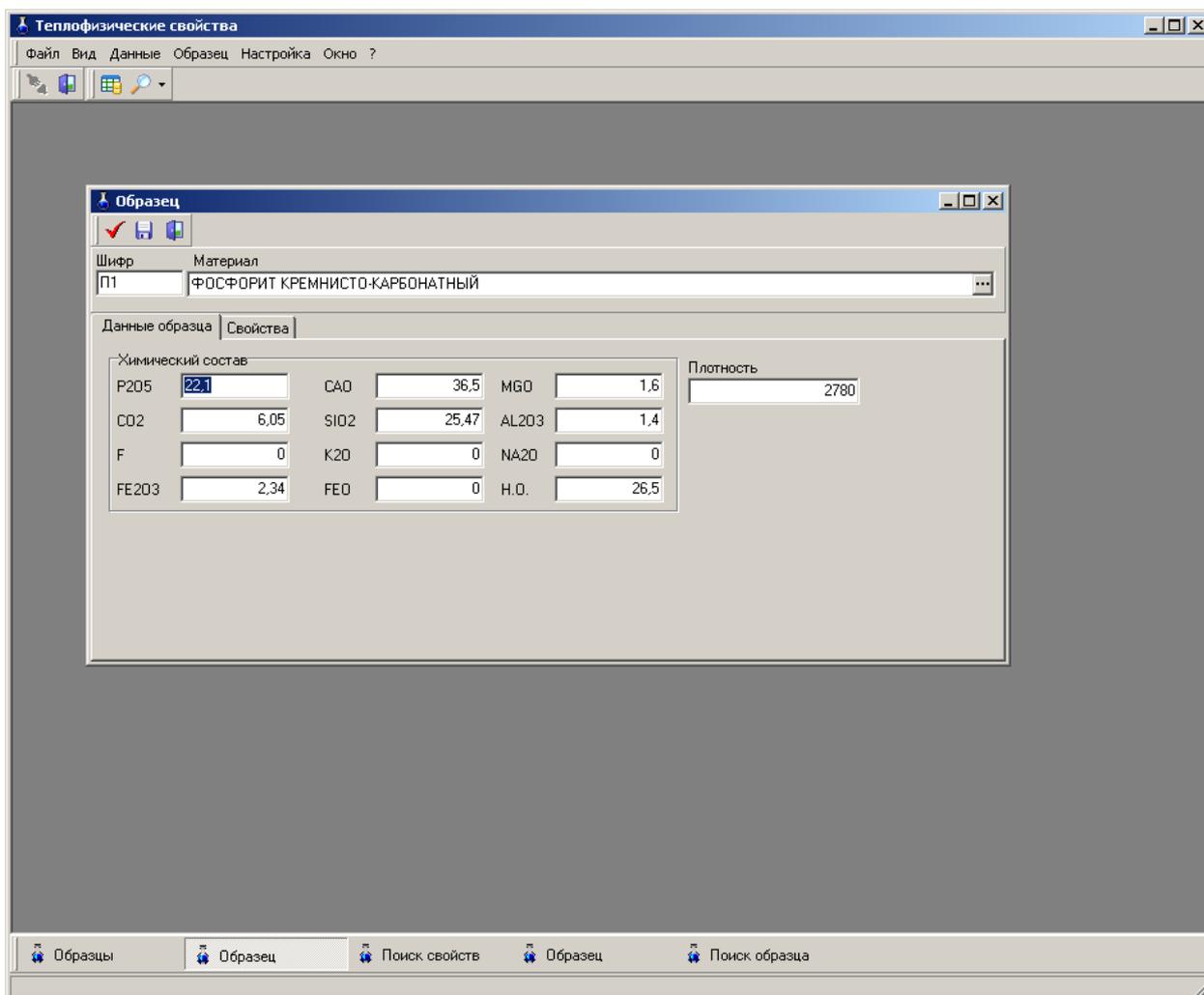


Рисунок 3.6.2 – Форма для ввода и редактирования информации об образце

Рабочее место информационной системы предусматривает возможность поиска образцов и их теплофизических и технологических свойств. Для поиска рабочее место использует хранимые процедуры, выполняемые на сервере баз данных.

Сформирована отдельная форма для поиска образца по химическому составу, показана на рис. 3.6.4. Для поиска вводятся концентрации учитываемых компонентов в процентах. Поиск выполняется при нажатии соответствующей кнопки на панели быстрого доступа или выбором команды «Поиск» меню «Поиск образца». В случае успешного поиска его результат выводится в виде шифра образца, его материала и химического состава. Также имеется возможность перейти в режим просмотра информации об образце с использованием формы ввода и редактирования информации об образце (3.6.3).

Форма для поиска теплофизических и технологических свойств образцов показана на рис. 3.5.4. Для поиска вводятся концентрации учитываемых компонентов в процентах и температура. Поиск выполняется при нажатии соответствующей кнопки на панели быстрого доступа или выбором команды «Поиск» меню «Поиск свойств». В случае успешного поиска его результат выводится в виде шифра образца, его материала, химического состава и списка свойств соответствующих заданной температуре. Также имеется возможность перейти в режим просмотра информации об образце с использованием формы ввода и редактирования информации об образце (3.6.3)

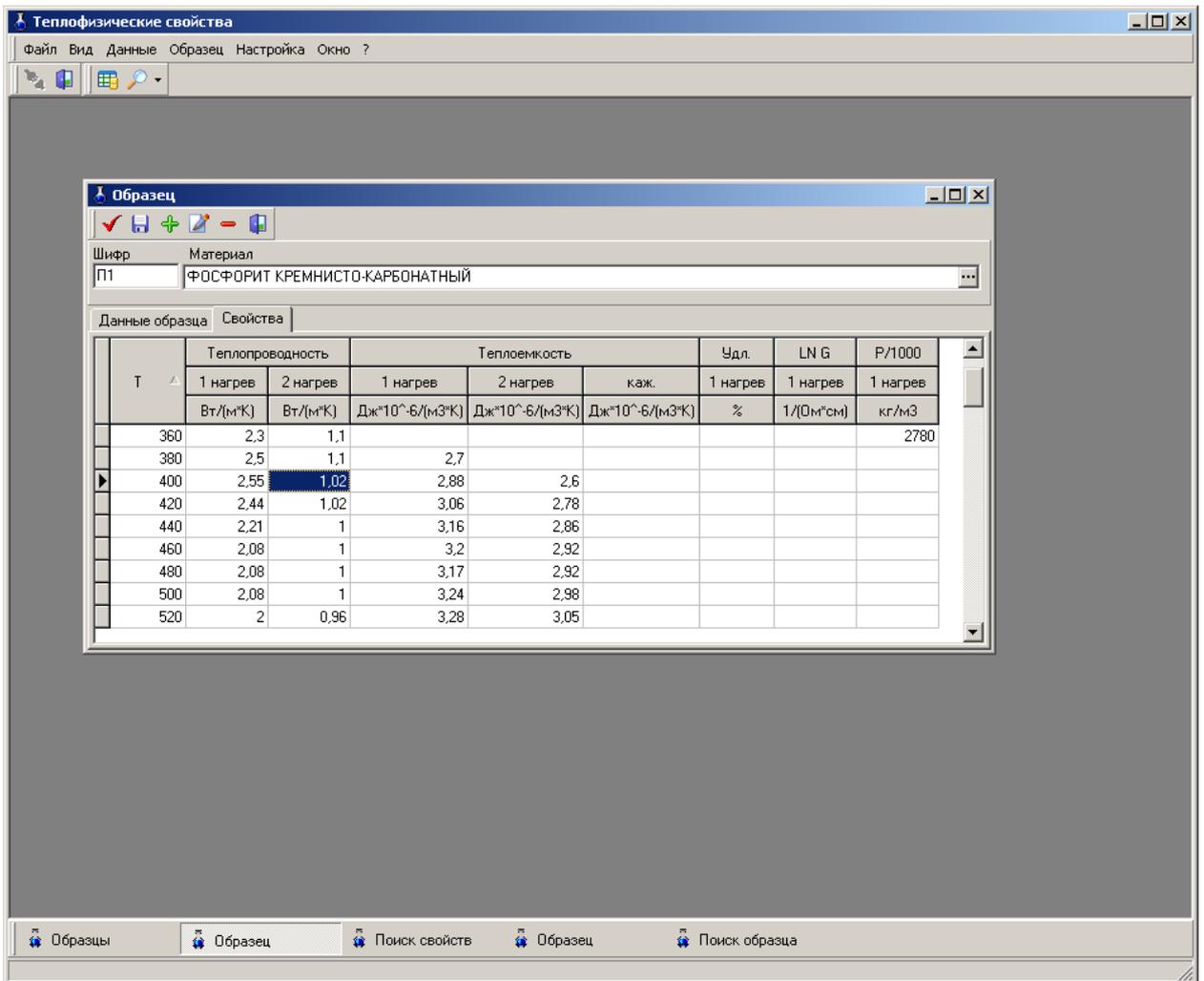


Рисунок 3.6.3 – Форма для ввода и редактирования информации о свойствах образца

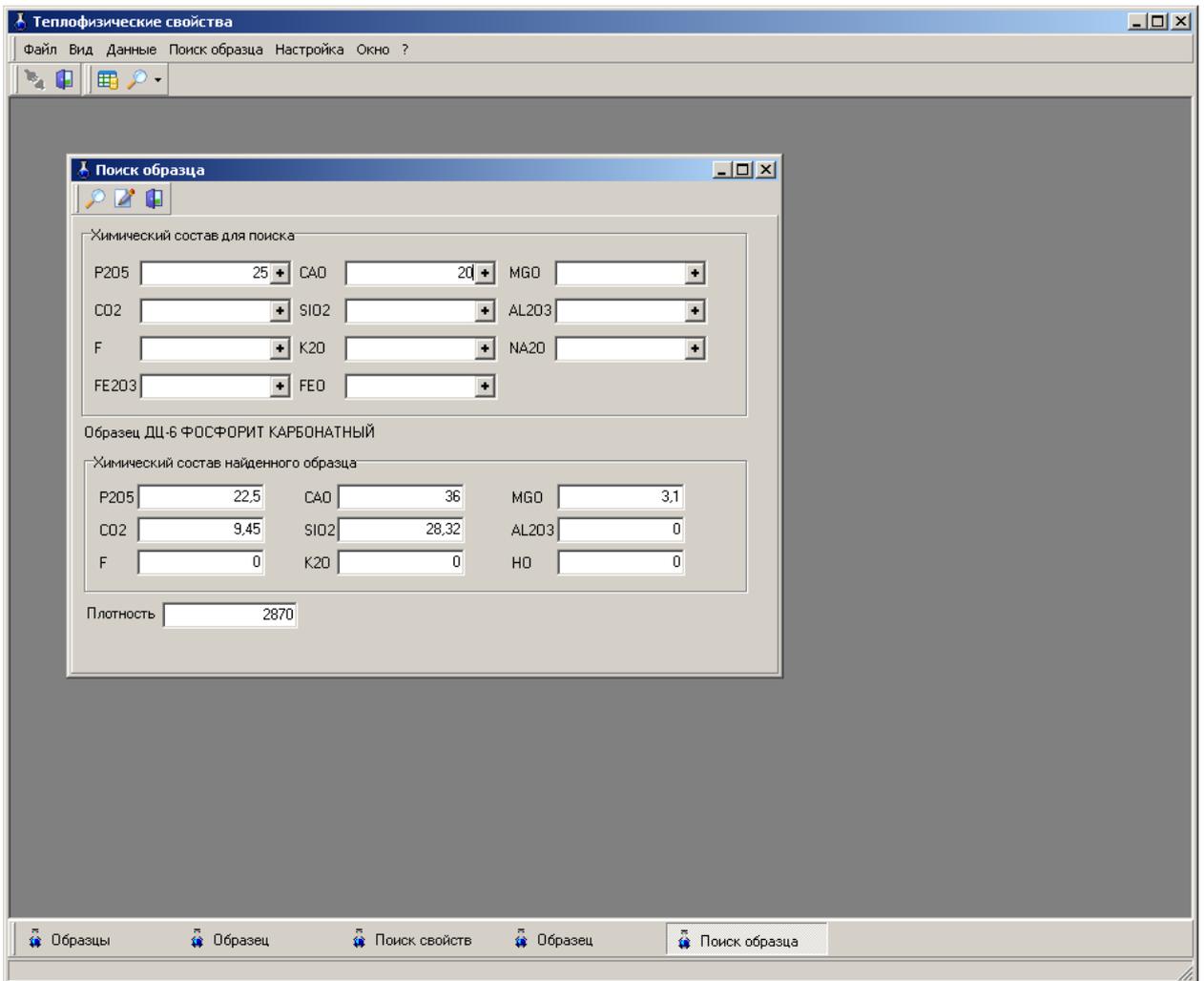


Рисунок 3.6.4 – Форма для поиска образца по химическому составу

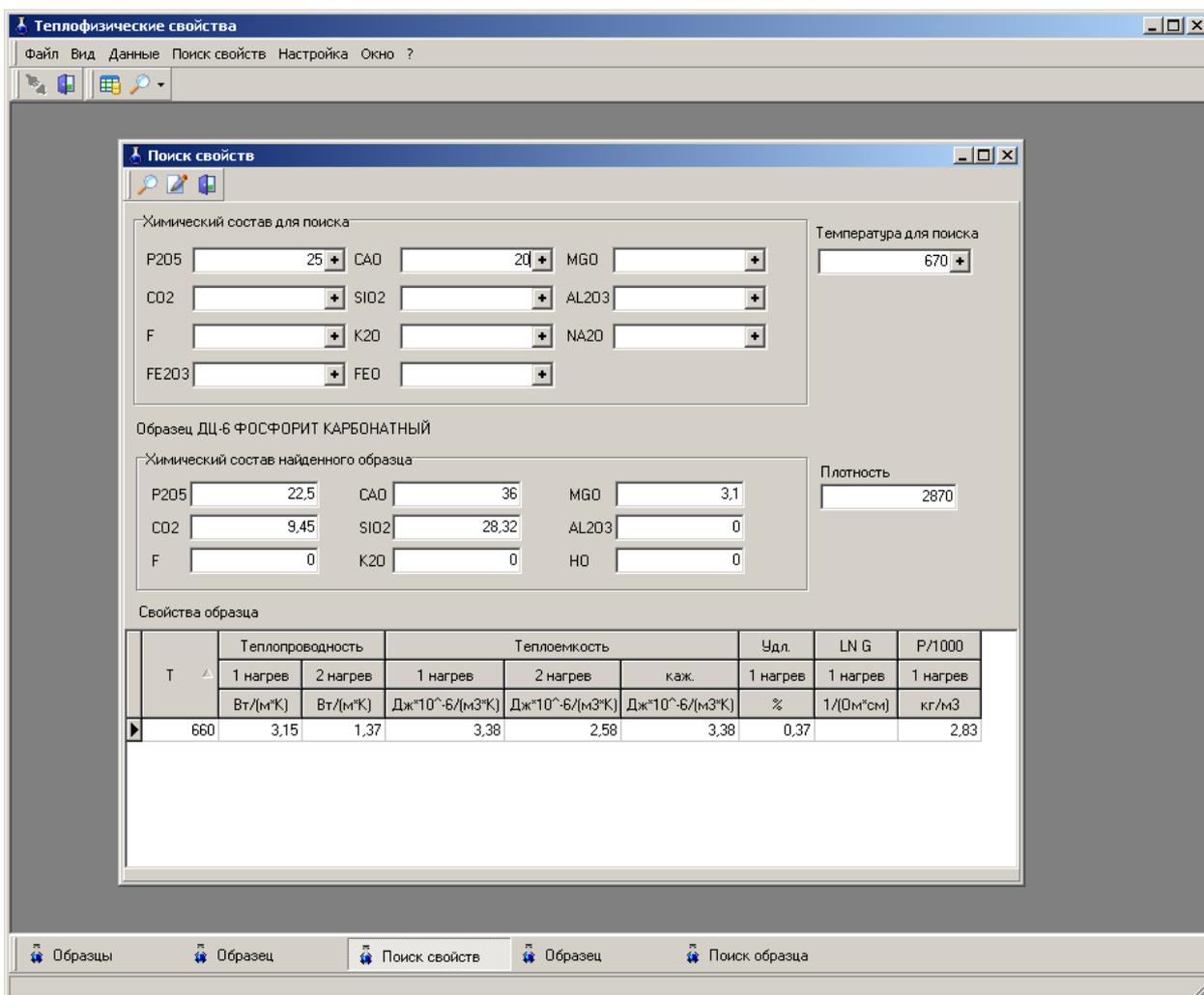


Рисунок 3.6.5 – Форма для поиска образца по химическому составу

С использованием разработанной информационной системы проведено комплексное исследование температурных зависимостей теплопроводности и теплоемкости всех основных типов литологических разновидностей фосфатных руд. Установлено, что теплопроводности сырьевых фосфоритовых материалов существенно различны, и определяются структурой и минералогическим составом пород.

Установлено, что теплофизические свойства претерпевают глубокие изменения, в результате физико-химических превращений, в процессе нагрева [85]. Диапазон изменения коэффициента теплопроводности 0,5 – 7 Вт/м·К. Диапазон изменения удельной теплоемкости изменяется в пределах $2 - 4 \cdot 10^6$ кДж/м³·К при температурах от 300 К до 1300 К.

В рамках предлагаемой информационной системы, разработаны базы данных и составлены паспорта теплофизических и технологических свойств ряда фосфоритов, необходимых для теплотехнических расчетов термически активируемых сложных СТМХП и аппаратов обогащения фосфоритовой руды. Применение информационной системы для обобщения и анализа экспериментальных данных показывает, что можно выделить основные типы мономинерального сырья с определенным набором технологических свойств, которые могут быть приняты в качестве основных компонент в структурной модели технологических свойств [81]. В качестве таковых были выбраны кремнезем, карбонаты, фосфатное вещество и прочие примеси, свойства которых определены на основе обработки данных и приведены в информационной системе.

Выводы по главе 3

1. Представлены результаты экспериментальных исследований термических деформаций фосфатного сырья, оказывающие существенное влияние на протекание сложного СТМХП термической обработки в обжиговых конвейерных и агломерационных машинах. Выявлено влияние на величину термических деформаций химического и минералогического состава фосфатного сырья поступающего на переработку. Определены параметры термической деформации в процессе нагрева, с учетом скорости нагрева. Установлено, что термические деформации в области высоких температур, способствуют размягчению и оплавлению фосфатных материалов, тем самым способствуя негативным процессам газодинамики в плотном слое фосфоритовых окатышей на конвейере обжиговой машины или в спекаемом слое на ленте агломерационной машины.

2. Проведено математическое моделирование ТФС: теплоёмкости и теплопроводности фосфоросодержащих рудных материалов в диапазонах температур и скоростях нагрева действующих тепло-технологических аппа-

ратах термической обработки рудного сырья. Обнаружено существенное влияние эндотермической гетерогенной реакции декарбонизации на эти ТФС. Анализ экспериментальных данных и результатов решения инверсной задачи теплопроводности позволил научно обосновано комплексно исследовать вид и параметры кинетического уравнения гетерогенной реакции декарбонизации и теплофизических свойств фосфоритов. Установлено, что в интервале температур термической декарбонизации карбонатных минералов коэффициент теплопроводности изменяется в несколько раз, а истинная объёмная теплоёмкость уменьшается, в зависимости от концентрации карбонатов, при этом максимумы эффективной теплоёмкости превышают значения истинной теплоёмкости. Отмечено существенное влияние гетерогенного процесса декарбонизации на теплопроводность для всех исследуемых образцов в начальной стадии этого СТМХП. Уменьшение теплопроводности реагирующего материала обуславливается изменением теплового контакта зёрен карбонатов с вмещающей фосфоросодержащей породой в начале СТМХП обжига и замещение высокотеплопроводных кристаллических включений порошковидным тонкодисперсным продуктом с низкой эффективной теплопроводностью. Выявлено, что теплопроводность фосфоросодержащего рудного сырья при высокотемпературном обжиге оказывается меньше, чем при повторном нагреве, из-за влияния взаимозависимых факторов – потока газообразных продуктов декарбонизации, направленного навстречу тепловому потоку и повышением теплопроводности обжигаемых рудных материалов в результате их спекания. Такое комплексное совместное исследование сложных СТМХП оказалось целесообразным, как с точки зрения сокращения объёмов работ, так и получения более достоверной информации.

3. Сложный физико-химический процесс нагрева фосфоритов включает совокупность процессов тепломассообмена, эндотермических реакций декарбонизации, процессов структурных превращений при твёрдо- и жидкофазном спекании. Экспериментально исследованы температурно-концентрационная и температурно-временная зависимость теплоёмкости

рудных образцов фосфатов, от тепловых условий протекания реакции декарбонизации в образцах, при структурных модификациях, в результате изменения химического состава образцов. Установлено влияние изменения структуры образцов в диапазоне температур обжига сырья и скоростей нагрева на теплоёмкость фосфоритов. Научно обосновано возникновение значительных градиентов температур в исследуемых образцах, в результате нестационарных условий нагрева и действия тепловых эффектов реакции декарбонизации, что ограничивает возможность использования традиционных методов определения истинной и эффективной теплоёмкостей образцов. Определена взаимосвязь между гетерогенными эндотермическими структурными превращениями и теплофизическими условиями эндотермического процесса декарбонизации, что позволяет повышать энергоресурсоэффективность термической обработки фосфатного сырья при обогащении на обжиговых конвейерных и агломерационных машинах. Анализ экспериментальных данных показывает существенное влияние термической декарбонизации и внутреннего теплообмена на теплоёмкость фосфоритов. Погрешность найденной теплоёмкости определяется методикой термоаналитических экспериментов, размером образцов, теплового эффекта реакции декарбонизации, концентрации реагирующей фазы. Установлено что она возрастает с увеличением скорости нагрева образцов, то есть с возрастанием факторов, увеличивающих крутизну поля градиентов температур в образцах. Химико-энерготехнологические особенности проведения термической обработки фосфатного сырья, определяются зависимостью его теплоёмкости от эндотермической реакции декарбонизации при нагреве в широком диапазоне скоростей нагрева в плотной многослойной динамической массе окатышей на колосниковой решётке действующих обжиговых конвейерных машин, что позволяет выбирать оптимальные энергоресурсоэффективные режимы обжига.

