

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА НАГРЕВАНИЯ РУДНЫХ ФОСФОРИТОВ

В.П. Мешалкин^{1,2}, В.И. Бобков³, М.И. Дли³, А.В. Гарабаджю⁴, С.В. Панченко³, В.А. Орехов³

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

²Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)

³Филиал ФГБОУ ВО Национальный Исследовательский Университет «МЭИ» в г. Смоленске

E-mail: vovabobkoff@mail.ru

⁴Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)

Рудные фосфориты – это сложная совокупность химических веществ, в природных минералах. Сложный физико-химический процесс нагрева фосфоритов включает совокупность процессов теплообмена, эндотермических реакций диссоциации карбонатов, процессов структурных превращений при твёрдо- и жидкофазном спекании. В работе 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 диссоциации карбонатов, что ограничивает возможность использования традиционных методов определения истинной и эффективной теплоёмкостей образцов. Определена взаимосвязь между гетерогенными эндотермическими структурными превращениями и теплофизическими условиями эндотермической реакции диссоциации карбонатов, что позволяет повышать энергоресурсоэффективность термической обработки фосфатного сырья при обогащении на обжиговых конвейерных и агломерационных машинах. Анализ экспериментальных данных показывает существенное влияние термической диссоциации карбонатов и внутреннего теплообмена на теплоёмкость фосфоритов. Погрешность найденной теплоёмкости определяется методикой термоаналитических экспериментов, размером образцов, тепловым эффектом реакции диссоциации карбонатов, концентрацией 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 диссоциации карбонатов при нагреве в широком диапазоне скоростей нагрева в плотной многослойной динамической массе окатышей на колосниковой решетке действующих обжиговых конвейерных машин, что позволяет выбирать оптимальные энергоресурсоэффективные режимы обжига.

Ключевые слова: фосфатная руда, теплоёмкость, диссоциация карбонатов, степень превращения, нагрев, температура, структура материала

Для цитирования:

Мешалкин В.П., Бобков В.И., Дли М.И., Гарабаджю А.В., Панченко С.В., Орехов В.А. Экспериментальные исследования физико-химического процесса нагревания рудных фосфоритов. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2022. Т. LXVI. № 3. С. 13–22. DOI: 10.6060/rcj.2022663.3.

For citation:

Meshalkin V.P., Bobkov V.I., Dli M.I., Garabadzhiu A.V., Panchenko S.V., Orekhov V.A. Experimental studies of physicochemical process of heating ore phosphorites. *Ros. Khim. Zh.* 2022. V. 66. N 3. P. 13–22. DOI: 10.6060/rcj.2022663.3.

EXPERIMENTAL STUDIES OF PHYSICOCHEMICAL PROCESS OF HEATING ORE PHOSPHORITES

V.P. Meshalkin^{1,2}, V.I. Bobkov³, M.I. Dli³, A.V. Garabadzhiu⁴, S.V. Panchenko³, V.A. Orekhov³

¹Mendeleev University of Chemical Technology

²SPSIT, Saint-Petersburg State Institute of Technology

³Branch of the National Research University Moscow Power Engineering Institute in Smolensk

E-mail: vovabobkoff@mail.ru

⁴Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)