4. Предлагается паспорт свойств, позволяющий сохранить в электронном виде экспериментальные температурные зависимости коэффициента теплопроводности материала при первом его нагреве и в отоженном состо-

янии, удельной истинной теплоемкости при первом и втором нагреве, эффективной теплоемкости при первом нагреве, относительного линейного расширения, электрической проводимости и плотности материала при нагреве.

Для реализации такого паспорта свойств разработана информационная система, позволяющая осуществлять ввод и хранение данных о химическом составе и теплофизических и технологических свойствах образцов в цифровом виде, производить их поиск и обработку. Эта система для доступа к данным и их обработки использует технологию клиент – сервер.

Расчет теплофизических свойств фосфоритов по структурным моделям, учитывает иерархические свойства составляющих компонентов, их объемные и массовые доли, составляющих фосфорит. Информацией для определения долей компонент служит минералогический состав материала. Информационная система содержит программу расчета коэффициента теплопроводности и удельной теплоемкости отличающуюся учетом массовых и объемных долей основных порообразующих минералов, использующую интерполяцию табличных температурных значений коэффициентов теплопроводности и удельных теплоемкостей фосфорита, карбоната и кремнезема для определения ТФС компонент при любой температуре. Базируясь на комбинированной модели теплопроводности, учитывающей эндотермическую реакцию диссоциации карбонатов, рассчитывается коэффициент теплопроводности материала, а удельная теплоемкость рассчитывается по аддитивной модели. Разработан алгоритм для программы расчета теплофизических свойств по химическому составу фосфоритов.

4 МАТЕМАТИЧЕСКИЕ И КОМПЬЮТЕРНЫЕ МОДЕЛИ СТМХП ОБЖИГА РЕАГИРУЮЩИХ РУДНЫХ ФОСФАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ПЛОТНОМ СЛОЕ

4.1 Особенности методики экспериментального обследования температурного режима функционирования обжиговой конвейерной машины

Технология термического способа получения жёлтого фосфора предусматривает комплексное многостадийное теплоэнергетическое воздействие на фосфатное рудное сырьё и поэтому энергоэффективность большинства стадий его термической переработки определяется интенсивностью СТМХП [54]. Осуществление технологических расчетов агрегатов в технических зонах обжиговой конвейерной машины: подогрева, высокотемпературного обжига и охлаждения, а также анализ процессов теплообмена, происходящих в плотном слое фосфатного дисперсного рудного материала непосредственно внутри обжиговой машины, невозможны без наличия достоверных данных по температурным режимам функционирования аппаратов термической подготовки сырья.

Рациональное использование сырьевых рудных ресурсов и использование энергосберегающих мероприятий обуславливает необходимость изучения особенностей тепло- и массообменных термически активируемых процессов протекающих в плотном слое кускового или окомкованного фосфатного сырья и способов их интенсификации [11]. Трудности и дороговизна экспериментального изучения всех условий протекания сложных СТМХП определили путь к разработке математических и компьютерных моделей и их использованию для идентификации и оптимизации. Такая стратегия научно-технического поиска - наиболее приемлемых технологических решений требует знания температурных свойств тепло-массообмена в плотном слое рудного материала с перекрёстной подачей газа-теплоносителя для детерминированного описания термически активируемых процессов и энергоёмких аппаратов [15, 16]. Управление, а тем более оптимизация химикотехнологиче-

ских и теплофизическими процессов, протекающих в оборудовании термической подготовки невозможно без всестороннего исследования механизмов их протекания, комплексного понимания всех термически активируемых процессов в структуре и на поверхности обрабатываемых материалов.

Для повышения на эффективности применения топливно-энергетических и материальных ресурсов, необходимо углубленное и комплексное изучение химикотехнологических и сопутствующих им теплофизических процессов в аппаратах термической подготовки, таких как обжиговые конвейерные машины фосфорной и металлургической промышленности [17]. Так, например, по полученным данным длительной эксплуатации обжиговых конвейерных машин, коэффициент использования их мощности неприемлемо занижен. Коэффициент использования календарного времени приблизительно равен 0,75, что составляет небольшую величину. Удельный расход электроэнергии сильно увеличивается до 20 МВт·ч/т при уменьшении мощности относительно режимной, что существенно снижает технико-экономические показатели. Более того, варьирование режима функционирования обжиговых конвейерных машин приводит к уменьшению качества готового продукта и наличию оксида фосфора в образовавшемся побочном шлаковом материале.

Выявлено, что при нагреве рудного фосфоритового сырья термически активируются процессы внутренних превращений в структуре материала, влекущие за собой не только изменения химического состава исходного сырья, но и структурные изменения. Основные тепломассообменно-химические процессы происходят при соответствующих их протеканию температурах нагрева термически подготавливаемого сырья:

- сушка при температурах 80-130°С;
- удаление из структуры химически связанной влаги, 230+°С;
- деструкция органических включений, 550°С и выше;
- процесс декарбонизации материала, 550-800°С;
- деструкция основного фосфатного вещества.

Изменения ТФС, структуры и химического состава дисперсных рудных материалов при нагреве обуславливаются не только процессами в породообразующих минералах, таких как оксиды фосфора и кремния, но также в карбонатах и слюдах являющихся примесями [119].

Оксиды кремния при нагреве до 750-800°С не претерпевают существенных изменений в химической структуре материала. Однако, в этих диапазона температур проявляется процесс растрескивания нагреваемого материала, обусловленный не только дегидратацией гигроскопичных включений халцедона и опала, но и различными значениями коэффициентов термического расширения составляющих структуры нагреваемого материала. Максимальная потеря веса в подготавливаемом материале наблюдается в температурном диапазоне до 850°С и составляет до 2-4%. При нагреве кремнийсодержащих оксидов до температур выше 750°С формируется новая кремнийсодержащая фаза, называемая кристобалит. Степень кристаллизации кварцевых включений постепенно уменьшается, несмотря на дальнейшее увеличение температуры. Дальнейшее увеличение температуры теплового воздействия до 1050°С влечет за собой появление волластонитовой фазы, связанной с наличием значительного количества карбонатов в исходном рудном сырье.

Прочностные характеристики обрабатываемых кремнийсодержащих материалов значительно снижаются вследствие протекания вышеописанных процессов сушки, теплового расширения и последующей кристаллизации включений в фосфорсодержащем рудном сырье.

Изменения твёрдости составляют от 1150÷1300 кг/мм² в сыром рудном фосфатном материале, до значений 650÷850 кг/мм² в обожжённом при температуре 1200°С. Таким образом, высокотемпературное воздействие на кремнийсодержащие рудные материалы влечет за собой снижение прочности и усиленное образование трещин в структуре, в диапазоне 300÷450°С происходит наиболее интенсивное растрескивание силикатных составляющих в термически подготавливаемом материале.

Была разработана методика экспериментального обследования температурного режима функционирования действующей обжиговой конвейерной машины, при обжиге кускового или окомкованного фосфоритового рудного сырья в движущемся плотном слое с перекрёстной подачей потока газа-теплоносителя. Проводились замеры температур на колосниках обжиговых конвейерных машин в технологических зонах загрузки, сушки и высокотемпературного декарбонизирующего обжига. Для исследований использовались термопары хромель–алюмель диаметром 1 мм в абсолютной изоляции с длиной термоэлектродов 25 м. Рабочие спаи термопар зачеканивались в медные пластины.

Закладки термопар осуществлялись до зоны загрузки материала на конвейер обжиговой машины. Измерения температур производились на колосниках обжиговой машины, расположенных в средней части решётки и по краю, на расстоянии 150 мм от борта. Результаты замеров температур представлены на рисунке 4.1.1.

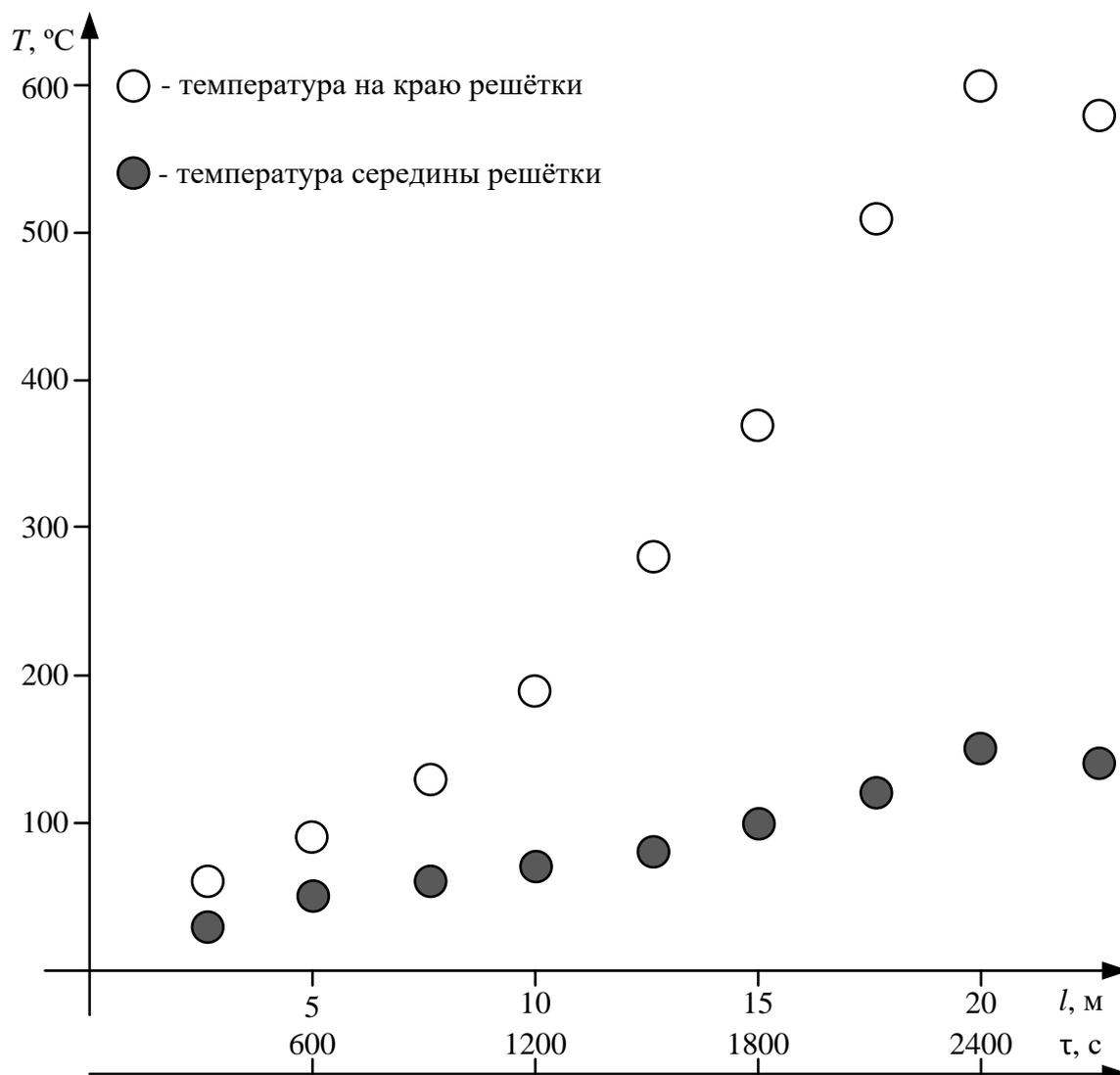


Рисунок 4.1.1 – Результаты замеров температуры на колосниках в зоне высокотемпературного обжига действующей конвейерной машины (рассчитано и построено автором)

Одновременно с измерением температуры колосников производилась регистрация показаний щитовых приборов – таблица 4.1.1.

Таблица 4.1.1 – Показания щитовых приборов действующей конвейерной машины.

Время замеров, мин	Расход газа на горелки, м ³ /мин			Расход воздуха на горелки, м ³ /мин			Температура по длине зон обжиговой машины, м						
	№1	№2	№3	№1	№2	№3	107	108	109	110	121	122	123
0	190	310	325	4020	2595	3600	500	750	750	910	130	178	150
10	190	310	330	3950	2695	3600	510	770	750	960	145	180	155
20	190	310	330	3950	2695	3650	520	800	780	940	160	185	165
30	190	310	330	3950	2695	3700	520	810	780	930	150	195	170

Результаты замеров показали, что до загрузки рудного фосфатного сырьевого материала температура колосников, расположенных на краю колосниковой решётки на $40\div 50^{\circ}$ С выше, чем у колосников средней части. После загрузки материала температура колосников снижается на $30\div 40^{\circ}$ С. В зоне сушки температура колосников возрастает до $60\div 150^{\circ}$ С. При этом наблюдается более интенсивный нагрев колосников расположенных по краю колосниковой решётки.

В зоне высокотемпературного обжига неравномерность температур резко возрастает и в конце этой зоны перепад температур по ширине ленты конвейера обжиговой машины достигал 500° С. При этом, крайние колосники нагревались до температуры 630° С. Показания термопар, установленных в вакуум-камерах под зоной высокотемпературного обжига, не превышали 310° С.

Наблюдаемая неравномерность температур может быть объяснена совместным действием двух факторов: краевыми эффектами и неоднородностью фракционного состава засыпки в плотный слой кускового фосфатного сырья по ширине колосниковой решётки, связанной с сегрегацией материала в загрузочном устройстве [44]. В результате сегрегации у бортов располагаются наиболее крупные фракции рудного материала сравнительно однородные по размеру, основная же часть засыпки полифракционного состава рудного сы-

рья с присутствием мелких, ≈ 10 мм, фракций располагаются в середине колосников. Так как полифракционная засыпка рудного фосфатного сырья имеет более высокие коэффициенты газодинамического сопротивления, неоднородность засыпки способствует образованию зон предпочтительного для прососа греющих газов вдоль бортов машины, и как следствие этого, перегреву материала колосниковой решётки в этих зонах.

Таким образом, преждевременный выход из строя колосников решётки, может быть объяснён периодическим перегревом и резким охлаждением после разгрузки рудных материалов. Недогрев основной массы материала приводит к снижению эффективности СТМХП обжига рудных материалов.

Существующая неоднородность нагрева материала и местные перегревы решётки могут быть значительно снижены проведением мероприятий направленных на повышение однородности фракционного состава рудного фосфатного сырья, а также исключением явления сегрегации в загрузочных устройствах (например путём продольного секционирования точек) [90]. Одним из возможных путей снижения температур колосниковой решётки и неравномерности температур по её ширине при обжиге полифракционного плотного слоя рудного фосфатного сырья является применение двухточечной засыпки. Для этого необходимо произвести рассечку рудного сырья на две фракции: $15 \div 20$ мм и $20 \div 25$ мм, и засыпку мелкой фракции производить в нижнюю часть плотного слоя, а крупную – в верхнюю. При этом разгрузка мелкой фракции может осуществляться с использованием существующих устройств выгрузки обработанного сырья. Верхнюю засыпку крупной фракцией целесообразно проводить первым конвейером, что позволит исключить неоднородность фракционного состава плотного слоя рудного фосфатного сырья по ширине ленты.

Использование двухслойной засыпки, как отмечалось нами ранее, позволит также существенно повысить энерго-эффективность процесса декарбонизирующего обжига за счёт повышения средней температуры по высоте слоя [116].

Результаты проведенных исследований свидетельствуют о том, что контроль температурного режима колосниковой решётки по показаниям термомпар, установленных в вакуум-камерах при существующей неравномерности прососа греющих газов недостоверен. Существенно искажённые показания указанных датчиков, могут быть объяснены, подсосом к периферийному потоку газов, имеющих высокую температуру, охлаждённых газов средней части решётки [128].

В качестве контроля равномерности газораспределения по ширине слоя засыпки и температурного режима колосниковой решётки могут служить показания термодатчиков, установленных в вакуум-камерах в непосредственной близости к колосникам в трёх-четырёх точках по ширине ленты в зоне наиболее высоких температур. Для уменьшения погрешности, вызванной перемешиванием уходящих из слоя газов в вакуум-камере, термодатчики следует помещать в газонаправляющие трубки.

Более объективный непрерывный контроль температурного режима колосниковой решётки может быть осуществлён с применением современных бесконтактных методов измерения температур.

Результаты обследования теплового режима работы конвейерных обжиговых машин подтверждают полученные нами ранее научные предположения и выводы. По ширине ленты конвейерной обжиговой машины существуют значительные градиенты температур. Разница температур на режимах функционирования между краем и серединой колосниковой решётки в конце зоны обжига достигает 500°C . При этом показания термомпар расположенных под решёткой обжиговой машины, не превышает 350°C . Существование такого неравномерного прососа газа-теплоносителя по ширине ленты вызывает неэффективную работу обжиговой машины, приводит к частым прогарам колосниковых решёток.

Неравномерность прососа газов по ширине ленты обусловлена сегрегацией материала при загрузке, влиянием краевых эффектов при просасывании

газами слоя материала, лежащего на ленте конвейера обжиговой машины [74].

Для повышения эффективности работы конвейерных обжиговых машин в первую очередь необходимо выровнять потоки газа-теплоносителя по ширине ленты. Для этой цели и для повышения степени декарбонизации обжигаемого рудного сырья, как показывают аналитические исследования теплообмена в слое, необходимо применить двухслойную засыпку рудных материалов на решётку, при котором первый, нижний слой фосфатных сырьевых материалов имеют фракционный состав $15\div 20$ мм, а фракции $20\div 25$ мм составляют верхний слой.

Из-за геометрических особенностей вакуум-камер, в зоне термопар, расположенных под колосниковой решёткой, происходит интенсивное перемешивание уходящих из слоя газов. Поэтому показания термопар не соответствуют локальным температурам газов, и поддержание режима работы машин по показаниям этих термопар может вызвать значительный местный перегрев колосниковых решёток, что могло быть причиной частого выхода из строя. Предложенная в работе методика измерения температур уходящих газов значительно уменьшит перемешивание газов в зоне измерения температур, улучшит точность определения локальных температур уходящих газов и обеспечит эффективность контроля теплового режима функционирования обжиговых конвейерных машин [92].

После проведения этих мероприятий на основе исследования кинетики декарбонизации и теплофизических свойств фосфоритов необходимо уточнить тепловой и газодинамический режим работы в различных технологических зонах обжиговой машины, составить режимную карту работы машин в зависимости от типа рудного сырья.

Научно обосновано, что затраты энергетических ресурсов повышаются при утилизации мелкой фракции фосфорсодержащего рудного сырья во всех трёх химико-технологических схемах термической подготовки и переработ-

ки: обжиг кусковой фракции, окомкованного сырья и агломерация самой мелкой фракции.

Повышение энергоресурсоэффективности в энергоёмких химико-технологических процессах основывается на возможности оптимального, с точки зрения энергоресурсосбережения, управления теплофизическими и химико-технологическими процессами, происходящими в фосфоритовых рудных материалах при термической обработке на базе существенной интенсификации тепло- и массообмена.

4.2 Моделирование аэродинамики полифракционного плотного слоя рудного сырья

В современной промышленности часто встречаются устройства, работающие с загрузочными зернистыми слоями как стационарные, так и подвижные [73]. К таким устройствам, в частности, относятся обжиговые конвейерные и агломерационные машины для обогащения рудного сырья в металлургической, химической и горно-обогатительной промышленности. Расчёт таких устройств требует знания аэродинамических характеристик подвижного плотного слоя кускового и окомкованного рудного сырья с перекрёстной подачей газа-теплоносителя. По гранулометрическому составу, как правило, чаще встречаются полифракционные системы, включающие широкие классы по размерам. Геометрическая структура таких систем будет сильно зависеть от степени неоднородности или полидисперсности. Аэродинамические параметры динамического плотного слоя, определяются, главным образом геометрическими характеристиками полифракционной засыпки рудного сырья и режимом функционирования обжиговых конвейерных машин [97]. Были проведены натурные эксперименты по аэродинамическому сопротивлению двухкомпонентных смесей шаров и полифракционной засыпки кускового фосфоросодержащего рудного сырья. Была поставлена задача исследовать изменения аэродинамического сопротивления в изотермических и

неизотермических условиях, разработать методику расчёта аэродинамического сопротивления полифракционного слоя.

Объектом исследования выступал движущийся на конвейере обжиговой или агломерационной машины плотный слой кускового или окомкованного фосфоросодержащего рудного сырья, с перекрёстной подачей газа теплоносителя. Основными геометрическими характеристиками неподвижного плотного слоя кускового и окомкованного фосфоросодержащего рудного сырья являются его порозность и удельная поверхность. Эти усреднённые параметры зависят от способа укладки слоя, гранулометрического состава, габаритов слоя [72]. В качестве характерного геометрического размера принимают средний размер элементов слоя, для полифракционного слоя различают

средневесовой диаметр $d = \sum_{i=1}^N d_i g_i$, или среднеповерхностный $d_s = \left(\sum_{i=1}^N g_i / d_i \right)^{-1}$, где:

d_i - средний диаметр i -той фракции, g_i - весовая доля i -той фракции. Порозность определялась экспериментально $\varepsilon = 1 - \rho_n / \rho_m$, где: ρ_n - насыпная плотность, кг/м³, ρ_m - плотность материала, кг/м³. Удельная поверхность засыпки определялась соотношением: $s = s_0(1 - \varepsilon) + 3/D$, где s_0 - удельная поверхность элементов слоя, м², D - диаметр рабочего участка, м. Для монофракционных засыпок шаров удельная поверхность определяется как $s_0 = 6/d$. Для полифракционных засыпок из шаров удельная поверхность слоя определяется соотношением $s_0 = \sum_{i=1}^N g_i \cdot 6/d_i$. Для полифракционных засыпок из частиц неправильной формы определение удельной поверхности основывается на методике использования коэффициента формы зерна: $\Phi = k_s^2 / k_v^3$, $k_s = d_s / d_c$, $k_v = d_v / d_c$, где d_c - среднеситовой, d_s - эквивалентный по поверхности, d_v - эквивалентный по объёму диаметр зерна. Эквивалентные диаметры определяются соответственно: $d_s = \sqrt{s_s / \pi}$ и $d_v = \sqrt{6v_s / \pi}$, где s_s , v_s - соответственно поверхность и объём зерна. Тогда удельная поверхность зерна полифракционного слоя будет определяться как $s_0 = \sum_{i=1}^N \frac{6g_i}{\Phi_i d_i}$.

Особенностью полифракционных засыпок является способность мелких фракций заполнять промежутки между крупными элементами, тем самым резко снижая среднюю порозность слоя [101]. Это явление характеризуется способом укладки и степенью неоднородности засыпки. В различных источниках под степенью неоднородности понимается или отношение диаметра крупной фракции к диаметру мелкой фракции или наоборот. Нами принят коэффициент неоднородности $f = d_{\min} / d_{\max}$.

Движение газа в слое подчиняется уравнению Навье-Стокса. Учитывая, что во многих промышленных установках с зернистым слоем скорость фильтрации газовой среды невелика, то можно считать газ несжимаемым [78]. Однако сложность геометрической структуры затрудняет выполнить аналитически граничное условие: отсутствие скольжения на поверхности. В большинстве случаев можно пренебречь гравитационной составляющей уравнения Навье-Стокса.

С принятыми допущениями для усреднённых значений давления и скоростей газа-теплоносителя выражение для перепада давления вдоль потока будет иметь вид:

$$-\nabla \bar{p} = (\rho \bar{w} \nabla) \bar{w} + \mu \bar{w} \quad (4.2.1)$$

Для анализа уравнения (4.2.1) был предложен ряд моделей.

В области преобладания сил вязкости уравнение движения на основе капиллярной модели преобразуется к уравнению Козени-Калмана:

$$\frac{\Delta p}{H} = K \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \mu s_0 w, \quad (4.2.2)$$

где: K – константа Козени-Кармана, определяемая экспериментально для шаров $4 \div 4.5$, s_0 – удельная поверхность элементов слоя, H – высота слоя.

Для слоя шаров:

$$\frac{\Delta p}{H} = 2K \frac{\mu}{\rho w} \frac{s_0^2}{\varepsilon^3} \frac{1}{2} \rho w^2 = 8K \frac{\nu s_0}{4w} \frac{s_0}{\varepsilon^3} \frac{1}{2} \rho w^2 = \xi_s \frac{s_0}{\varepsilon^3} \frac{1}{2} \rho w^2.$$

Тогда коэффициент гидравлического сопротивления слоя:

$$\xi_s = 8K \frac{\nu s_0}{4w} = \frac{8K}{\text{Re}_s},$$

где: ν - кинематическая вязкость потока, Re_s - эквивалентное число Рейнольдса.

Простейшая капиллярная модель и более сложная сетевая не учитывают многих особенностей реального слоя, такие как наличие застойных зон.

Для модели из ансамбля шаров Хаппелем получено уравнение:

$$\frac{\Delta p}{H} = \frac{18(1-\varepsilon)s_0^2}{\varepsilon^3} [2K(1-\varepsilon) + \varepsilon^3] \frac{\mu w}{d^2},$$

Которое отличается от (4.2.2) поправкой ε^3 . Введение такой поправки позволяет получить плавный переход к закону Стокса для омывания одиночного шара, что получается при $\varepsilon \rightarrow 1$.

В областях течения, где влияют и силы вязкости и инерционные из анализа метода размерностей уравнения перепада давлений в слое в общем виде будет:

$$\frac{\Delta p}{H} = \frac{\mu^2}{\rho d^3} \sum_{i=1}^N A_i Re_s^{n_i} \quad (4.2.3)$$

Обычно ограничиваются двумя первыми членами суммы (4.2.3), причём показатель степени для первого слагаемого, характеризующего вязкостный режим получается равным нулю $n_1=0$, а $n_2=2$ характеризующий второй предельный случай – инерциальный режим. На практике чаще встречаются интерполяционные уравнения вида:

$$\frac{\Delta p}{H} = Aw + Bw^2, \quad (4.2.4)$$

а для коэффициента аэродинамического сопротивления:

$$\xi_s = \frac{8K}{Re_s} + K_n,$$

тогда уравнение (4.2.4) преобразуется к виду:

$$\frac{\Delta p}{H} = \frac{\mu s_0^2 K}{\varepsilon^3} w + \frac{s_0 \rho K_n}{2\varepsilon^3} w^2, \quad (4.2.5)$$

где: K_n - инерционная составляющая сопротивления.

Эксперименты проводились на лабораторной установке, адаптированной нами для проведения настоящих исследований, состоящей из рабочего участка высотой 0,5м с внутренним диаметром для шаров 0,225м, для куско-

вых засыпок – 0,3м. Для выравнивания скорости газа на выходе в участок установлен ресивер с соплом на выходе с коэффициентом неравномерности 0,95. Для подогрева воздуха служит нагреватель, для получения более высоких температур использовалась камера сгорания, работающая на сжиженном газе – смеси пропана и бутана. Расходы воздуха и газа измерялись диафрагмами «четверть круга», температуры и температурные напоры регистрировались потенциометрами. Перепады давления в слое измерялись наклонными микроанометрами. Для усреднения давления по сечению установлены по три импульсные трубки, всего замеры проводились по четырём сечениям. Воздух нагнетался вентилятором высокого давления.

Перед исследованием полифракционных засыпок были проведены опыты с монофракционными слоями шаров с диаметром 16,67, 14,15, 9,51, 7,97 и 6,75 мм. Коэффициенты аэродинамического сопротивления определяли как: $\xi_s = \frac{2\Delta p \varepsilon^3}{\rho w^2 H s_0}$, где: w - скорость потока газа-теплоносителя на свободное сечение, м/с.

После обработки результатов по коэффициенту аэродинамического сопротивления слоя шаров по методу наименьших квадратов усреднённая зависимость получилась: $\xi_s = \frac{32}{Re_s} + 0,54$, что удовлетворительно совпадает с известными зависимостями, при этом константа Козени-Кармана получилась равной $K=4$, а инерционная составляющая $K_n = 0,54$ при средней величине порозности $\varepsilon = 0,36$.

При исследовании полифракционных засыпок использовались смеси шаров вышеуказанных диаметров.

Изменение структуры слоя хорошо заметно по зависимости порозности слоя от содержания мелкой фракции и степени неоднородности. Для смеси шаров диаметром 16,67 и 6,35 мм, соответственно, при содержании мелких шариков 30% по весу наблюдается минимальное значение порозности 0,295. Такое резкое снижение порозности объясняется соотношением диаметров. При кубической укладке шаров большего диаметра, промежуток между ша-

рами составляет $d(\sqrt{2}-1)$, при диаметре 16,67 мм - это будет 6,7 мм, то есть мелкие шарики свободно могут размещаться между крупными, а при степени неоднородности близкой к 0,5 зависимость порозности от весовой доли мелкой фракции получается более плавной, без резкого минимума.

С увеличением содержания мелкой фракции удельная поверхность слоя увеличивается, так как для мелкой фракции удельная поверхность больше. Обработка результатов по коэффициентам аэродинамического сопротивления слоя смесей шаров по методу наименьших квадратов даёт следующие значения расчётных формул.

При степени неоднородности f менее 0,5: $\xi_3 = \frac{45,1}{Re_3} + 1,15$.

При степени неоднородности f сравнимой с 0,5: $\xi_3 = \frac{32}{Re_3} + 0,834$.

Чем больше соотношение между диаметрами крупной и самой мелкой фракцией тем сильнее влияние на геометрическую структуру.

Разработана методика расчёта сопротивления слоя при неизотермических условиях на основе позонного разделения слоя. Аэродинамическое сопротивление отдельных зон рассчитывается по уравнению:

$$\Delta p_i = h_i \rho_{0i} w_{0i} (k_{1i} v_{ii} + k_{2i} w_{0i} T_i / T_0) \quad (4.2.6)$$

где: h_i - высота зоны, м; ρ_{0i} - плотность газа в зоне, т/м³; w_{0i} - скорость газа в зоне, м/с; v_{ii} - кинематическая вязкость газа при средней температуре в зоне, м²/с; T_i - средняя температура в зоне, К; k_{1i} , k_{2i} - коэффициенты аэродинамического сопротивления отдельных зон, $k_1 = \frac{c_1(1-\varepsilon)^2}{d_3^2 2\varepsilon^3 \psi^2}$, $k_2 = \frac{c_2(1-\varepsilon)}{d_3^2 2\varepsilon^3 \psi}$, где: c_1 , c_2 - константы в интерполяционной формуле для коэффициента аэродинамического сопротивления $\xi = c_1/Re + c_2$, d_3 - эквивалентный диаметр зерна; ψ - коэффициент формы зерна. Полагая постоянными рассчитанные коэффициенты в каждой зоне, зная температурное распределение по высоте слоя, рассчиты-

вается по уравнению (4.2.6) сопротивление отдельных зон и суммированием получают общее сопротивление $\Delta p = \sum_{i=1}^N \Delta p_i$.

Сопротивление слоя при высоких температурах во многом определяется свойствами потока, особенно вязкостью. Общеизвестно вязкость зависит от состава газового потока и сильно от температуры. Часто зависимость кинематической вязкости от температуры представляют в виде многочлена второй степени по температуре: $\nu_i = A_1 T + A_2 T^2$.

Предлагается методика расчёта сопротивления неизотермического слоя как условно изотермического по температуре эквивалентной, которая определяется как:

$$T_{\text{экв}} = \sqrt{\left(\frac{w_0 k_2 + A_1 k_1}{2k_1 A_2 T_0}\right)^2 + \frac{\Delta p}{h \rho_0 w_0 k_1 A_2} - \frac{w_0 k_2 + A_1 k_1 T_0}{2k_1 A_2 T_0}}. \quad (4.2.7)$$

Температура рассчитанная по этой формуле на 5÷15% выше среднеинтегральной, следовательно не рекомендуется рассчитывать сопротивление по среднеинтегральной температуре.

Для исследования сопротивления полифракционного слоя при неизотермических условиях была использована засыпка фосфоросодержащего рудного сырья гранулометрического состава, представленного в таблице 4.2.1.

Таблица 4.2.1 – Гранулометрический состав фосфоросодержащего рудного сырья.

d_i , мм	60	45	35	25	12,5	2,5
ξ_i	0,0595	0,201	0,293	0,289	0,152	0,005

Прогрев слоя осуществляется продуктами сгорания пропан-бутановой смеси следующего состава: $x_{\text{CO}_2} = 6,53\%$, $x_{\text{O}_2} = 8,78\%$, $x_{\text{N}_2} = 74,3\%$, $x_{\text{H}_2\text{O}} = 10,3\%$.

Динамическая вязкость смеси рассчитывалась по формуле Хеннинга и Цепперера: $\mu_{\text{см}} = \frac{\sum x_i \mu_i \sqrt{M_i T_{\text{кри}}}}{\sum x_i \sqrt{M_i T_{\text{кри}}}}$, где: x_i - молярная доля, μ_i - вязкость, M_i - мо-

лекулярная масса, $T_{кри}$ - критическая температура i -того компонента. Изменение динамической вязкости от температуры рассчитывалась по формуле

Улыбина: $\mu_{см, t} = \mu_{см}^0 (T/T_0)^{\sum_i x_i m_i}$, где $\sum_i x_i m_i = \sum_i x_i A_i + \left(\sum_i x_i B_i\right) \cdot t \cdot 10^{-4} + \left(\sum_i x_i C_i\right) \cdot t^2 \cdot 10^{-7}$.

Коэффициенты многочлена A_i , B_i , C_i для различных газов представлены в таблице 4.2.2.

Таблица 4.2.2 – Постоянные аппроксимационного многочлена в формуле динамической вязкости.

Газ	A	B	C	$\sum_i x_i m_i$
CO ₂	0,942	2,1	0,56	115,5
O ₂	0,76	1,4	0,64	70,2
N ₂	0,753	1,3	0,4	59,5
H ₂ O	1,082	0,25	0	108

Расчёт аэродинамического сопротивления полифракционного слоя при неизотермических условиях производился по уравнению (4.2.5) при этом принимались постоянными константа Козени-Кармана, полученные при температуре $T_0 = 273\text{K}$ и инерционная составляющая равные соответственно $K = 7$ и $K = 1,2$.

Сопротивление рассчитывалось численным интегрированием по высоте слоя:

$$\frac{\Delta p}{H} = \int_0^H \left(\frac{s_0^2 \mu(t) K}{\varepsilon^3} w_0 \frac{T(h)}{T_0} + \frac{s_0 \rho(t)}{2\varepsilon^3} w_0^2 \frac{T^2(h)}{T_0^2} \right) dh. \quad (4.2.8)$$

Использование условно изотермического слоя по эквивалентной температуре, рассчитанной по (4.2.7) даже для слабонеизотермических распределений, даёт значительное отклонение от уравнения (4.2.8). Эквивалентные температуры значительно превышают среднеинтегральные, и в некоторых случаях, превышая максимальную температуру в слое, что лишено физического смысла [4].

Следует рассчитывать сопротивление в неизотермическом полифракционном слое по уравнению (4.2.8).

По проведенным исследованиям аэродинамики полифракционных засыпок в изотермических и неизотермических условиях на примере смесей шаров и кускового фосфоросодержащего рудного сырья можно сделать следующие выводы:

1. Структура слоя из смеси шаров зависит от степени неоднородности. Минимальная порозность слоя соответствует весовой доле мелкой фракции 30%.

2. Получены значения константы Козени-Кармана и инерционной составляющей для двух значений коэффициента неоднородности.

3. При неизотермических условиях расчёт сопротивления слоя необходимо проводить с учётом изменения свойств потока газа-теплоносителя. Расчёт по среднеинтегральным температурам условно изотермического слоя приводит к значительным погрешностям.

4.3 Моделирование влияния коэффициента теплопроводности фосфатного рудного сырья на эффективность СТМХП в динамической плотной многослойной массе

Предлагаются математическая и физическая модели СТМХП обжига дисперсного рудного фосфатного материала в движущейся плотной многослойной массе на конвейере обжиговой машины с перекрёстной подачей газа теплоносителя [39]. На основе построенных моделей, разработана компьютерная модель, на которой проводились вычислительные эксперименты по исследованию влияния теплофизических свойств рудного сырья, на эффективность обжига. Установлена степень влияния коэффициента теплопроводности рудных фосфатных материалов на энергоэффективность и завершённость термически активируемых эндотермических реакций диссоциации карбонатов. Научно обоснован и подтверждён в вычислительных экспериментах

способ активного воздействия на эффективность СТМХП обжига, основанный на использовании многослойной полифракционной засыпки рудного дисперсного сырья на колосниковую решётку – конвейер обжиговой машины. Установлено, что изменение температуры газа теплоносителя в плотном слое и на выходе из него, эффективность обжига и неравномерность декарбонизации по высоте плотного слоя термически обрабатываемого рудного сырья, существенно зависят от теплофизических свойств [64]. По результатам вычислительных экспериментов обнаружили, что применение полифракционной засыпки рудного фосфатного сырья на конвейер обжиговой машины в регламентных условиях обжига приводит к снижению температуры отходящих газов, и средняя по слою степень декарбонизации полифракционной засыпки выше. Выявлено, что применение полифракционной засыпки, изменяет зависимость температуры газа теплоносителя от координаты высоты слоя.

Известно, что теплопроводность зёрен дисперсного рудного материала нагреваемого (охлаждаемого) в плотном слое с перекрёстной подачей газообразного теплоносителя оказывает влияние на процесс теплообмена [103]. Снижение теплопроводности, при прочих равных условиях, способствует ухудшению тепловосприятия этой многослойной массы. Основываясь на проведенном анализе взаимопределяющего характера теплообмена и кинетики термической деструкции карбонатов, можно предполагать, что термическое сопротивление зёрен рудного материала оказывает двоякое действие на процесс обжига: во-первых, влияет на условия теплообмена в плотной многослойной массе и, во-вторых, изменяет условия протекания гетерогенного превращения в зёрнах рудного материала [63]. Для количественного анализа зависимости эффективности СТМХП обжига в плотной многослойной массе от теплофизических свойств рудного сырья в настоящем исследовании проведены вычислительные эксперименты с использованием разработанной математической модели.

Для проведения вычислительных экспериментов исследования СТМХП обжига была предложена следующая физическая модель. Реальный плотный слой рудного сырья толщиной H заменён системой плоских горизонтальных ячеек в количестве k , имеющих толщину ΔY . В состав ячейки входят пластины толщиной $2X$ в количестве m , представляющие собой модель зёрен реагирующего слоя. Количество пластин в ячейке определяется порозностью ε , моделируемого слоя: $m = \frac{\Delta Y}{2X}(1-\varepsilon)$, а толщина пластин $2X$ задаётся в соответствии с размером зёрен реального слоя рудного сырья на конвейере обжиговой машины.

Предполагается, что размеры элементарных ячеек и пластин могут задаваться различными по высоте слоя (рис. 4.3.1). При этом обязательным является условие: $H = \sum_{i=1}^k \Delta Y_i$.

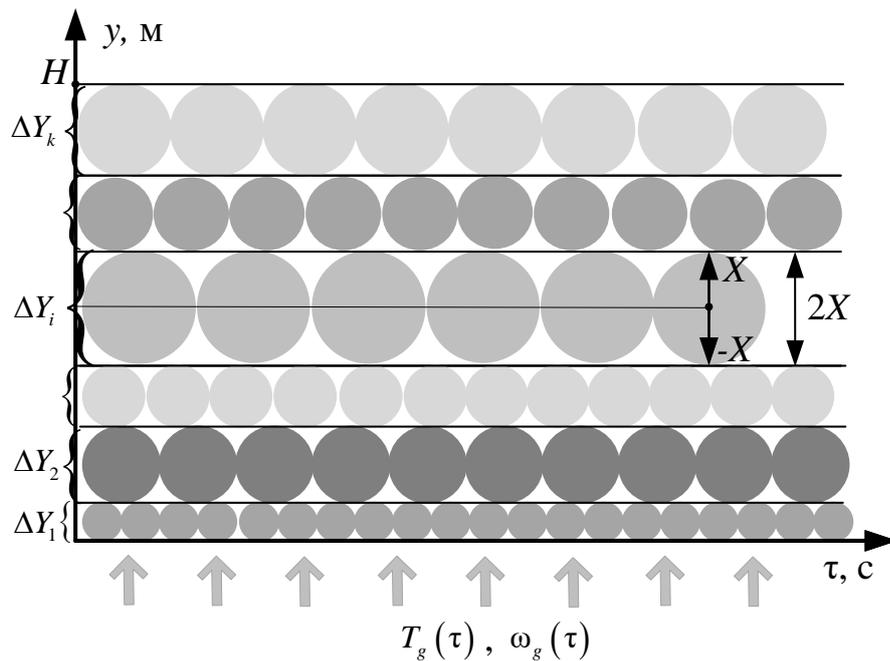


Рисунок 4.3.1 – Структура математической модели плотной полидисперсной многослойной массы фосфорсодержащего рудного сырья на конвейере обжиговой машины (построено автором)

Принятая физическая модель слоя, с учётом допущений, позволяет использовать для решения внутренних задач теплообмена и кинетики СТМХП декарбонизирующего обжига элементарного рудного зерна математическую модель вида:

$$\begin{cases} \rho C_p(T, \alpha_w, \alpha_1, \alpha_2) \frac{\partial T}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda(T) \frac{\partial T}{\partial x} \right) - \left(C_1^0 Q_1^0 \frac{\partial \alpha_1}{\partial \tau} + C_2^0 Q_2^0 \frac{\partial \alpha_2}{\partial \tau} \right); \\ \frac{\partial \alpha_1}{\partial \tau} = k_{01} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) f_1(\alpha_1); \\ \frac{\partial \alpha_2}{\partial \tau} = k_{02} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) f_2(\alpha_2). \end{cases} \quad (4.3.1)$$

При этом начальные условия принимают вид:

$$T(x, 0) = T_0; \quad \alpha_1(x, 0) = 0; \quad \alpha_2(x, 0) = 0; \quad (4.3.2)$$

граничные условия принимают вид:

$$\lambda(T) \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_{x=X} = K_F (T_g - T)_{x=X}; \quad \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_{x=0} = 0. \quad (4.3.3)$$

Здесь: α – степень превращения, а именно отношение $\alpha = 1 - G(\tau)/G_0$, где G_0 – количество карбонатного вещества, вступающего в реакцию, $G(\tau)$ – количество не прореагировавшего вещества за время τ , α_1 – степень превращения MgCO_3 , α_2 – степень превращения CaCO_3 . $\text{MgCO}_3 \rightarrow \text{MgO} + \text{CO}_2 - Q_1^0$ и $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2 - Q_2^0$, где $Q_1^0 = 1.21 \cdot 10^5$ Дж/моль – тепловой эффект реакции разложения MgCO_3 , $Q_2^0 = 1.78 \cdot 10^5$ Дж/моль – тепловой эффект реакции разложения CaCO_3 . C_1^0 , C_2^0 – начальные концентрации карбонатов магния и кальция соответственно, кг/м³, E_1 , E_2 – энергии активации диссоциации карбонатов, Дж/моль, k_{01} , k_{02} – предэкспоненциальные множители. Вид функций $f_1(\alpha_1)$, $f_2(\alpha_2)$, также считается известным. x – координата по толщине пластины с полутолщиной X , $x \in [-X; X]$, R – универсальная газовая постоянная, T – температура, λ – удельная теплопроводность, ρ – плотность. В

настоящей работе предполагается известной зависимость объёмной теплоёмкости от температуры и степеней превращения, она имеет вид:

$$\rho C_p(T, \alpha_1, \alpha_2) = \rho C_p(T)^o + [\rho C_p(T)^c - \rho C_p(T)^o](1 - \alpha_\Sigma), \quad (4.3.4)$$

где $\alpha_\Sigma = 0.5(\alpha_1 + \alpha_2)$ - суммарная степень превращения, $\rho C_p(T)^c$, $\rho C_p(T)^o$ - температурные зависимости объёмной теплоёмкости необожжённого ($\alpha_1 = \alpha_2 = 0$) и нацело обожжённого ($\alpha_1 = \alpha_2 = 1$) рудного материала, соответственно. Выбор линейного вида функции (4.3.4) основывается на свойстве аддитивности теплоёмкости смеси.