Phosphate ore are a complex set of chemicals in natural minerals. The complex physico-chemical process of heating phosphate includes a set of heat and mass exchange processes, endothermic reactions of dissociation of carbonates, processes of structural transformations during solid and liquid phase sintering. The work experimentally investigated the temperature-concentration and temperature-time dependence of the heat capacity of ore samples of phosphates on the thermal conditions of the dissociation of carbonates reaction in the samples, under structural modifications, as a result of a change in the chemical composition of the samples. The influence of changes in the structure of samples in the range of raw material firing temperatures and heating rates on the heat capacity of phosphate has been established. The occurrence of significant temperature gradients in the studied samples is scientifically justified, as a result of transient heating conditions and the action of thermal effects of the carbonate dissociation reaction, which limits the possibility of using traditional methods to determine the true and effective heat capacities of the samples. The relationship between heterogeneous endothermic structural transformations and heat-physical conditions of the endothermic reaction of carbonate dissociation is determined, which makes it possible to increase energy efficiency of thermal treatment of phosphate raw material during enrichment on calcined conveyor and agglomeration machines. Analysis of experimental data shows a significant effect of thermal dissociation of carbonates and internal heat exchange on the heat capacity of phosphate. The error of the found heat capacity is determined by the method of heat-analytic experiments, the size of the samples, the thermal effect of the carbonate dissociation reaction, and the concentration of the reacting phase. It has been found to increase with increasing sample heating rate, that is, increasing factors that increase the steepness of the temperature gradient field in the samples. The chemical and energy technological features of thermal treatment of phosphate raw materials are determined by the dependence of its heat capacity on the endothermic reaction of carbonate dissociation during heating in a wide range of heating rates in a dense multilayer dynamic mass of pellets on a grate of operating firing conveyor machines, which allows you to choose optimal energy-efficient firing modes.

Key words: phosphate ore, heat capacity, dissociation of carbonates, degree of conversion, heating, temperature, material structure

ВВЕДЕНИЕ

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 [1, 2]. Недостаточно обос-

нованы и разноречивы данные по кинетике термической декарбонизации, влияющей на теплоёмкость фосфоритов при нагреве, без которых невозможно проведение количественных расчетов химико-энерготехнологических процессов в промышленных установках обжига и руднотермических печах [3, 4]. Фосфоросодержащие руды и породы имеют сложный и неоднородный полиминеральный состав [5]. Пороодообразующие минералы при нагревании претерпевают физико-химические превращения, вступают во взаимные реакции, что приводит к изменениям состава и структуры мате-

риалов, проявлению тепловых эффектов и в конечном итоге сопровождаются глубокими изменениями теплофизических характеристик, и в частности теплоемкости [6]. Поскольку термически активируемые химико-энерготехнологические процессы определяются кинетическими закономерностями и зависят от условий нагрева, то и теплоемкость фосфоросодержащего сырья приобретает сложный, температурно-временной и температурно-концентрационный характер зависимостей [7].

Особенности методического характера возникают при определении теплоемкости фосфатного сырья, при протекании эндотермических реакций диссоциации карбонатов в образцах [8].

Слабая изученность теплоемкости фосфоросодержащего сырья, минимум данных о влиянии химического и минералогического состава, структуры материала скорости нагрева на процесс прокаливания не позволяют использовать имеющиеся в литературе результаты термоаналитических исследований отдельных типов фосфатного сырья и «чистых» карбонатных минералов для описания процесса прокаливания фосфоросодержащего сырья [9, 10]. Поэтому для установления влияния эндотермической реакции диссоциации карбонатов на теплоемкость фосфоритов при нагреве требуется экспериментальное изучение процессов прокаливания с использованием образцов, которые сохраняли бы исходную структуру материала в диапазоне температур близких к имеющимся на практике [11]. Например, в зоне высокотемпературного обжига фосфоритовых окатышей в плотной динамической многослойной массе на конвейере обжиговой машины или в спекаемом слое на ленте агломерационной машины [12].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОЕМКОСТЕЙ ОСНОВНЫХ ПОРОДОБРАЗУЮЩИХ МИНЕРАЛОВ

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 об-

разца и, обеспечивает достаточную для практических 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 [16, 17]. 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. Схема установки ДТА в сочетании с хроматографическим анализом газов приведена на рис. 1.