Условия нагрева плотного слоя рудного фосфатного сырья в обжиговой машине могут быть воспроизведены заданием переменных во времени температур газа-теплоносителя на входе в слой $(T_g)_{y=0} = T_r(\tau)$ и скорости газа-теплоносителя на полное сечение аппарата $\omega_g = \omega_g(\tau)$.

Для расчёта распределения температуры газа-теплоносителя по высоте слоя использовалась зависимость

$$\omega_g(\tau) \rho_g(T) C_{pg}(T) \frac{dT_g}{dy} = Q, \quad (4.3.5)$$

где: Q – количество теплоты, воспринимаемое слоем материала; включает в себя тепловые потоки, расходуемые на нагрев материала и покрытие эндотермических эффектов гетерогенных превращений при диссоциации карбонатов. Это значение определяется из решения внутренней задачи теплообмена пластины, толщиной $2X$:

$$Q = \int_0^{2X} \left(\rho C_p(T) \frac{dT}{d\tau} + Q_1^0 C_1^0 \frac{\partial \alpha_1}{\partial \tau} + Q_2^0 C_2^0 \frac{\partial \alpha_2}{\partial \tau} \right) dx.$$

В конечных разностях уравнение (4.3.5) имеет вид:

$$\omega_g(\tau) \rho_g(T) C_{pg}(T) \frac{(T_{g,i} - T_{g,i-1})}{\Delta Y_i} = Q_i, \quad (4.3.6)$$

где Q_i определяется с учётом принятой физической модели

$$Q_i = \frac{\Delta Y_i}{2X} (1 - \varepsilon) \int_0^{2X} \left(\rho C_p(T) \frac{dT}{d\tau} + Q_1^0 C_1^0 \frac{\partial \alpha_1}{\partial \tau} + Q_2^0 C_2^0 \frac{\partial \alpha_2}{\partial \tau} \right) dx.$$

Выражение (4.3.6) используется для определения температур газотеплоносителя в слое:

$$T_{g,i} = T_{g,i-1} + \frac{Q_i \Delta Y_i}{\omega_g(\tau) \rho_g(T) C_{pg}(T)}.$$

Для конвективной теплоотдачи считалась справедливой критериальная зависимость общего вида $Nu = a Re^b$. Таким образом, температурная зависимость коэффициента теплоотдачи определялась температурной зависимостью теплопроводности $\lambda_g(T)$ и кинематической вязкости $\eta_g(T)$ газотеплоносителя.

В вычислительных экспериментах использовались следующие зависимости:

$$\begin{cases} Nu = 0.108 Re, & \text{при } Re < 200 \\ Nu = 0.61 Re^{0.67}, & \text{при } Re \geq 200 \end{cases}$$

Для проведения вычислительных экспериментов по полученной математической модели, была разработана компьютерная модель, исходными данными для которой являются:

- параметры физической модели: $\Delta Y_i = f_1(y)$, $2X_i = f_2(y)$, высота слоя H , порозность слоя, поправочный множитель, учитывающий эффективную поверхность реального плотного слоя рудного сырья;
- температурные зависимости теплофизических свойств сырого и обожжённого рудного материала, теплофизические свойства газотеплоносителя;
- параметры кинетических уравнений – энергии активации, предэкспоненты, показатели степеней реакций диссоциации карбонатов и процесса сушки, концентрации реагирующих компонентов и влаги;
- условия обжига рудных материалов – зависимости расхода и температуры греющих газов от времени.

Для анализа нами использовался условный режим обжига, где параметром являлась температурная зависимость коэффициента теплопроводности [68].

В первом варианте (*a*) задавалась линейная температурная зависимость следующего вида: $\lambda_a = 5 - 3.2 \cdot 10^{-3}T$, Вт/(м·К).

Во втором варианте (*b*) задавалась температурная зависимость, в которой значение λ_b составляло 0.7 от первого, во всём диапазоне температур: $\lambda_b = 0.7 \cdot (5 - 3.2 \cdot 10^{-3}T)$, Вт/(м·К).

В третьем варианте (*c*) коэффициент теплопроводности задавался постоянным, не зависящим от температуры, численно равным среднему значению λ_a в рабочем диапазоне температур 300÷1475К: $\lambda_c = 2.2$, Вт/(м·К).

На рисунке 4.3.2 приведены: температура газа-теплоносителя на входе в плотный слой заданная в вычислительном эксперименте, результаты расчётов температур газа-теплоносителя на выходе из слоя – кривые *2a*, *2b*, *2c* и средних по слою степеней декарбонизации - *3a*, *3b*, *3c*, соответствующие вариантам расчётов.

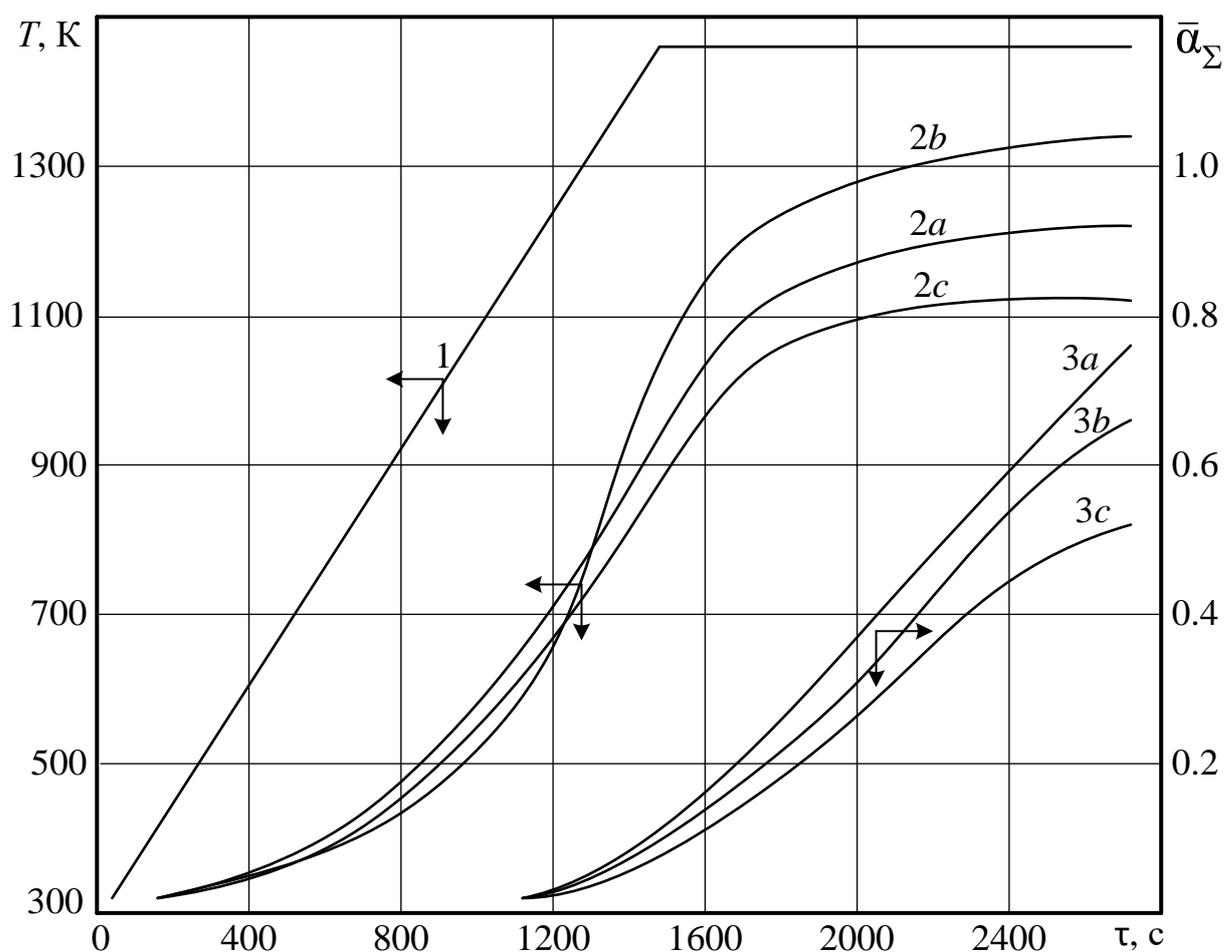


Рисунок 4.3.2 – Влияние коэффициента теплопроводности на обжиг рудного фосфатного сырья: 1 – температура газа-теплоносителя на входе в слой, 2 – температура отходящих газов, 3 – средняя по слою степень декарбонизации (рассчитано и построено автором)

На рисунке 4.3.3 приведены распределения температур рудного материала – кривые 4a, 4b, 4c, температуры газа-теплоносителя – кривые 5a, 5b, 5c, степени декарбонизации – кривые 6a, 6b, 6c по высоте плотного слоя засыпки соответствующие моменту времени $\tau=2200$ секунд от начала процесса обжига.

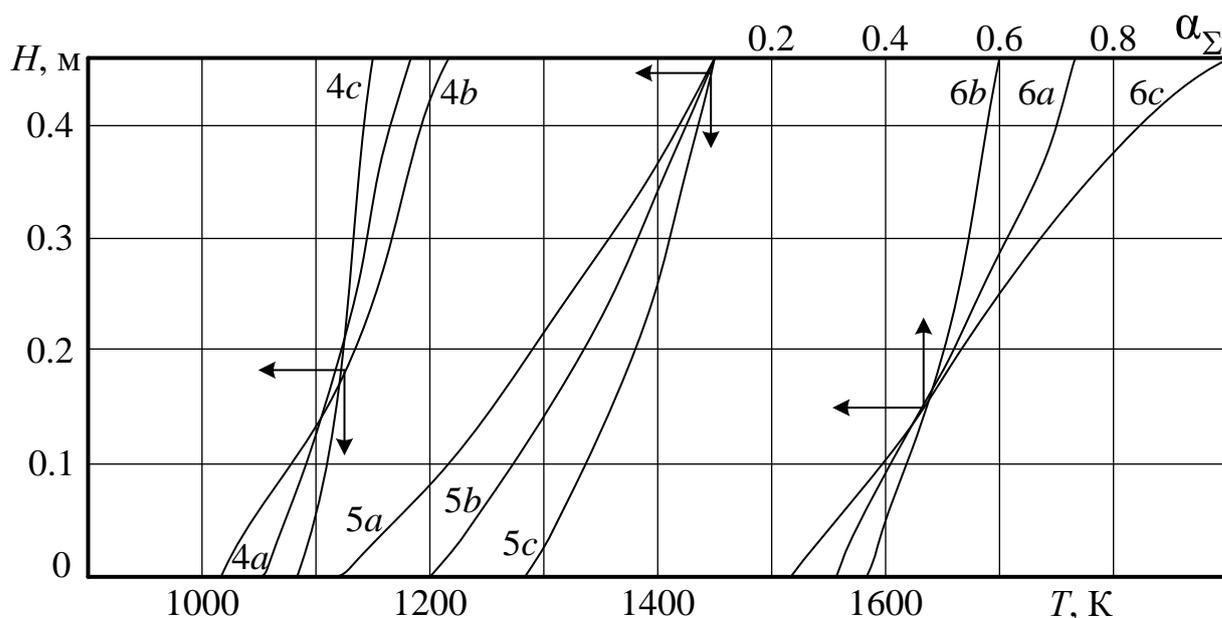


Рисунок 4.3.3 – Распределение температур рудного материала, газа-теплоносителя и степень декарбонизации по высоте слоя в сечении времени $\tau=2200$ секунд от начала процесса обжига: 4 – средняя по объёму зерна температура материала, 5 – температура газа теплоносителя, 6 – степень декарбонизации (рассчитано и построено автором)

Проведенные вычислительные эксперименты свидетельствуют о значительном влиянии коэффициента теплопроводности рудного фосфатного сырья на СТМХП обжига в движущейся плотной многослойной массе на конвейере обжиговой машины [82]. В принятых условиях обжига снижение теплопроводности сырья на 30% привело к повышению температуры отходящего газа-теплоносителя на 80К, что составляет 32% от температурного перепада в слое, и снижению степени превращения на 8%. Характерно, что средняя температура материала в слое изменилась незначительно, на $8 \div 10$ К. Использование в расчётах постоянного значения коэффициента теплопроводности λ_c также изменяет результаты расчёта температуры отходящего газа-теплоносителя, которая снизилась на 110К. Степень декарбонизации обжигаемого фосфатного рудного сырья возросла на 9%. Резко возросла неравномерность степени декарбонизации по высоте многослойной массы $\alpha = 0,9$ в верхних горизонтах и $\alpha = 0,25$ в нижних.

В ряде исследований отмечается, что снижение фракционных размеров рудного сырья, обжигаемого в плотном слое, благоприятно сказывается на эффективности процесса обжига. Это очевидно связано с интенсификацией теплообмена и снижении тормозящего влияния термического сопротивления крупных фракций на кинетику процессов декарбонизации [19].

Вместе с тем, переход на обжиг мелких фракций связан с необходимостью установки дробилок высокой производительности. Дополнительное измельчение рудного сырья приведёт к повышению удельных расходов электроэнергии на подготовку сырья и образованию некондиционной мелочи.

В данном разделе был рассмотрен вариант обжига многослойной массы рудного сырья различного фракционного состава, предположив, что расположение крупных фракций в верхних горизонтах плотного слоя, то есть в области более высоких температур, будет способствовать повышению средней по высоте слоя степени реагирования реакции термической диссоциации карбонатов.

Для проведения вычислительных экспериментов моделировалась многослойная засыпка плотного слоя рудного материала путём «рассева» полифракционного рудного сырья, на шесть монофракций: 45, 30, 20, 15, 10, 5 мм, составляющих близкие по размеру фракциям рудного фосфатного сырья, поступающего из карьеров на горно-обогатительные комбинаты. Монослои сырья располагались в многослойной массе по мере увеличения размера зёрен снизу вверх. Схема многослойной полифракционной засыпки приведена на рисунке 4.3.1.

Для сравнения проведён расчёт в плотном слое полифракционной засыпки с использованием средневзвешенного размера зёрен при прочих равных условиях. Результаты расчёта представлены на рисунке 4.3.4 в виде графиков зависимости температур газа теплоносителя на входе в слой – кривая 1, отходящих газов на выходе из слоя, соответствующих двум вариантам расчётов – кривые 2*a*, 2*b* и средней по высоте слоя степени декарбонизации – кривые 3*a*, 3*b*.

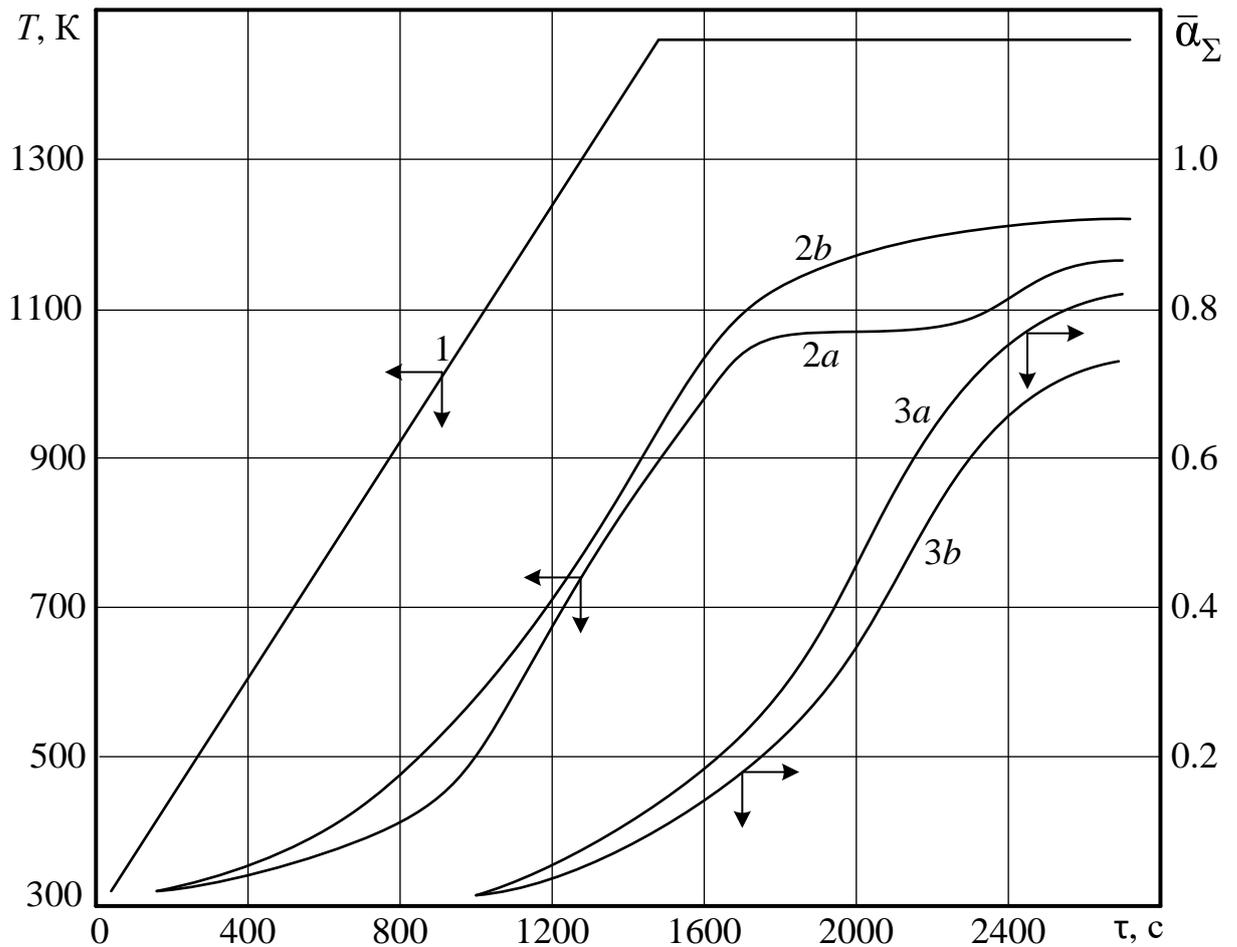


Рисунок 4.3.4 – Влияние коэффициента теплопроводности на обжиг рудного фосфатного сырья в полифракционной засыпке: 1 – температура газа-теплоносителя на входе в слой; 2a и 2b – температуры отходящих газов полифракционной и монофракционной засыпке, 3a и 3b – средние по слою степень декарбонизации для случаев полифракционной и монофракционной засыпок (рассчитано и построено автором)

На рисунке 4.3.5 приведены распределения температур газов – кривые 4a, 4b и степени декарбонизации рудного сырья по высоте слоя – кривые 5a, 5b.

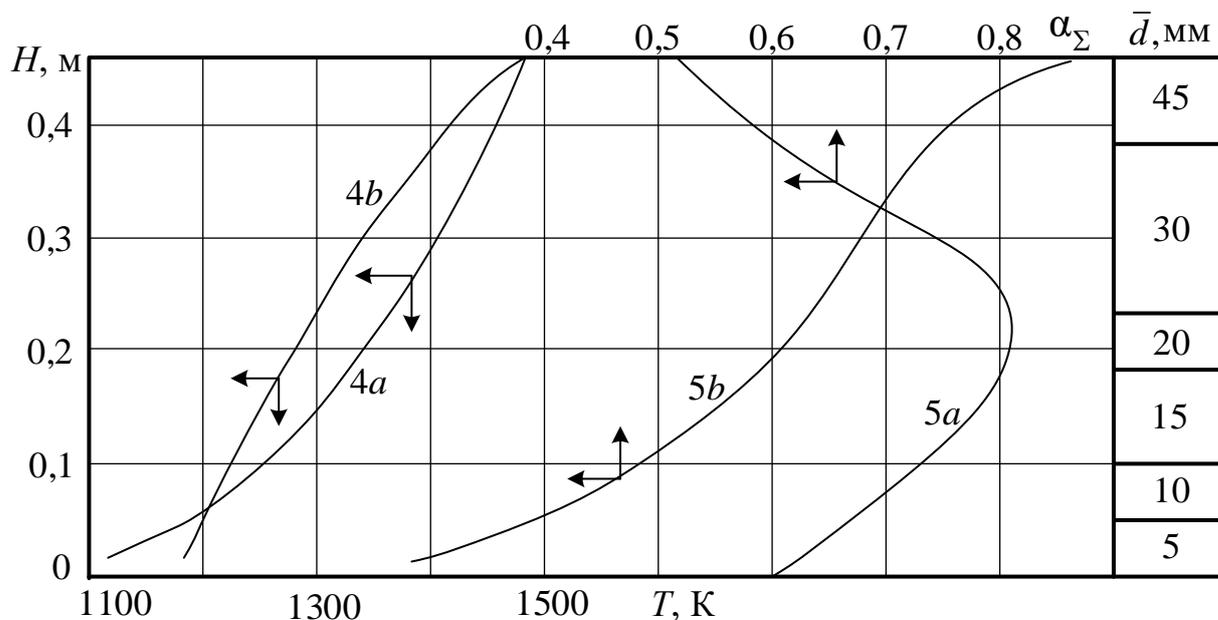


Рисунок 4.3.5 – Распределение температуры газов и степени превращения по высоте слоя: *4a* и *4b* – температуры газов в полифракционной и монофракционной засыпке, *5a* и *5b* – степень декарбонизации в полифракционной и монофракционной засыпке (рассчитано и построено автором)

Сопоставление результатов вычислительных экспериментов показывает, что использование полифракционной засыпки в принятых условиях обжига приводит к снижению температуры отходящих газов на $40 \div 70 \text{ K}$, при этом средняя по слою степень декарбонизации к концу обжига в полифракционной засыпке выше на 10%. Характерно, что при использовании полифракционной засыпки, видоизменяется распределение температур газа по высоте слоя [96]. В средние слои реагирующего рудного материала поступает газ с более высоким теплосодержанием. Интересен и тот факт, что в средних горизонтах степень превращения выше на $25 \div 30\%$, чем в верхних.

4.4 Методика вычислительных экспериментов по определению предельных и оптимальных режимов СТМХП обжига кускового и окомкованного рудного фосфатного сырья на конвейере обжиговой машины

Предложена методика и математическая модель для расчета СТМХП процесса обжига рудного фосфатного сырья в движущемся плотном слое на колосниковой решётке обжиговой конвейерной машины [48]. По результатам проведенных вычислительных экспериментов на разработанной компьютерной модели, представлен анализ предельных и оптимальных режимов процессов сушки и обжига кускового и окомкованного рудного фосфатного сырья на конвейере обжиговой машины. Определены предельные условия протекания процесса декарбонизирующего обжига кускового и окомкованного рудного сырья при засыпке в виде монослоя кусков, совместном обжиге и в виде слоя фосфоритовых окатышей, с учетом технологических ограничений функционирующих обжиговых конвейерных машин [24]. Для фосфатного рудного сырья установлено, что предельно достижимая степень декарбонизации при высокотемпературном обжиге в виде кусков в обжигово-конвейерной машине составляет 60%. Обжиг в виде окатышей, позволяет обеспечить степень декарбонизации в 80%.

Предложенная в настоящей работе методика теплофизических и кинетических исследований может быть распространена на изучение закономерностей термически активируемых эндотермических СТМХП декарбонизации так же в широком классе рудных сырьевых материалов. Представленная компьютерная модель для расчёта предельных и оптимальных условий функционирования обжиговых конвейерных машин используется для оперативной адаптации промышленных установок, к периодически изменяющимся свойствам рудных сырьевых материалов, поступающих на термическую обработку.

Предлагается методика численного поиска предельных параметров СТМХП сушки и высокотемпературного обжига фосфатного рудного сырья в

плотном слое на колосниковой решётке с целью определения оптимальных режимов реализации указанных энергоёмких процессов в обжигово-конвейерных технологических аппаратах [71]. Под предельными, понимаются такие режимные условия протекания СТМХП декарбонизации, которые обеспечивают его максимальную эффективность и производительность обжигово-конвейерных технологических аппаратов, работающих на заданном рудном сырье, при высоте и фракционном составе засыпки, учитывающие выполнение технологических ограничений. Так как скорости процессов сушки, высокотемпературного обжига и спекания при термической подготовке возрастают с повышением температуры, предельные условия будут достигаться, если нагрев плотного слоя рудного сырья до требуемой или предельно допустимой температуры происходит наикратчайшим путём и при этой температуре материал выдерживается в течение времени, необходимого для завершения термически активируемых СТМХП декарбонизирующего обжига. При этом температура газов на входе в слой T_g^* не должна превышать предельно допустимых для данного аппарата значений T_g^{*max} . Ограничения накладываются и на температуру газов, покидающих слой T_g^{**} по условиям безаварийной работы колосниковой решётки. Максимальные скорости прохода газов в предельных режимах должны обеспечиваться производительностью тяго-дутьевых установок – эксгаустеров обжиговой конвейерной машины.

Определенные ограничения на предельный режим функционирования обжигово-конвейерной машины накладывают специфические особенности обрабатываемого фосфатного рудного сырья [51]. В частности, температура, поступающего в зону сушки, греющего газа, не должна превышать некоторого заданного значения - T_d^* , во избежание разрушения зёрен кускового или окомкованного рудного сырья парами воды, образующимися при дегидрации кристаллогидратов и испарения физической влаги. То есть, повышение T_g^{*max}

выше T_d^* , может осуществляться при достижении заданной степени сушки α_w^z . Перепад температур в зёрнах дисперсного рудного материала, вызванный нестационарными условиями нагрева и протеканием эндотермических СТМХП, не должен превышать, допустимых условиями термической прочности значений.

Таким образом, определение предельных условий реализации процессов декарбонизации сводится к поиску таких зависимостей $T_g^*(\tau)$ и $\omega_g(\tau)$, которые удовлетворяли бы следующим условиям:

$$\frac{dT_g^*}{d\tau} \rightarrow \max, \quad (4.4.1)$$

$$T_g^{**} \rightarrow T_r^{\max}, \quad (4.4.2)$$

$$\omega_g \rightarrow \omega_g^{\max}, \quad (4.4.3)$$

при выполнении ограничений:

$$T_g^* \leq T_r^{*\max}, \quad (4.4.4)$$

$$T_g^{**} \leq T_r^{\max}, \quad (4.4.5)$$

$$\Delta T_m \leq \Delta T_m^{\max}, \quad (4.4.6)$$

$$\omega_g \leq \omega_g^{\max}, \quad (4.4.7)$$

где ω_g^{\max} - максимальная скорость прососа газов, T_r^{\max} - предельная температура газов на колосниковой решётке, ΔT_m , ΔT_m^{\max} - текущий и предельный перепады температур в зерне рудного материала.

Учитывая, что плотный слой по каналу воздействия – скорость газов – температура газов на выходе из слоя характеризуется распределённостью параметров и значительной инерционностью, условие (4.4.2) с ограничением (4.4.5) сформируется следующим образом в уравнение:

$$\Theta \frac{dT_g^{**}}{d\tau} + (T_g^{**} - T_r^{\max}) = 0, \quad (4.4.8)$$

где: Θ - постоянная времени процесса обжига – может быть определена если задаться длительностью процесса τ_p и относительной величиной недогрева:

$$\Delta = \frac{T_r^{\max} - T_g^{**}}{T_r^{\max} - T_m^0} \Big|_{\tau=\tau_p}, \quad (4.4.9)$$

здесь: T_m^0 - начальная температура рудного материала.

Тогда из условия (4.4.8), можно определить $\Theta = -\frac{\tau_p}{\ln \Delta}$.

При постановке численного поиска, с целью упрощения задачи скорость повышения температуры газа на входе в слой, условие (4.4.1), задавалась постоянной. Её значение определялось на основании допущения о том, что скорость повышения температуры зёрен рудного материала не превышает температуры газа теплоносителя. Тогда с учётом ограничений, функция $T_g^*(\tau)$ примет вид:

$$T_g^*(\tau) \leq T_d^*, \text{ при } 0 < \alpha_w \leq \alpha_w^z. \quad (4.4.10)$$

$$\frac{dT_g^*}{d\tau} = \frac{\Delta T_m^{\max} \cdot 6a^{\min}}{X^2} = const, \text{ при } T_d^* < T_g^* < T_g^{*\max} \quad (4.4.11)$$

где: a^{\min} - минимальное значение коэффициента температуропроводности в интервале температур обжига.

С учётом принятых допущений определение предельных режимов сводится к определению момента времени, в который выполняется условие (10) и определение вида функции $\omega_g(\tau)$, при котором процесс обжига протекает с минимальным отклонением от функции (8).

Поиск предельных режимов осуществлялся путём численных решений системы дифференциальных уравнений в частных производных вида:

$$\left\{ \begin{array}{l} \rho C_p(T_m, \alpha_w, \alpha_1, \alpha_2) \frac{\partial T_m}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda(T_m) \frac{\partial T_m}{\partial x} \right) - \left(C_1^0 Q_1^0 \frac{\partial \alpha_1}{\partial \tau} + C_2^0 Q_2^0 \frac{\partial \alpha_2}{\partial \tau} + W^0 Q_w^0 \frac{\partial \alpha_w}{\partial \tau} \right); \\ \frac{\partial \alpha_1}{\partial \tau} = k_{01} \exp\left(-\frac{E_1}{RT_m}\right) f_1(\alpha_1); \\ \frac{\partial \alpha_2}{\partial \tau} = k_{02} \exp\left(-\frac{E_2}{RT_m}\right) f_2(\alpha_2); \\ \frac{\partial \alpha_w}{\partial \tau} = k_{0w} \exp\left(-\frac{E_w}{RT_m}\right) f_w(\alpha_w). \end{array} \right. \quad (4.4.12)$$

При этом начальные условия принимают вид:

$$T_m(x, 0) = T_m^0; \quad \alpha_1(x, 0) = 0; \quad \alpha_2(x, 0) = 0; \quad \alpha_w(x, 0) = 0; \quad (4.4.13)$$

граничные условия принимают вид:

$$\lambda(T_m) \left(\frac{\partial T_m}{\partial x} \right)_{x=X} = K_F (T_g - T_m)_{x=X}; \quad \left(\frac{\partial T_m}{\partial x} \right)_{x=0} = 0. \quad (4.4.14)$$

Здесь: α – степень превращения, а именно отношение $\alpha = 1 - G(\tau)/G_0$, где G_0 – количество карбонатного вещества, вступающего в реакцию, $G(\tau)$ – количество не прореагировавшего вещества за время τ , α_1 – степень превращения MgCO_3 , α_2 – степень превращения CaCO_3 . $\text{MgCO}_3 \rightarrow \text{MgO} + \text{CO}_2 - Q_1^0$ и $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2 - Q_2^0$, где $Q_1^0 = 1.21 \cdot 10^5$ Дж/моль – тепловой эффект реакции разложения MgCO_3 , $Q_2^0 = 1.78 \cdot 10^5$ Дж/моль – тепловой эффект реакции разложения CaCO_3 . C_1^0 , C_2^0 – начальные концентрации карбонатов магния и кальция соответственно, кг/м³, E_1 , E_2 – энергии активации диссоциации карбонатов, Дж/моль, k_{01} , k_{02} – предэкспоненциальные множители. Аналогично, для процесса сушки, представленным уравнением Арениуса: α_w – степень сушки, W^0 – начальное влагосодержание, кг/м³, Q_w^0 – удельная теплота парообразования, k_{0w} и E_w – предэкспоненциальный множитель и энергия активации процесса сушки. Вид функций $f_1(\alpha_1)$, $f_2(\alpha_2)$, $f_w(\alpha_w)$ также считается известным. x – координата по толщине пластины с полутолщиной X , $x \in [-X; X]$, R – универсальная газовая постоянная, T – температура, λ – удельная теплопроводность, ρ – плотность. В настоящей работе предполагается известной зависимость объёмной теплоёмкости от температуры и степени превращения, она имеет вид:

$$\rho C_p(T_m, \alpha_w, \alpha_1, \alpha_2) = \rho C_p(T_m)^o + \left[\rho C_p(T_m)^c - \rho C_p(T_m)^o \right] (1 - \alpha_\Sigma) + \rho C_p(T_m) (1 - \alpha_w) \quad (4.4.15)$$

где $\alpha_\Sigma = 0.5(\alpha_1 + \alpha_2)$ – суммарная степень превращения (декарбонизации), $\rho C_p(T_m)^c$, $\rho C_p(T_m)^o$ – температурные зависимости объёмной теплоёмкости необожжённого ($\alpha_1 = \alpha_2 = 0$) и нацело обожжённого ($\alpha_1 = \alpha_2 = 1$) рудного мате-

риала, соответственно. Выбор линейного вида функции (4.4.15) основывается на свойстве аддитивности теплоёмкости смеси.

Условия нагрева плотного слоя рудного фосфатного сырья в обжиговой машине могут быть воспроизведены заданием переменных во времени температур газа-теплоносителя на входе в слой $(T_g)_{y=0} = T_g(\tau)$ и скорости газа-теплоносителя на полное сечение аппарата $\omega_g = \omega_g(\tau)$.

Для расчёта распределения температуры газа-теплоносителя по высоте слоя использовалась зависимость

$$\omega_g(\tau) \rho_g(T) C_{pg}(T) \frac{dT_g}{dy} = Q, \quad (4.4.16)$$

где: Q – тепло, воспринимаемое слоем рудного материала, включает в себя тепловые потоки, расходуемые на нагрев материала и покрытие эндотермических эффектов гетерогенных превращений. Значение определяется из решения внутренней задачи теплообмена пластины, толщиной $2X$:

$$Q = \int_0^{2X} \left(\rho C_p(T) \frac{dT}{dx} + Q_1^0 C_1^0 \frac{\partial \alpha_1}{\partial \tau} + Q_2^0 C_2^0 \frac{\partial \alpha_2}{\partial \tau} + Q_w^0 W^0 \frac{\partial \alpha_w}{\partial \tau} \right) dx.$$

В конечных разностях уравнение (4.4.16) имеет вид:

$$\omega_g(\tau) \rho_g(T) C_{pg}(T) \frac{(T_{g,i} - T_{g,i-1})}{\Delta Y_i} = Q_i, \quad (4.4.17)$$

где Q_i определяется с учётом принятой физической модели

$$Q_i = \frac{\Delta Y_i}{2X} (1 - \varepsilon) \int_0^{2X} \left(\rho C_p(T) \frac{dT}{dx} + Q_1^0 C_1^0 \frac{\partial \alpha_1}{\partial \tau} + Q_2^0 C_2^0 \frac{\partial \alpha_2}{\partial \tau} + Q_w^0 W^0 \frac{\partial \alpha_w}{\partial \tau} \right) dx.$$

Выражение (4.4.17) используется для определения температур газа-теплоносителя в плотном слое:

$$T_{g,i} = T_{g,i-1} + \frac{Q_i \Delta Y_i}{\omega_g(\tau) \rho_g(T) C_{pg}(T)}.$$

Для вычислительного поиска была создана компьютерная модель на языке Borland C++. Вид зависимости $\omega_g(\tau)$ определялся путём минимизации отклонения от функции, определяемой уравнением (4.4.17). Для этого изме-

нения скорости газа теплоносителя в каждый момент времени определялись из условия:

$$\Theta \frac{dT_g^{**}}{d\tau} + (T_g^{**} - T_r^{\max}) = K \frac{d\omega_g}{d\tau},$$

где K – коэффициент, определяемый опытным путём.

С использованием разработанной компьютерной модели, на основе представленной методики численного поиска, проводились вычислительные эксперименты. Анализ результатов многочисленных вычислительных экспериментов показал влияние на эффективность энергоёмкого процесса обжига монослоя кускового рудного сырья: температуры греющего газа и высоты слоя засыпки рудного сырья на колосниковую решётку обжиговой конвейерной машины [77]. Определены оптимальные условия реализации СТМХП обжига монослоя, а также сушки и декарбонизирующего обжига окомкованного рудного фосфатного сырья на постели кускового фосфорита, в плотном слое на конвейере обжиговой машины. Обоснованы также, оптимальные условия сушки и обжига окомкованного рудного фосфатного сырья на постели из обожжённых фосфоритовых окатышей, применительно к обжиговой машине ОК-108. Вычислительный эксперимент был проведен для слоя со средним размером зёрен 0.025м. В вычислительных экспериментах использовались теплофизические, кинетические закономерности процессов сушки и обжига, полученные ранее нами для кускового и окомкованного фосфорита, из рудной породы – фосфатно-глинисто-кремнистого сланца, химический состав которого представлен в таблице 4.4.1.

Таблица 4.4.1 – Химический анализ образца – фосфатно-глинисто-кремнистого сланца, содержание компонентов, %.

P ₂ O ₅	CaO	MgO	CO ₂	SiO	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	прочие	ρ, кг/м ³
21.7	44.2	8.0	19.1	2.9	0.3	0.2	0.5	0.7	2.4	2850 до обжига 2300 после обжига

Результаты вычислительных экспериментов представлены графически.

На рис. 4.4.1 приведены результаты четырёх вычислительных экспериментов по определению предельных режимов обжига монослоя кускового фосфорита в зависимости от высоты слоя засыпки и температуры греющего газа. Кривые 1 и 2 соответствуют расчётным температурам газа-теплоносителя на входе и выходе из слоя, соответственно. Кривая 3 соответствует расчётным значениям скорости прососа нагревающих газов. Средние по слою степени декарбонизации сырья, соответствующие вычислительным экспериментам, отмечены кривыми 4.

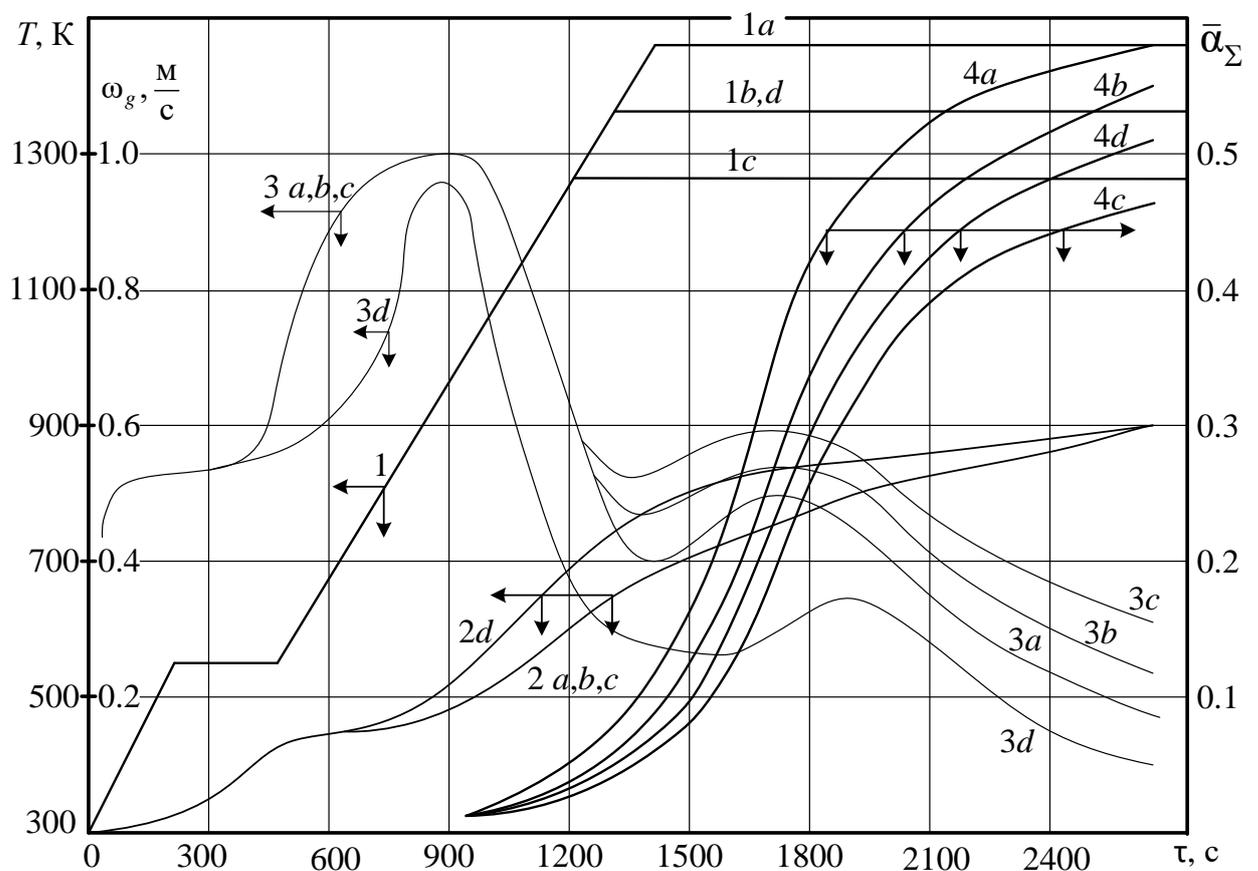


Рисунок 4.4.1 – Предельные режимы обжига кускового фосфорита – фосфатно-глинисто-кремнистого сланца. 1, 2 – температуры греющих газов на входе и выходе из слоя, соответственно; 3 – скорость подачи газа теплоносителя; 4 – средняя по слою степень декарбонизации; варианты *a, b, c* – соответствуют температурам газа на входе в слой: 1473К, 1373К, 1273К, соответственно, при высоте засыпки 0.5м; вариант *d* – соответствует температуре газа теплоносителя 1373К, при высоте засыпки 0.35м (рассчитано и построено автором)

На рисунке 4.4.2 приведены распределения температур рудного материала и степеней превращения по высоте слоя, соответствующие окончанию процесса обжига $\tau=2650$ с. Обжиг считался законченным при достижении температурой уходящих газов значения: $T_g^{**}(\tau) = T_r^{\max} - \Delta$, где $\Delta=20$ К, $T_r^{\max}=923$ К.

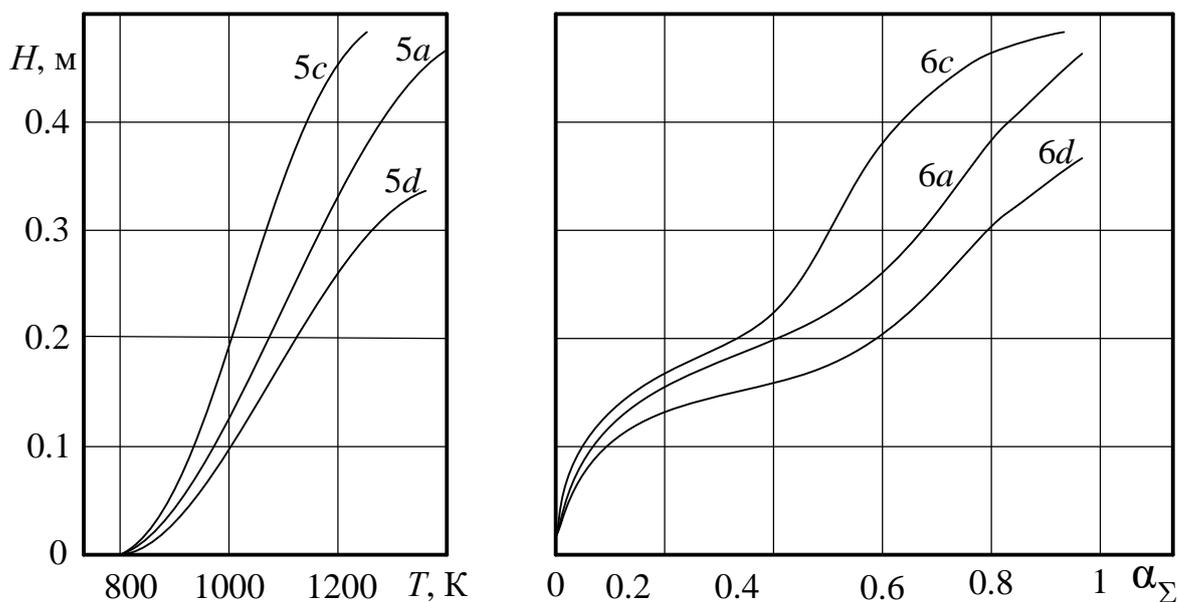


Рисунок 4.4.2 – Распределение температуры и степени декарбонизации по высоте слоя в конце процесса обжига $\tau=2650$ с. 5 – температура материала, 6 – степень декарбонизации, буквенные индексы соответствуют рисунку 4.4.1

(рассчитано и построено автором)

Вычислительные эксперименты показывают, что предельно достижимые степени декарбонизации для принятых условий и предельных параметрах, соответствующих функционирующим обжиговым машинам, составляет около 60%. Установлено, что увеличение высоты засыпки незначительно повышает качество обожжённого рудного материала. Повышение температуры греющего газа в пределах $1273 \div 1473$ К позволяет интенсифицировать СТМХП обжига. Предельные степени декарбонизации возрастают при этом на 15%. Из числа приведенных, наиболее эффективным следует считать режим 1a, соответствующий обжигу слоя рудного материала, высотой 0.5м, нагреваемым газом теплоносителем с предельной температурой 1474К. Он

позволяет получать наиболее качественно обожжённый рудный материал при максимальной производительности аппарата. Зависимости температуры и скорости прососа газов от времени, соответствующие этому режиму, могут рассматриваться как оптимальные для принятого в вычислительных экспериментах рудного фосфатного сырья.