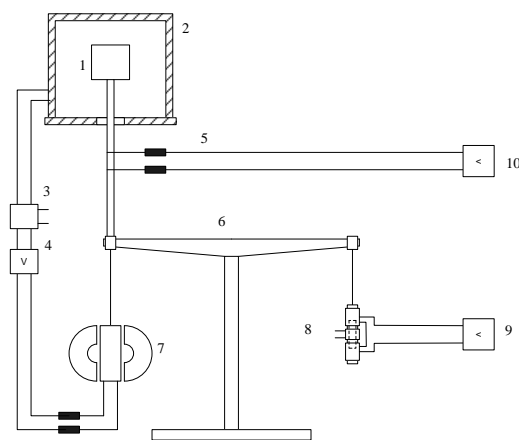


Рис. 1. Структурно-функциональная схема термовесовой установки

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. В данной работе использовалась симметричная система пластин (рис.2).

На рис. 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).

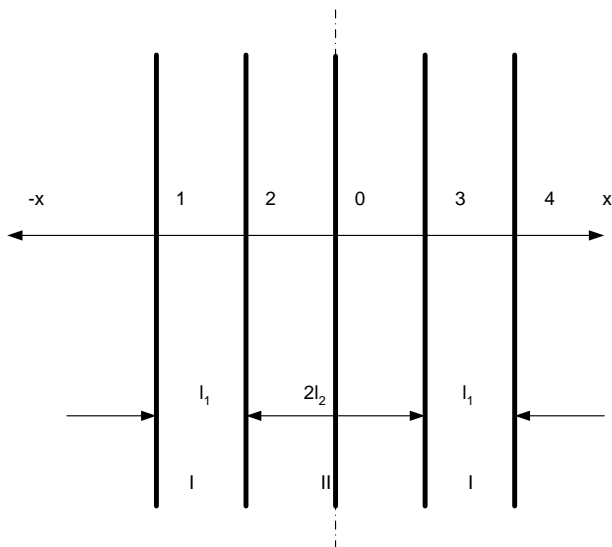


Рис. 2. Схема измерительной ячейки сравнительного метода определения ТФС

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

изоляцию торцевых поверхностей. 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 прокалики образца в процессе нагрева вся измерительная ячейка подвешивалась к автоматическим весам дериватографа.

В качестве образца с известными свойствами использовался плавленный 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 милливольты. 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 1.

Таблица 1

Химический состав некоторых из исследуемых фосфоритов, %

№ образца	P2O5	SiO2	MgO	CO2	CaO	Fe2O3	Al2O3	K2O	Na2O	SO3	п.п.п
Образец 1	23,05	21,90	2,38	6,90	36,50	1,38	1,85	0,55	0,6	2,15	1,50
Образец 2	23,31	26,70	1,61	4,85	36,00	1,08	1,12	0,75	0,63	0,76	1,90
Образец 3	23,94	18,80	2,20	7,38	38,90	1,28	1,19	0,65	0,61	0,65	1,70
Образец 4	23,89	20,37	3,80	5,10	39,4,	1,36	1,47	0,66	0,50	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.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ОБОБЩЕННОГО ОПИСАНИЯ СВОЙСТВ РУДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Для корректного описания ТФС фосфоритов на основе существующих моделей следует предварительно экспериментально определить ТФС исходных образцов и входящих в них компонентов. 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:

$$C_p = \sum_i m_i c_{pi} \quad (1)$$

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

Плотность фосфоритов, как композитных материалов, рассчитывалась по формуле:

$$\rho = \sum_i v_i \rho_i, \quad (2)$$

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 $\text{Ca}_{10}\text{P}_5\text{CO}_2\text{F}_2$, 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 теплоемкость 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 массовыми долями минеральных составляющих и химическим составом, определить основные теплофизические характеристики фосфоритного сырья.

На основе реакций разложения основных компонент фосфоритов для фторкарбонатапатита 2 ($\text{Ca}_{10}\text{P}_5\text{CO}_2\text{F}_3\text{R}_x$) = $20\text{CaO} + 5\text{P}_2\text{O}_5 + 2\text{CO}_2 + 6\text{F} + \text{R}_x\text{O}$, 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 $m_f = 2,79 g_{\text{p}2\text{o}5}$,

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

кальцита $m_{\text{ca}} = 1,79(g_{\text{cao}} - 1,58g_{\text{p}2\text{o}5} - 1,4g_{\text{mgo}})$,

кремнезема $m_{\text{si}} = g_{\text{si}2}$,

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 2).