На рисунке 4.4.3 приведены результаты расчётов оптимальных условий сушки и обжига окомкованного сырья – фосфоритовых окатышей (высота засыпки 0.4м) и постели кускового фосфорита (высота засыпки 0.1м) при технологических ограничениях, соответствующих действующим обжиговым конвейерным машинам.

Распределения температур материала по высоте слоя и степени декарбонизации, по окончании процесса обжига $\tau=2650\text{с}$, показаны на рисунке 4. Реализация расчётного режима на обжиговой машине позволит получать практически нацело обожжённые и упрочнённые окатыши. При этом средняя степень декарбонизации кускового фосфатного сырья составит 50%.

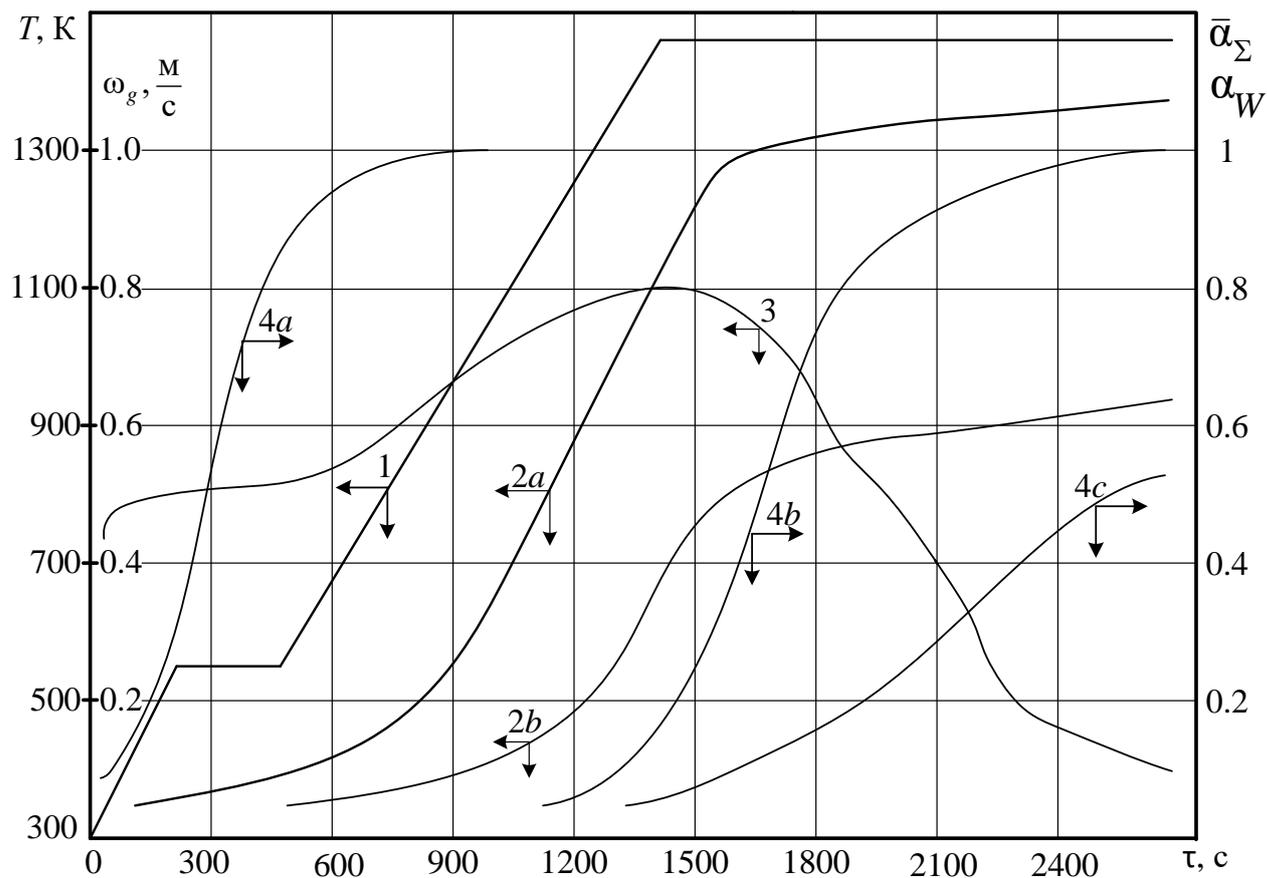


Рисунок 4.4.3 – Оптимальный режим обжига фосфоритовых окатышей на «постели» кускового фосфорита. 1, 2a, 2b – температуры греющих газов на входе, границы окатышей и на выходе из слоя, соответственно; 3 – скорость подачи газа теплоносителя; 4a, 4b и 4c – кривые сушки, средней по слою степени декарбонизации фосфоритовых окатышей и «постели», соответственно (рассчитано и построено автором)

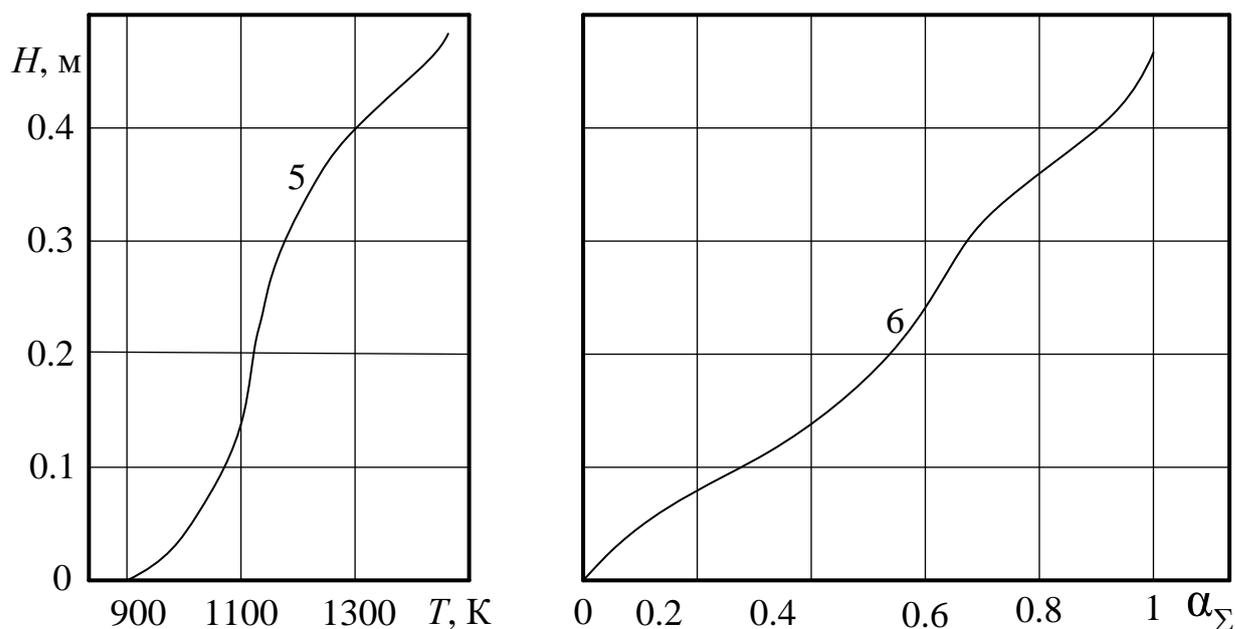


Рисунок 4.4.4 – Распределение температуры материала и степени декарбонизации по высоте слоя в конце процесса обжига $\tau=2650$ с. Совместный обжиг. 5 – температура материала, 6 – степень декарбонизации
(рассчитано и построено автором)

Результаты расчётов оптимальных условий сушки и обжига окомкованного рудного фосфатного сырья (высота засыпки 0.24м) на постели обожжённых окатышей (высота засыпки 0.06м) приведены на рисунках 4.4.5, 4.4.6. В расчётах предельная температура газов, покидающих слой, принималась равной 1073К, что соответствует технологическим ограничениям действующих обжиговых конвейерных машин. Расчёты показывают, что реализация оптимального режима позволяет получать фосфоритовые окатыши со средней степенью декарбонизации около 80%. При этом только 65% окатышей нагреваются до температуры выше 1150К, соответствующей началу спекания. Таким образом, 35% готовых фосфоритовых окатышей будет иметь неудовлетворительное качество.

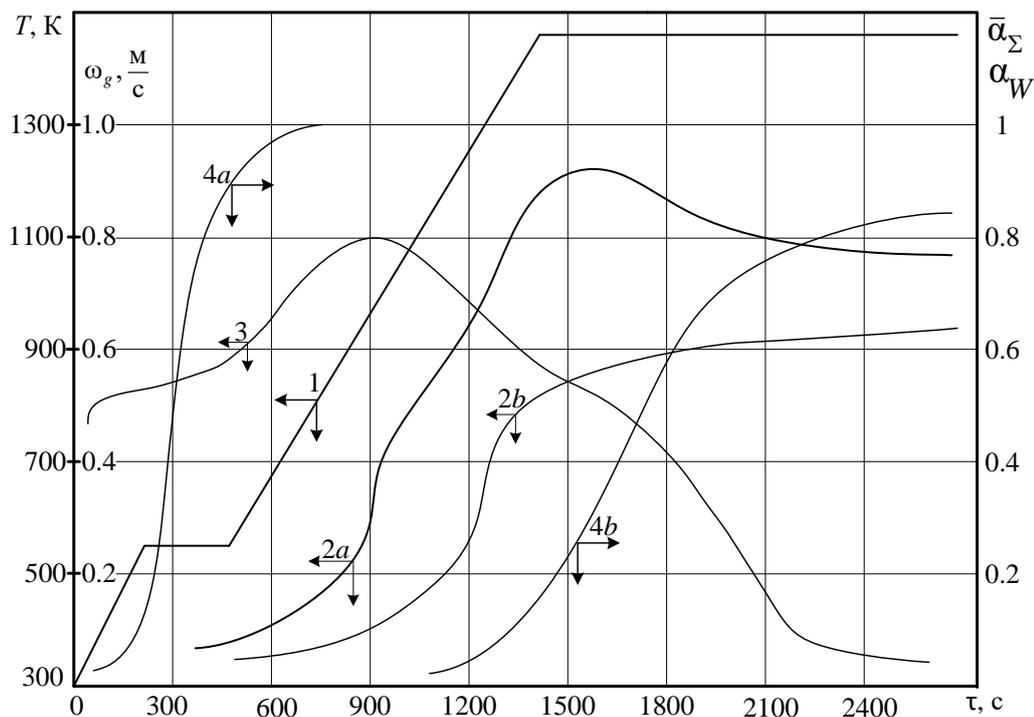


Рисунок 4.4.5 – Оптимальный режим обжига фосфоритовых окатышей на «постели» из отожжённых окатышей в машине типа ОК. 1, 2a, 2b – температуры греющих газов на входе, на границе сырых окатышей и на выходе из слоя, соответственно; 3 – скорость подачи газа теплоносителя; 4a, 4b – кривые степени сушки, средней по слою степени декарбонизации окатышей, соответственно (рассчитано и построено автором)

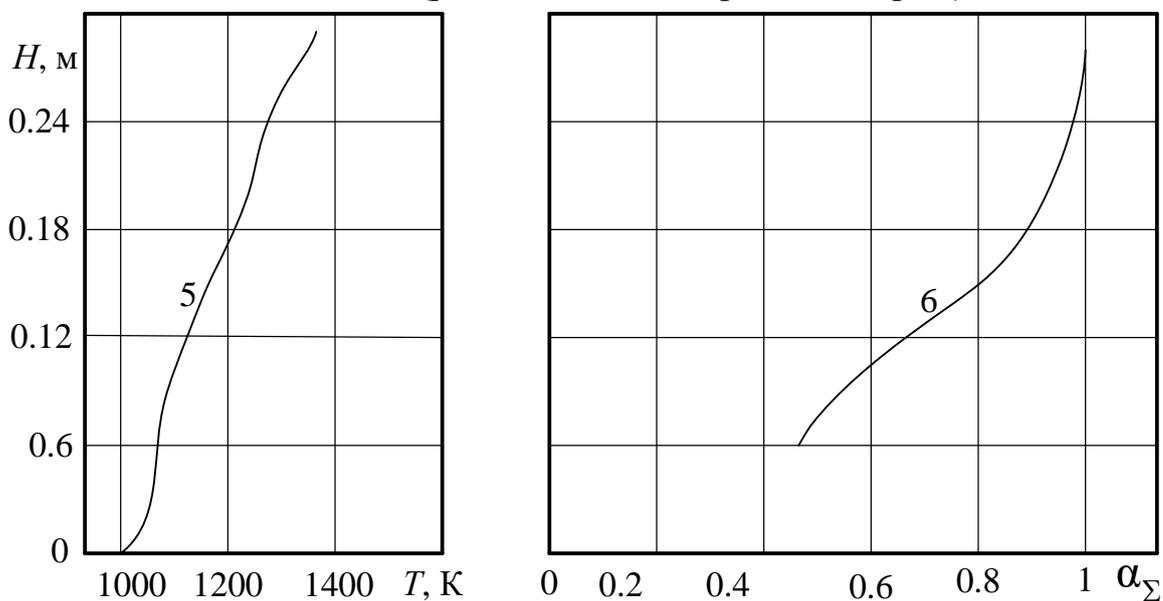


Рисунок 4.4.6 – Распределение температуры материала и степени декарбонизации по высоте слоя в конце процесса обжига фосфоритовых окатышей. 5 – температура материала, 6 – степень декарбонизации (рассчитано и построено автором)

Разработана методика и компьютерная модель вычислительного поиска предельных и оптимальных режимов сложного СТМХП термической декарбонизации [40, 84]. Определены оптимальные режимы обжига кускового рудного фосфатного сырья и окатышей на постели кускового материала применительно к современным обжиговым машинам конвейерного типа.

Научно обосновано, что наиболее высокая степень декарбонизации фосфатного рудного сырья достигается нагревом в обжиговой машине конвейерного типа в полученном оптимальном режиме [7]. Следует отметить, что измельчение и последующее окомкование фосфоритового рудного сырья, а также присадки связующих материалов, способствуют снижению температур размягчения рудного сырья, что может в дальнейшей переработке отрицательно повлиять на работу верхней зоны фосфорной рудотермической печи [107].

Методика численного поиска и разработанная компьютерная модель могут использоваться для оперативной режимной адаптации промышленных установок обжига к теплофизическим, реакционным и прочностным свойствам рудного фосфатного сырья.

Выводы по главе 4

Результаты проведенных вычислительных экспериментов позволяют сделать следующие основные выводы:

– различия в теплофизических свойствах термически обрабатываемых рудных материалов даже в небольших пределах приводят к значительным изменениям в ходе протекания СТМХП обжига – изменению температур газа теплоносителя в плотном слое и на выходе из него, эффективности обжига и неравномерности степени декарбонизации по высоте многослойной массы рудного сырья;

– в равной степени искажаются результаты расчётов технологического процесса обжига рудного фосфатного сырья при использовании ошибочных теплофизических свойств;

– пренебрежение температурной зависимостью коэффициента теплопроводности также приводит к существенным искажениям практически всех результатов расчёта.

В вычислительных экспериментах обнаружено, что в равных условиях обжиг рассеянного по фракциям рудного сырья более эффективен, так как способствует снижению температур газа-теплоносителя на колосниковой решётке и повышению степени декарбонизации фосфатного сырья.

Предварительное грохочение рудного сырья и отдельная засыпка монофракций практически исключает возможность образования в слое зон предпочтительного прососа газов и, следовательно, улучшаются условия эксплуатации колосниковой решётки.

Известно, что монофракционный плотный слой имеет более чем в два раза меньшее аэродинамическое сопротивление, чем полифракционная многослойная засыпка [76]. Следовательно, можно ожидать, что термически активируемый СТМХП обжига в полифракционной засыпке на колосниковой решётке обжиговой конвейерной машины будет способствовать снижению расхода электроэнергии на тяго-дутьевые установки.

Разработана методика и компьютерная модель вычислительного поиска предельных и оптимальных режимов сложного СТМХП обжига. Определены оптимальные режимы обжига кускового рудного фосфатного сырья и окатышей на постели кускового материала применительно к современным обжиговым машинам конвейерного типа.

Научно обосновано, что наиболее высокая степень декарбонизации фосфатного рудного сырья достигается нагревом в обжиговой машине конвейерного типа в полученном оптимальном режиме. Следует отметить, что измельчение и последующее окомкование фосфоритового рудного сырья, а также присадки связующих материалов, способствуют снижению температур размягчения рудного сырья, что может в дальнейшей переработке отрицательно повлиять на работу верхней зоны фосфорной рудотермической печи [32].

Методика численного поиска и разработанная компьютерная модель могут использоваться для оперативной режимной адаптации промышленных установок обжига к теплофизическим, реакционным и прочностным свойствам рудного фосфатного сырья.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получено математическое описание СТМХП деструкции карбонатов в рудном фосфоритовом сырье, с учётом тепловых и технологических особенностей функционирования действующих обжиговых конвейерных машин. По результатам вычислительных экспериментов на разработанной математической модели исследована декарбонизация окомкованного фосфоритового сырья с использованием сохраняющих исходную структуру образцов в диапазоне температур и скоростей нагрева действующих конвейерных обжиговых машинах. Научно обосновано возникновение значительных градиентов температур в исследуемых образцах, связанное с нестационарными условиями нагрева и действием тепловых эффектов реакций декарбонизации, что ограничивает возможность использования существующих методов неизотермической кинетики для определения вида и параметров кинетических уравнений. В вычислительных экспериментах обнаружена взаимосвязь между гетерогенными эндотермическими превращениями и теплофизическими условиями процессов термической декарбонизации.

Изучено влияние неизотермичности на точность термоаналитических исследований, проводимых с использованием методов неизотермической кинетики с различными скоростями нагрева образцов фосфоритных руд. Нами предложена математическая модель, позволяющая учесть широкий диапазон изменения параметров кинетических уравнений СТМХП декарбонизации. С использованием предложенной модели проведена серия вычислительных экспериментов, направленных на выявление зависимости между скоростью нагрева фосфорсодержащих рудных образцов и эволюцией полей концентрации карбонатов, скоростей превращения и градиентов температуры. Полученные результаты моделирования могут быть использованы для выработки оптимальных с точки зрения энергоресурсоэффективности режимов функционирования агломерационных и обжиговых конвейерных машин, которые предполагают оптимизацию процессов термической подготовки фосфорито-

вого сырья за счёт интенсификации тепломассообменных процессов при высокотемпературном обжиге.

Представлена физическая и математическая модели сложного энергоёмкого СТМХП обжига рудного фосфатного сырья в движущемся плотном слое с перекрёстной подачей газа-теплоносителя на конвейере обжиговой машины, учитывающая условия протекания гетерогенных процессов декарбонизации в его элементах. Предложенная модель, отличается комплексным учётом широкого диапазона изменения параметров кинетических уравнений СТМХП декарбонизации.

Представлен анализ адекватности предложенной модели. С использованием предложенной модели проведена серия вычислительных экспериментов, направленных на выявление зависимости между условиями нагрева рудных образцов и степени декарбонизации. Установлено влияние температурных зависимостей ТФС сырого и обожжённого рудного материала и теплофизических свойств газа-теплоносителя.

Обнаружено влияние условий обжига рудного фосфатного сырья на расход и температуру греющего газа от времени. Математически определены распределения температур газа-теплоносителя и рудного материала по высоте слоя в любой момент времени, распределение температур в элементарной измерительной ячейке, тепловосприятие ячейки и слоя рудного материала в целом, степени превращения в отдельных зёрнах и плотном слое.

Исследования проводились в температурных диапазонах тепловых и аэродинамических режимов функционирования действующих обжиговых конвейерных и агломерационных машин с учетом макрокинетики термически активируемых СТМХП декарбонизации. Научно обоснована причина воздействия условий внутреннего теплообмена в зёрнах рудного материала в реагирующем плотном слое на макрокинетику реакции декарбонизации.

Были исследованы параметры структурно-кинетического уравнения по результатам неизотермического эксперимента, сопровождаемого градиентами температур в исследуемом образце в диапазоне температур химико-

технологической системы обжига фосфатного сырья с учетом кинетических особенностей эндотермической реакции декарбонизации. Была применена методика термоаналитических экспериментов и решена обратнокинетическая задача. Полученные результаты, и их точность пригодны для практического использования в химико-энерготехнологических системах термической подготовки сырьевых материалов.

Проведено математическое моделирование ТФС: теплоёмкости и теплопроводности фосфоросодержащих рудных материалов в диапазонах температур и скоростях нагрева действующих тепло-технологических аппаратах термической обработки рудного сырья. Обнаружено существенное влияние эндотермической гетерогенной реакции декарбонизации на эти ТФС. Анализ экспериментальных данных и результатов решения инверсной задачи теплопроводности позволил научно обосновано комплексно исследовать вид и параметры кинетического уравнения гетерогенной реакции декарбонизации и теплофизических свойств фосфоритов. Установлено, что в интервале температур термической декарбонизации карбонатных минералов коэффициент теплопроводности изменяется в несколько раз, а истинная объёмная теплоёмкость уменьшается, в зависимости от концентрации карбонатов, при этом максимумы эффективной теплоёмкости превышают значения истинной теплоёмкости. Отмечено существенное влияние гетерогенного процесса декарбонизации на теплопроводность для всех исследуемых образцов в начальной стадии этого СТМХП. Уменьшение теплопроводности реагирующего материала обуславливается изменением теплового контакта зёрен карбонатов с вмещающей фосфоросодержащей породой в начале СТМХП обжига и замещение высокотеплопроводных кристаллических включений порошковидным тонкодисперсным продуктом с низкой эффективной теплопроводностью.

Выявлено, что теплопроводность фосфоросодержащего рудного сырья при высокотемпературном обжиге оказывается меньше, чем при повторном нагреве, из-за влияния взаимозависимых факторов – потока газообразных продуктов декарбонизации, направленного навстречу тепловому потоку и

повышением теплопроводности обжигаемых рудных материалов в результате их спекания. Такое комплексное совместное исследование сложных СТМХП оказалось целесообразным, как с точки зрения сокращения объёмов работ, так и получения более достоверной информации.

Предлагается паспорт свойств, позволяющий сохранить в электронном виде экспериментальные температурные зависимости коэффициента теплопроводности материала при первом его нагреве и в отожженном состоянии, удельной истинной теплоемкости при первом и втором нагреве, эффективной теплоемкости при первом нагреве, относительного линейного расширения, электрической проводимости и плотности материала при нагреве.

Для реализации такого паспорта свойств разработана информационная система, позволяющая осуществлять ввод и хранение данных о химическом составе и теплофизических и технологических свойствах образцов в цифровом виде, производить их поиск и обработку. Эта система для доступа к данным и их обработки использует технологию клиент – сервер. Расчет теплофизических свойств фосфоритов по структурным моделям, учитывает иерархические свойства составляющих компонентов, их объемные и массовые доли, составляющих фосфорит. Информацией для определения долей компонент служит минералогический состав материала.

Информационная система содержит программу расчета коэффициента теплопроводности и удельной теплоемкости отличающуюся учетом массовых и объемных долей основных порообразующих минералов, использующую интерполяцию табличных температурных значений коэффициентов теплопроводности и удельных теплоемкостей фосфорита, карбоната и кремнезема для определения ТФС компонент при любой температуре. Базируясь на комбинированной модели теплопроводности, учитывающей эндотермическую реакцию диссоциации карбонатов, рассчитывается коэффициент теплопроводности материала, а удельная теплоемкость рассчитывается по аддитивной модели.

Разработан алгоритм для программы расчета теплофизических свойств по химическому составу фосфоритов. Результаты проведенных вычислительных экспериментов позволяют сделать следующие основные выводы:

- различия в теплофизических свойствах термически обрабатываемых рудных материалов даже в небольших пределах приводят к значительным изменениям в ходе протекания СТМХП обжига – изменению температур газа теплоносителя в плотном слое и на выходе из него, эффективности обжига и неравномерности степени декарбонизации по высоте многослойной массы рудного сырья;

- в равной степени искажаются результаты расчётов технологического процесса обжига рудного фосфатного сырья при использовании ошибочных теплофизических свойств;

- пренебрежение температурной зависимостью коэффициента теплопроводности также приводит к существенным искажениям практически всех результатов расчёта.

В вычислительных экспериментах обнаружено, что в равных условиях обжиг рассеянного по фракциям рудного сырья более эффективен, так как способствует снижению температур газа-теплоносителя на колосниковой решётке и повышению степени декарбонизации фосфатного сырья.

Разработана методика и компьютерная модель вычислительного поиска предельных и оптимальных режимов сложного СТМХП обжига. Определены оптимальные режимы обжига кускового рудного фосфатного сырья и окатышей на постели кускового материала применительно к современным обжиговым машинам конвейерного типа.

Научно обосновано, что наиболее высокая степень декарбонизации фосфатного рудного сырья достигается нагревом в обжиговой машине конвейерного типа в полученном оптимальном режиме. Следует отметить, что измельчение и последующее окомкование фосфоритового рудного сырья, а также присадки связующих материалов, способствуют снижению температур

размягчения рудного сырья, что может в дальнейшей переработке отрицательно повлиять на работу верхней зоны фосфорной рудотермической печи.

Методика численного поиска и разработанная компьютерная модель могут использоваться для оперативной режимной адаптации промышленных установок обжига к теплофизическим, реакционным и прочностным свойствам рудного фосфатного сырья.

Рекомендуется совершенствовать и расширить методы и средства моделирования теплофизических свойств и кинетических закономерностей термически-активируемых гетерогенных процессов, протекающих при термической обработке рудного фосфорсодержащего сырья.

Перспективы развития темы заключаются в разработке гибридной нечеткой дифференциально-продукционной модели СТМХП термической обработки полидисперсного рудного сырья, отличающейся использованием системы дифференциальных уравнений теплопроводности и скорости реакции декарбонизации с нечеткими параметрами, представляющими собой интервальные значения теплофизических свойств рудного сырья и вычислительных операций уменьшения накопления ошибок применяемых конечно-разностных методов, а также заменой аппроксимирующей многомерной конечно-разностной системы уравнений совокупностью специальных нечетких продукционных правил, описывающих сложную зависимость скорости гетерогенной реакции от нечётких теплофизических и тепломассообменных параметров СТМХП, что позволит осуществлять быстродействующий расчёт энергоресурсоэффективного режима термической обработки широкого класса полифракционных дисперсных материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Антипина, Е. В. Программная реализация алгоритма поиска оптимального температурного режима каталитического процесса / Е. В. Антипина, С. А. Мустафина, А. Ф. Антипин // Программные продукты и системы. – 2022. – Т. 35. – № 1. – С. 106–112.
2. Асланов, Р. Э. Тренажер токарной и фрезерной обработки на основе компьютерных моделей с использованием технологий виртуальной реальности / Р. Э. Асланов, А. А. Большаков // Автоматизация в промышленности. – 2022. – № 9. – С. 17–20.
3. Белозерский, А. Ю. Основы компьютерного моделирования в технике и менеджменте: учебное пособие / А. Ю. Белозерский, О. Б. Бутусов, В. П. Мешалкин. – Смоленск. Универсум, 2015. – 174 с.
4. Бенин, А. И. Система обеспечения термической безопасности объектов применения высокоэнергетических химических веществ / А. И. Бенин, А. А. Косой // В сборнике материалов «Восьмые Уткинские чтения. Труды Общероссийской научно-технической конференции. Сер. «Библиотека журнала «Военмех. Вестник БГТУ», 2019. – С. 30–34.
5. Бобков, В. И. Выявление потенциала энергоресурсосбережения в электротермических процессах переработки продуктов пеллетирования обжиговых машин конвейерного типа в руднотермических печах / В. И. Бобков, С. В. Панченко, А. М. Соколов // Энергобезопасность и энергосбережение. – 2019. – №6(90). – С.32–36.
6. Бобков, В. И. Имитационное моделирование процесса сушки окатышей из отходов апатит-нефелиновых руд / В. И. Бобков, М. И. Дли, А. С. Федулов // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – 2020. – № 55(81). – С. 109–115.

7. Бобков, В. И. Интенсификация процесса слоевой сушки дисперсного материала / В. И. Бобков // Тепловые процессы в технике. – 2014. – № 9. – С. 425–430.
8. Бобков, В. И. Исследование аэродинамики полифракционного слоя рудного сырья / В. И. Бобков, В. А. Орехов // Успехи современного естествознания. – 2022. – № 9. – С. 67–72.
9. Бобков, В. И. Математические модели тепловых процессов при агломерации и их численная реализация / В. И. Бобков, М. И. Дли // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – 2018. – № 44 (70). – С. 106–112.
10. Бобков, В.А. Модели для описания свойств фосфатного сырья / В. И. Бобков, Н. Ф. Кулага // Успехи современной науки и образования – 2017. – Т.4. – №4. – С.73–77.
11. Бобков, В. И. Моделирование термически активируемых процессов обжига окомкованного сырья / В. И. Бобков // Тепловые процессы в технике. – 2016. – Т. 8. – № 1. – С. 42–47.
12. Бобков, В. И. Обобщённая структурно-функциональная модель инжиниринга и управления экологически безопасной переработкой отвалов горно-обогачительных комбинатов апатит-нефелиновых руд / В. И. Бобков, М. И. Дли, С. В. Панченко // Успехи современного естествознания. – 2019. – № 9. – С. 48–52.
13. Бобков, В. И. Особенности гидродинамики и тепломассопереноса при активизации химико-энерготехнологических процессов восстановления в коксовой зоне руднотермической печи / В. И. Бобков, В. А. Никифоров, С. В. Панченко // Успехи современного естествознания. – 2022. – № 12. –С. 148–154.
14. Бобков, В. И. Особенности методики определения теплофизических свойств фосфоритового агломерата / В. И. Бобков, В. А. Орехов // Современные наукоёмкие технологии. – 2022. – № 10–1. – С. 59-63.

15. Бобков, В. И. Особенности проведения экспериментального обследования температурного режима функционирования обжиговой конвейерной машины / В. И. Бобков, В. А. Орехов // Успехи современного естествознания. – 2022. – № 10. – С. 100–105.
16. Бобков, В. И. Особенности тепловых процессов при агломерации фосфатного сырья / В. И. Бобков // Тепловые процессы в технике. – 2017. – Т. 9. – № 1. – С. 40–46.
17. Бобков, В. И. Особенности электропроводности и структуры фосфоритов при высокотемпературном нагреве / В. И. Бобков // Тепловые процессы в технике. – 2018. – Т. 10. – № 1–2. – С. 77–83
18. Бобков, В. И. Повышение энергоэффективности химико-энерготехнологической системы фосфорного производства / В. И. Бобков, М. Н. Мищенко // Энергобезопасность и энергосбережение. – 2019. – №2. – С. 17–23.
19. Бобков, В. И. Ресурсосбережение в электротермии при подготовке сырья на обжиговых машинах конвейерного типа / В. И. Бобков // Электromеталлургия. – 2015. – №7. – С. 26–34.
20. Бобков, В. И. Электропроводность и дилатометрические характеристики фосфоритов / В. И. Бобков, М. Н. Мищенко // Успехи современной радиоэлектроники. – 2017. – № 7. – С. 61–65.
21. Бобков, В. И. Экспериментальная методика исследования кинетики термической декарбонизации при наличии градиентов температур в исследуемых образцах / В. И. Бобков, В. А. Орехов // Тепловые процессы в технике. – 2022. – Т. 14. – № 6. – С. 261–267.
22. Борисов, В. В. Нечёткие реляционные когнитивные темпоральные модели для анализа и прогнозирования состояния сложных технических систем / В. В. Борисов, С. П. Курилин, В. С. Луферов // Прикладная информатика. – 2022. – Т.17. – №1(97). – С.27–38.
23. Бородкин, С. В. Математическое моделирование процессов переноса в сверхкритических теплообменниках на основе сеточных методов: дис.

... канд. техн. наук: 1.2.2. / Бородкин Станислав Владимирович. – Воронеж, 2022. – 155с.

24. Булыгина, О. В. Имитационное моделирование в экономике и управлении: монография / О. В. Булыгина, А. А. Емельянов, Н. З. Емельянова // Москва, 2019. – 592 с.

25. Булыгина, О. В. Инвестиции, инновации, импортозамещение: имитационное моделирование с элементами искусственного интеллекта в управлении проектными рисками / О. В. Булыгина, А. А. Емельянов, Г. В. Росс, Е. С. Яшин // Прикладная информатика. – 2020. – Т.15. – № 1(85). – С.63–102.

26. Буткарев, А. А. Совершенствование и практическое использование методологии ВНИИМТ для оптимизации теплотехнических схем обжиговых конвейерных машин с рабочими площадями 278, 306 и 552м² / А. А. Буткарев, С. Н. Вербыло, Е. А. Бессмертный, Е. А. Буткарева // Сталь. – 2020. – № 5. – С. 7–13.

27. Гагарин, П. Г. Теплоёмкость и термическое расширение М-ортотанталата тербия / П. Г. Гагарин, А. В. Гуськов, В. Н. Гуськов, А. В. Хорошилов, К. С. Гавричев, В. К. Иванов // Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах. – 2021. – Т. 499. – № 1. – С. 63–65.

28. Гуськов, А. В. Теплоёмкость и термодинамические функции твёрдого раствора / А. В. Гуськов, П. Г. Гагарин, В. Н. Гуськов, А. В. Тюрин, К. С. Гавричев // Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах. – 2021. – Т. 500. – № 1. – С. 84–88.

29. Егоров, А. Ф. Современное состояние в области анализа, синтеза и оптимального функционирования многоассортиментных цифровых химических производств: аналитический обзор / А. Ф. Егоров, Т. В. Савицкая, П. Г. Михайлова // Теоретические основы химической технологии. – 2021. – Т. 55. – № 2. – С.154–187.

30. Ершов, В. А. Электротермия фосфора: учебное пособие / В. А. Ершов, С. Д. Пименов. – СПб. Химия. 1996. – 80с.

31. Ершова, В. А. Технология фосфора: учебное пособие / В. А. Ершова, В. Н. Белова. – Ленинград. Химия, 1979. – 336с.
32. Звягинцев, Н. В. Оценка эффективности условий проведения химических реакций / Н. В. Звягинцев, В. А. Биллиг // Программные продукты и системы. – 2022. – Т. 35. – № 2. – С. 273–278.
33. Иванова, В. Р. Разработка автоматизированной системы управления с использованием языка программирования стандарта МЭК 61131–3 / В. Р. Иванова, И. Ю. Иванов, И. Н. Киселев // Энергобезопасность и энергосбережение. – 2019. – №2. – С. 44–49.
34. Ильин, И. В. Function-oriented approach to mining enterprise automation / И. В. Ильин, А. И. Лёвина, С. Е. Калязина // Прикладная информатика. – 2022. – Т. 17. – № 2. – С. 5–19.
35. Кафаров, В. В. Информационная оценка точности моделирования химико-технологических процессов / В. В. Кафаров, Г. И. Манко, В. П. Мешалкин, В. И. Пинский // Автоматика и телемеханика. – 1980. – № 1. – С. 176–181.
36. Кафаров, В. В. Многоуровневый алгоритм синтеза неоднородных химико-технологических систем с использованием сепарабельной модифицированной функции Лагранжа / В. В. Кафаров, В. П. Мешалкин, А. В. Правниченко // Доклады Академии наук СССР. – 1980. – Т. 255. – № 5. – С. 1196–1199.
37. Клочков, М. А. К вопросу информационной поддержки систем управления технологическим процессом / М. А. Клочков // Прикладная информатика. – 2018. – Т. 13. – № 1. – С. 32–43.
38. Кольцов, Н. И. Линейные концентрационные и температурные законы сохранения в открытом безградиентном химическом реакторе / Н. И. Кольцов // Теоретические основы химической технологии. – 2021. – Т. 55. – № 2. – С. 210–215.
39. Коссой, А. А. Реакционная калориметрия: основные типы, простая теория и применение для исследования кинетики реакций / А. А. Коссой,

А. В. Лопатин // Химическая промышленность. – 2020. – Т. 97. – № 4. – С. 188–198.

40. Кувшинова, А. Н. Программный комплекс для компьютерного моделирования процессов параметрической идентификации математических моделей конвективно-диффузионного переноса / А. Н. Кувшинова, А. В. Цыганов // Программные продукты и системы. – 2021. – Т. 34. – № 4. – С. 639–648.

41. Курилин, С. П. Компьютерная программа для моделирования показателей технического состояния электромеханических систем / С. П. Курилин, А. М. Соколов, Н. Н. Прокимнов // Прикладная информатика. – 2022. – Т. 17. – № 2. – С. 105–119.

42. Курилин, С. П. Компьютерная программа для эксплуатационной диагностики электромеханических систем на основе топологического подхода / С. П. Курилин, А. М. Соколов, Н. Н. Прокимнов // Прикладная информатика. – 2021. – Т.16. – №4(94). – С.62–73.

43. Леонтьев, Л. И. Обзор новых материалов и технологий в области металлургии. Часть1. / Л. И. Леонтьев, К. В. Григоревич, М. В. Костина // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2018. – Т.61. – №1. – С. 11–22.

44. Леонтьев, Л. И. Физико-химические особенности комплексной переработки железо-содержащих руд и техногенных отходов / Л. И. Леонтьев // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Екатеринбург. 2016. – С. 92.

45. Лесникова, Ю. И. Математическое моделирование термовязкоупругого поведения оптических волокон типа Panda и его конструктивных элементов: дис. ... канд. техн. наук: 1.2.2. / Лесникова Юлия Игоревна. – Пермь, 2022. – 125с.

46. Лобов, В. И. Нечеткое управление режимом термической обработки железорудных окатышей на конвейерной машине / В. И. Лобов //

Вестник Приазовского государственного технического университета. – 2017. – № 34. – С. 182–191.

47. Мешалкин В. П. Теория гетерогенной реакции твердое–жидкость с появлением газовой фазы / В. П. Мешалкин, В. А. Орехов, А. А. Быков, В. И. Бобков, А. И. Шинкевич // Теоретические основы химической технологии. – 2023. – Т. 57. – № 5. – С. 545–552.

48. Мешалкин, В. П. Автоматизированная система поддержки принятия решений по управлению энергоресурсоэффективностью химико-энерготехнологической системы обжига фосфоритовых окатышей / В. П. Мешалкин, В. И. Бобков, М. И. Дли // Теоретические основы химической технологии. – 2019. – Т. 53. – № 6. – С. 609–616.

49. Мешалкин, В. П. Алгоритм обработки данных по теплофизическим свойствам фосфоритов методом решения обратной коэффициентной задачи теплопроводности / В. П. Мешалкин, В. И. Бобков, М. И. Дли, В. А. Орехов, Т. Б. Чистякова // Теоретические основы химической технологии. – 2023. – Т. 57. – № 1. – С. 16–21.

50. Мешалкин, В. П. Анализ теплофизических и химико-технологических свойств отходов горно-обогатительных комбинатов / В. П. Мешалкин, С. В. Панченко, В. И. Бобков, М. И. Дли // Теоретические основы химической технологии. – 2020. – Т. 54. – № 1. – С. 30–37.

51. Мешалкин, В. П. Высокоэнергетические процессы и аппараты в охране окружающей среды: монография / В. П. Мешалкин. – Москва. 2011. – 191 с.

52. Мешалкин, В. П. Исследование влияния коэффициента теплопроводности фосфатного рудного сырья на эффективность химико-энерготехнологического процесса обжига в динамической плотной многослойной массе / В. П. Мешалкин, В. А. Орехов, М. И. Дли, В. И. Бобков // Теоретические основы химической технологии. – 2023. – Т. 57. – № 3. – Рр. 266–272.

53. Мешалкин, В. П. Исследование теплопроводности композиционного рудного фосфатного материала с реагирующими включениями карбонатов / В. П. Мешалкин, В. И. Бобков, М. И. Дли, В. А. Орехов, А. В. Гарабаджиу // Теоретические основы химической технологии. – 2022. – Т. 56. – № 6. – С. 678–685.

54. Мешалкин, В. П. Компьютерное моделирование химико-технологического процесса сушки движущейся плотной многослойной массы фосфоритовых окатышей / В. П. Мешалкин, В. И. Бобков, М. И. Дли, С. М. Ходченко // Доклады Академии наук. – 2017. – Т. 475. – № 4. – С. 410–414.

55. Мешалкин, В. П. Организация ресурсосберегающих производственных систем нефтегазохимического комплекса: учебное пособие / В. П. Мешалкин, А. И. Шинкевич, А. А. Лубнина. – Курск, 2021. – 188с.

56. Мешалкин, В. П. Основы интенсификации и ресурсоэнергоэффективности химико-технологических систем: монография / В. П. Мешалкин. – Смоленск: Принтэкспресс, 2021. – 442с.

57. Мешалкин, В. П. Ресурсоэнергоэффективные методы энергообеспечения и минимизации отходов нефтеперерабатывающих производств: основы теории и наилучшие практические результаты: учебное пособие / В.П. Мешалкин. – Москва, 2010. – 393с.

58. Мешалкин, В. П. Цифровые платформы для автоматизированного управления химико-технологическими системами / В. П. Мешалкин, А. А. Большаков, Д. Ю. Петров // Автоматизация в промышленности. – 2023. – № 8. – С. 45–48.

59. Мешалкин, В. П. Экспериментальные исследования физико-химического процесса нагревания рудных фосфоритов / В. П. Мешалкин, В. И. Бобков, М. И. Дли, А. В. Гарабаджиу, С. В. Панченко, В. А. Орехов // Российский химический журнал. – 2022. – Т. 66. – № 3. – С. 13–22.

60. Мошев, Е. Р. Анализ программных систем и формализованная постановка задач интегрированной логистической поддержки трубопроводов нефтехимических предприятий / Е. Р. Мошев, Г. С. Мырзин, В. Д. Белов, Г.

А. Устинов // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Химическая технология и биотехнология. – 2018. – № 1. – С. 45–60.

61. Мошев, Е. Р. Комплекс программ для работы с электронной документацией по оборудованию нефтехимических производств / Е. Р. Мошев, М. А. Ромашкин // Информационные технологии. Проблемы и решения. – 2019. – № 4 (9). – С. 11–16.

62. Никулин, И. Л. Математическое моделирование поведения металлических расплавов в электромагнитных полях и очистки их поверхности от неметаллических включений: дис. ... докт. техн. наук: 1.2.2. / Никулин Илларион Леонидович. – Пермь, 2023. – 299с.

63. Орехов, В. А. Цифровизированное многомасштабное моделирование тепло-технологических рудовосстановительных процессов в электротермической фосфорной печи / В. А. Орехов // Энергобезопасность и энергосбережение. – 2023. – № 4. – С. 31–35.

64. Орехов, В. А. Анализ геометрических характеристик полифракционного плотного слоя рудных материалов / В. А. Орехов, В. И. Бобков // Сборник материалов XII международной научно-технической конференции «Энергетика, информатика, инновации – 2022 (электроэнергетика, электротехника и теплоэнергетика, математическое моделирование и информационные технологии в производстве)». – Филиал ФГБОУ ВО «НИУ «МЭИ» в г. Смоленске. Смоленск, 2022. – С. 204–207.

65. Орехов, В. А. Анализ температурно-концентрационной зависимости термических деформаций фосфоритов при нагреве / В. А. Орехов, В. И. Бобков, М. И. Дли // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – 2022. – № 62 (88). – С. 95–99.

66. Орехов, В. А. Анализ теплофизических свойств мультикомпонентных печных газов в энерготехнологических системах термической под-

готовки и переработки фосфатного рудного сырья / В. А. Орехов, В. И. Бобков // Энергобезопасность и энергосбережение. – 2023. – № 2. – С. 50–54.

67. Орехов, В. А. Влияние условий внутреннего теплообмена на процесс термического разложения карбонатов в фосфорсодержащем сырье / В. А. Орехов, В. И. Бобков // Тепловые процессы в технике. – 2023. – Т. 15. – № 4. – С. 167–173.

68. Орехов, В. А. Информационная система паспортизации теплофизических и химико-технологических свойств фосфоритов в цепях поставок рудного сырья / В. А. Орехов, В. И. Бобков // В сборнике материалов II Международной научно-практической конференции «Тенденции развития логистики и управления цепями поставок». – Курск: ЗАО «Университетская книга», 2022. – С. 109–114.

69. Орехов, В. А. Исследование конструктивных и технологических параметров барабанной сушилки для сушки фосфогипса газовой и дисперсной фазой / В. А. Орехов, В. И. Бобков, М. И. Длин // Известия СПбГТИ(ТУ). – 2023. – № 65(91). – С. 105–111.

70. Орехов, В. А. Исследование теплофизических характеристик фосфорсодержащих руд и пород решением инверсной задачи теплопроводности / В. А. Орехов, В. И. Бобков, М. И. Длин // Вестник Технологического университета. – 2022. – Т. 25. – № 10. – С. 95–100.

71. Орехов, В. А. Исследование электропроводности фосфорсодержащего рудного сырья при термической обработке / В. А. Орехов, В. И. Бобков // В сборнике V Всероссийской научно-практической конференции «Научный потенциал молодежи и технический прогресс». – Санкт-Петербург, 2022. – С. 45–46.

72. Орехов, В. А. Математическое моделирование процессов образования шлама в рудно-термических печах при переработке фосфатного рудного сырья / В. А. Орехов // Современные наукоемкие технологии. – 2023. – № 7. – С. 78–86.

73. Орехов, В. А. Обобщение исследований термических деформаций фосфоритов при обжиге / В. А. Орехов, В. И. Бобков, М. И. Дли // Математические методы в технологиях и технике. – 2022. – № 3. – С. 21–24.

74. Орехов, В. А. Определение температурной зависимости теплоёмкости и теплопроводности фосфоритов решением инверсной задачи теплопроводности / В. А. Орехов, В. И. Бобков, М. И. Дли // Математические методы в технологиях и технике. – 2022. – № 10. – С. 7–10.

75. Орехов, В. А. Особенности исследования термической деструкции карбонатов в окомкованных фосфоритах при высокотемпературном обжиге / В. А. Орехов, В. И. Бобков // Тепловые процессы в технике. – 2022. – Т.14. – № 12. – С. 555–562.

76. Орехов, В. А. Особенности кинетики термической декарбонизации фосфоритов при обжиге / В. А. Орехов, В. И. Бобков // В сборнике материалов Восьмой Российской национальной конференции по теплообмену. – Москва, 2022. – С. 234–235.

77. Орехов, В. А. Особенности энергетической эффективности отражательной плавки окомкованного фосфатного сырья / В. А. Орехов, В. И. Бобков // В сборнике XXXI Международной научно-практической конференции «Приоритетные направления развития науки и технологий», 2022. – С. 211–213.

78. Орехов, В. А. Технологические и конструктивные особенности химико-энерготехнологического процесса сушки фосфогипса газовой и дисперсной средой / В. А. Орехов, В. И. Бобков, М. И. Дли // Математические методы в технологиях и технике. – 2023. – № 1. – С. 17–20.

79. Панченко, С. В. Разработка информационной системы расчета, накопления информации и паспортизации теплофизических свойств фосфоритов / С. В. Панченко, В. А. Орехов, В. И. Бобков // Программные продукты и системы. – 2022. – № 3. – С. 502–508.

80. Поляков, М. В. Математическое моделирование динамики тепловых процессов в многокомпонентных биологических тканях: анализ про-

странственных распределений термодинамической и яркостной температур: дис. ... канд. техн. наук: 1.2.2. / Поляков Максим Валентинович. – Волгоград, 2022. – 178с.

81. Производство агломерата и окатышей: справочное издание / Под ред. С. В. Базилевича, А. Г. Астахова, Г. М. Майзеля и др. Москва, 1984. – 216 с.

82. Пучков, А. Ю. Программа формирования стека методов искусственного интеллекта при решении прикладных задач / А. Ю. Пучков, Е. И. Лобанева, М. А. Василькова // Программные продукты и системы. – 2021. – Т. 34. – № 3. – С. 390–398.

83. Семенов, Г. Е. Применение математических моделей на основе генетических алгоритмов в задачах планирования сложных технических объектов / Г. Е. Семенов, П. П. Кейно // Прикладная информатика. – 2019. – Т. 14. – № 2. – С. 56–62.

84. Тимофеева, А. С. Определение комкуемости железорудной шихты с целью прогнозирования прочностных свойств окатышей / А. С. Тимофеева, Т. В. Никитченко, В. В. Федина // Современные наукоемкие технологии. – 2015. – № 8. – С. 53–57.

85. Тимофеева, А. С. Определение предельной ударной нагрузки на окатыши в зависимости от их гранулометрического состава / А. С. Тимофеева, А. А. Кожухов, В. В. Федина, К. А. Елисеева // Черная металлургия. – 2018. – № 11 (1427). – С. 38–42.

86. Ткачев, В. К. Математическое моделирование процессов тепло-массопереноса в локально равновесных и неравновесных условиях: дис. ... канд. техн. наук: 1.2.2. / Ткачев Василий Константинович. – Самара, 2021. – 165с.

87. Тураев, Д. Ю. Теоретические и практические основы селективного извлечения фосфат-ионов из фосфатных руд с высоким содержанием примесей железа рециркуляционным методом / Д. Ю. Тураев, И. А. Почиталкина

// Теоретические основы химической технологии. – 2022. – Т. 56. – № 2. – С. 252–264.

88. Фецов, С. С. Моделирование гидродинамических и теплофизических процессов в гранулированных материалах с фазовыми переходами: дис. ... канд. ф.-м. наук: 1.2.2. / Фецов Сергей Сергеевич. – Владивосток, 2023. – 129с.

89. Цирлин, А. М. Синтез теплообменных систем, интегрированных с технологическим процессом / А. М. Цирлин, Л. Г. Гагарина, А. И. Балунов // Теоретические основы химической технологии. – 2021. – Т. 55. – № 3. – С.347–358

90. Швыдкий, В. С. Математическая модель процесса обжига рудоугольных окатышей на конвейерной машине / В. С. Швыдкий, Ю. Г. Ярошенко, Н. А. Спиринов, В. В. Лавров // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2018. – Т.60. – №4. – С. 329–335.

91. Шинкевич, А. И. Управление цифровизацией нефтехимических производств в условиях реализации парадигмы экономики замкнутого цикла: монография / А. И. Шинкевич, М. В. Шинкевич. – Курск, 2021. – 178 с.

92. Akberdin, A. A. Planning of numerical and physical experiment in the simulation of technological processes / A. A. Akberdin, A. S. Kim, R. B. Sul-tangaziev // Institution news. Ferrous metallurgy. – 2018. – V. 61. – № 9. –Pp. 737–742.

93. Belyakov, N. V. Plant protection technologies: From advanced to innovative / N. V. Belyakov, N. V. Nikolina // Journal of Physics: Conference Series. – 2021. – 1942(1). – 012072.

94. Bobkov, V. A. Influence of the conditions of internal heat exchange on the process of thermal decomposition of carbonates in iron ore raw materials / V. A. Bobkov, M. I. Dli, Y. B. Rubin // CIS Iron and Steel Review. – 2022. – Vol. 24. – Pp. 4–8.

95. Bobkov, V. I. Scientific basis of effective energy resource use and environmentally safe processing of phosphorus-containing manufacturing waste of

ore-dressing barrows and processing enterprises / V. I. Bobkov, A. S. Fedulov, M. I. Dli, V. P. Meshalkin, E. V. Morgunova // *Clean Technologies and Environmental Policy*. 2018. – T. 20. – № 10. – Pp. 2209–2221.

96. Bobkov, V. I. Study of the thermal characteristics of phosphate raw materials in the annealing temperature range / V. I. Bobkov, V. V. Borisov, M. I. Dli, V. P. Meshalkin // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. – 2017. – T. 51. – № 3. – Pp. 307–312.

97. Chen, D. Preparation of prereduced pellets by pyrite cinder containing nonferrous metals with high temperature chloridizing-reduction roasting technology / D. Chen, Q. Zhu, Y. Chen // *ISIJ International*. – 2014. – Vol. 54. – № 10. – Pp. 2162–2168.

98. Dli, M. I. Creation of a chemical-technological system digital twin using the Python language / M. I. Dli, E. A. Vlasova, A. M. Sokolov, E. V. Morgunova // *Journal of Applied Informatics*. – 2021. – Vol. 16. – No. 1 (91). – Pp. 22–31.

99. Dli, M. I. Features of research of iron ore thermal decarbonization kinetics during roasting / M. I. Dli, V. I. Bobkov, N. S. Kulyasov, A. M. Sokolov // *CIS Iron and Steel Review*. – 2021. – Vol. 22. – Pp. 3–7.

100. Elgharbi, S. Investigation of the structural and mineralogical changes of Tunisian phosphorite during calcinations / S. Elgharbi, K. Horchani-Naifer, M. Férid // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2015. – V. 119. – № 1. – Pp. 265–271.

101. Hu, X. Testing the stability of novel adsorbents for carbon capture applications using the zero length column technique / X. Hu, S. Brandani, A. I. Benin, R. R. Willis // *Chemical Engineering Research and Design*. – 2018. – T. 131. – Pp. 406–413.

102. Joseph, T. L. Pelletizing of Iron ore Concentrates / T. L. Joseph // *Blast Furnace and Steel Plant*. – 1956. – V. 43. – Pp. 641–646.

103. Kossoy, A. Effect of thermal inertia-induced distortions of DSC data on the correctness of the kinetics evaluated / A. Kossoy // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2021. – T. 143. – № 1. – Pp. 599–608.
104. Krischer, O. Die Wissenschaftlichen Grundlagen der Trocknungstechnik / O. Krischer, W. Kast // Aufl. Berlin. Springer, 1978. – 489p.
105. Kurilin, S. Scientific Substantiation of Topological Diagnostics Methods of Electrical Equipment / S. Kurilin, Y. Fedulov, A. Sokolov // 2021 International Conference on Industrial Engineering, Applications and Manufacturing (ICIEAM). – 2021. – Pp. 288-293.
106. Li, J. Effect of basicity on metallurgical properties of magnesium fluxed pellets / J. Li, H.-F. An, W.-X. Liu, A.-M. Yang, M.-S. Chu, // *Journal of Iron and Steel Research International*. – 2020. – Vol.27(3). – Pp. 239–247.
107. Luis, P. Exergy analysis of energy-intensive production processes: advancing towards a sustainable chemical industry / P. Luis, B. Van der Bruggen // *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. – 2014. – Vol. 89. – No. 9. – Pp. 1288–1291.
108. Matkarimov, S. T. Technological parameters of the process of producing metallized iron concentrates from poor raw material / S. T. Matkarimov, B. T. Berdiyarov, A. A. Yusupkhodjayev // *International Journal of Innovative Technology and Exploring Engineering*. – 2019. – 8(11). – Pp. 600–603.
109. Meshalkin, V. P. Energy-saving technology performance and efficiency indexes / V. P. Meshalkin // *Chem. Eng. Transactions*. – 2009. – V.18. – Pp. 953–958.
110. Meshalkin, V. Optimization of energy and resource efficiency in a multistage drying process of phosphate pellets / V. Meshalkin, V. Bobkov, M. Dli, V. Dovì // *Energies*. – 2019. – T. 12. – № 17. – C. 3376.
111. Meshalkin, V. P. Experimental Studies of the Physicochemical Process of Heating Ore Phosphorites / V. P. Meshalkin, V. I. Bobkov, M. I. Dli, A. V. Garabadzhiu, S.V. Panchenko, V. A. Orekhov // *Russian Journal of General Chemistry*. – 2023. – Vol.93. – No.3. – 3p. 2–9.

112. Meshalkin, V. P. State of the art and research development prospects of energy and resource-efficient environmentally safe chemical process systems engineering / V. P. Meshalkin, V. G. Dovì, V. I. Bobkov, T. F. Burukhina, S. M. Khodchenko // *Mendeleev Communications*. – 2021. – Vol. 31(5). – Pp. 593–604.

113. Meshalkin, V. P. The computer-aided analysis of efficiently highlevel technologies and choice of their raw resources in a chemical and petrochemical industry / V. P. Meshalkin, A.M. Bessarabov // *Neue Medien in der Informatik-Aus- und Weiterbildung: Vortage des 2. Russisch-Deutschen Symp., 5 Int. Forum fuer Informatisierung IRI-96*. – 1996. – Pp. 30–32.

114. Ming, Y. Construction of a New Type of Coal Moisture Control Device Based on the Characteristic of Indirect Drying Process of Coking Coal / Y. Ming, S. Xinnan, T. Jin, L. Xuebin, Zh. Ze, Yu. Xiaoyan, Zh. Shuting // *Energies*. – 2020. – 13(16). – 4162.

115. Nayak, D. Induration aspects of low-grade ilmenite pellets: Optimization of oxidation parameters and characterization for direct reduction application / D. Nayak, N. Ray, N. Dash, S. Pati, P.S. De // *Powder Technology*. – 2021. – 380. – Pp. 408–420.

116. Novichikhin, A. V. Control procedures for the step-by-step processing of iron ore mining waste / A. V. Novichikhin, A. V. Shorokhova // *Institution news. Ferrous metallurgy*. – 2018. – V. 60. – № 7. – Pp. 565–572.

117. Orekhov, V. Analysis of thermal impact factors on a pelletized ore raw material in a conveyor roasting machine / V. Orekhov, V. Bobkov, I. Volkova // *AIP Conference Proceedings*. – 2023. Vol. 2999 (1). – № 020038. <https://doi.org/10.1063/5.0158353>.

118. Orekhov, V. Features of the method for solving the inverse problem for determining the heat capacity and thermal conductivity of phosphate ore raw materials / V. Orekhov, V. Bobkov, E. Morgunova // *AIP Conference Proceedings*. – 2023. – Vol. 2999 (1). – № 020055. <https://doi.org/10.1063/5.0158354>.

119. Panchenko, S. V. Problems of analysis of thermalphysic processes in a reaction zone of electrothermal reactor / S. V. Panchenko, M. I. Dli, V. I. Bobkov, D. S. Panchenko // *Non-ferrous Metals*. – 2017. – Vol. 42(1). – Pp.36–42.
120. Reverberi, A. P. Dynamics of a reverse osmosis unit with application to pulsating regimes for process optimization / A. P. Reverberi, C. Cerrato, V. P. Meshalkin, Yu.O. Savina // *Теоретические основы химической технологии*. – 2011. – Т.45. – №2. – С. 204–211.
121. Shekhovtsov, V. V. Structure Formation of Concrete Systems Modified By Nonstandard Particles / V. V. Shekhovtsov, V. A. Vlasov, N. K. Skripnikova, M. A. Semenykh // *Russian Physics Journal*. – 2021. – 63(9). – Pp. 1590–1595.
122. Tian, H. Utilization of Ground Sinter Feed for Oxidized Pellet Production and Its Effect on Pellet Consolidation and Metallurgical Properties / H. Tian, J. Pan, D. Zhu, D. Wang, Y. Xue // *Minerals, Metals and Materials Series. 11th International Symposium on High-Temperature Metallurgical Processing*. – 2020. – Pp. 857–866.
123. Tian, Y. Experimental research on pellet production with boron-containing concentrate / Y. Tian, G. Qin, Y. Zhang, L. Zhao, T. Yang // *Characterization of Minerals, Metals, and Materials*. – 2020. – Pp. 91–102.
124. Tigerschiold, M. J. Aspects on pelletizing of iron ore Concentrates / M. J. Tigerschiold // *Journal Iron and Steel Institute*. – 1954. – V. 177, part 1. – Pp. 12–44.
125. Tomtas, P. Bench Tests and CFD Simulations of Liquid–Gas Phase Separation Modeling with Simultaneous Liquid Transport and Mechanical Foam Destruction / P. Tomtas, A. Skwiot, E. Sobiecka, A. Obraniak, K. Ławińska, T. P. Olejnik // *Energies* – 2021. – 14(6). – 1740.
126. Vereykina, E. K. Study of thermal deformations in iron ore raw materials at high temperature roasting / E. K. Vereykina, V. A. Orekhov // *AIP Conference Proceedings*. – 2023. – Vol. 2999 (1). – № 020050. <https://doi.org/10.1063/5.0158768>.

127. Wang, S. Improvement of roasting and metallurgical properties of fluorine-bearing iron concentrate pellets / S. Wang, Y. Guo, F. Zheng, F. Chen, L. Yang // Powder Technology. – 2020. – 376. – Pp. 126–135.

128. Yur'ev, B. P. Thermophysical properties of kachkanartitanomagnetite pellets / B. P. Yur'ev, V. A. Gol'tsev // Steel in Translation. – 2016. – Vol. 46. – № 5. – Pp. 329–333.

129. Zhu, X. A digital twin-driven method for online quality control in process industry / X. Zhu, Y. Ji // International Journal of Advanced Manufacturing Technology. – 2022. – Vol.119(5-6). – Pp. 3045–3064.

Справки о практическом применении результатов

СПРАВКА

о практическом применении результатов диссертационной работы
Орехова Владимира Александровича «Моделирование сложного
совмещённого тепломассообменно-химического процесса
(на примере высокотемпературного обжига рудного фосфатного сырья)»
по специальности
1.2.2. «Математическое моделирование,
численные методы и комплексы программ»

Общество с ограниченной ответственностью «НИИМАШ» (далее – ООО «НИИМАШ»), рассмотрев результаты диссертационной работы Орехова В.А., выполненной на тему «Моделирование сложного совмещённого тепломассообменно-химического процесса (на примере высокотемпературного обжига рудного фосфатного сырья)», отмечает актуальность и практическую значимость предложенных математических и компьютерных моделей для разработки оборудования и способов термической подготовки рудного сырья с целью его последующей переработки в руднотермических печах.

Предлагаемые автором диссертационной работы математические и компьютерные модели могут найти широкое применение на предприятиях горнообогатительной, металлургической и химической индустрии, использующих энергоёмкие способы термической обработки сырья.

Полученные диссертантом математические модели и комплекс программ применялись в ООО «НИИМАШ» для расчета оптимальных режимов работы проектируемых образцов обжиговых и агломерационных машин непрерывного цикла с учетом состава исходного рудного сырья. Это позволило повысить оперативность выработки проектных решений и повысить энергоресурсоэффективность разрабатываемых элементов теплотехнического оборудования.

Генеральный директор ООО «НИИМАШ»



Ж.В. Моргунова



РусЭнергоПроект

Общество с ограниченной ответственностью

ИНН 7743735689 | +7 (985) 220-34-39 | mail@rusenergoproekt.com | rusenergoproekt.com

№ РЭП-23/148 от 04.09.2023 г.

Справка

о практическом использовании результатов диссертационной работы Орехова Владимира Александровича «**Моделирование сложного совмещённого тепломассообменно-химического процесса (на примере высокотемпературного обжига рудного фосфатного сырья)**», представленной на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 1.2.2. «Математическое моделирование, численные методы и комплексы программ» (научный руководитель д.т.н., доцент Бобков В.И.)

Проведенное в диссертационной работе исследование, и разработанные математические и компьютерные модели энергоёмкого сложного совмещённого тепломассообменно-химического процесса (СТМХП) обжига дисперсных рудных материалов, а так же совокупность цифровизированные методов расчёта промышленных теплотехнических установок термической обработки сырья, практически использовались в период с 2021-2023 гг. в ООО «РусЭнергоПроект» при выполнении научно-исследовательских, прикладных и опытно-конструкторских работ по повышению энергоресурсоэффективности и надёжности оборудования для термической переработки рудного сырья.

Полученные в диссертации научно-практические результаты развивают методический аппарат анализа и оптимизации энергоёмкого сложного совмещённого тепломассообменно-химического процесса (СТМХП) обжига дисперсных рудных материалов по критериям энергоресурсоэффективности, успешно разрабатываемым научной школой академика РАН, профессора, д.т.н. В. П. Мешалкина.

Применение математических и компьютерных моделей СТМХП термической подготовки фосфатного сырья, предложенных в диссертационной работе, позволило выявить потенциал ресурсоэнергосбережения при обжиге фосфатного сырья, а также систематизировать инженерно-технологические знания о взаимозависимых энергоёмких



СТМХП обжига и повысить результативность опытно-конструкторских изысканий при проектировании новых и повышении энергоресурсоэффективности действующих теплотехнических агрегатов обжига рудного сырья.

Расчеты, проведенные с использованием проведенных в диссертации математических моделей и методов, позволили выявить узкие места в организации процесса научных исследований и разработок, и связанных с ними этапов конструкторской и технологической подготовки обжига рудного сырья.

С использованием разработанных автором диссертационной работы компьютерных моделей, на основе представленной методики численного поиска, проводились вычислительные эксперименты с целью определения наиболее эффективных параметров функционирования оборудования обжига. Анализ результатов многочисленных вычислительных экспериментов показал влияние на эффективность энергоёмкого процесса обжига рудного сырья: температуры греющего газа и высоты слоя засыпки рудного сырья на колосниковую решётку обжиговой конвейерной машины.

Таким образом, диссертационная работа Орехова В.А. имеет несомненное практическое значение для исследования и моделирования и решения задач оптимизации СТМХП термической подготовки дисперсного рудного сырья.

Генеральный директор



Канищев В.Т.