В общем случае корреляция свойств от содержания P_2O_5 и минерального состава вполне определена и подтверждает правильность поиска закономерностей для обобщенного описания.

Наименьшая плотность фосфатизированных сланцев объясняется различной пористостью образцов.

Таблица 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 теплоемкостей составляющих компонентов использовались экспериментально определенные значения, а также решалась система линейных уравнений:

$$C_{pi} = \sum_j m_{ji} c_{ji}, \quad (3)$$

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 (прокалки) η :

$$\rho C_p(T, \eta_i) = \rho C_{p0}(T) + [\rho C_{p0}(T) - \rho C_{pR}(T)] \cdot [1 - \eta_i] \quad (4)$$

где $\rho_{C_{pR}}$, $\rho_{C_{p0}}$ - 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 прокалики η :

$$v_{c0} = [1 + (\eta / (1 - \eta)) (\rho_0 / \rho_R)]^{-1}, \quad (5)$$

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 диссоциации карбонатов.

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 :

$$\rho_{C_p}^{\text{эфф}} \frac{dT}{d\tau} = \rho_{C_p} \frac{dT}{d\tau} + \sum_{i=1}^2 Q_i^0 c_i^0 \frac{d\eta_i}{d\tau} \quad (6)$$

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. 5 кривой 1.

Объемная теплоемкость при $\eta=0$ может быть определена экспериментально, если тем или иным способом создать препятствующие протека-

нию 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.

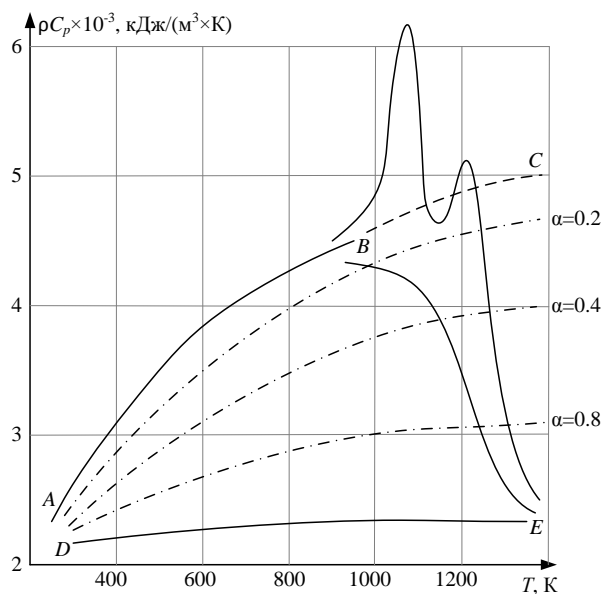


Рис. 3. Зависимость истинной и эффективной теплоёмкостей реагирующих карбонатов

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

Коэффициенты для описания теплоемкости компонентов (Таблица 3) 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:

$$c_{pi} = \sum_j e_{ji} T^{j-1} \quad (7)$$

Таблица 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
Обоженный карбонат	1,943	-0,158	0,98

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

*** для температур выше 850 К

ПРОВЕРКА АДЕКВАТНОСТИ МОДЕЛИ

Осредненные значения всей совокупности значений теплоемкостей и результата их аппроксимации, полученные методом наименьших квадратов приведены на рис. 4 - 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 теплоемкости выделенной кремнистой составляющей с теплоемкостью различных модификаций окиси кремния подтверждает структурно-минералогический анализ, определяющий в основном наличие кварца и халцедона. Отличие от справочных значений составляет не более 6% (рис. 4).

Обработка экспериментальных результатов, методом наименьших квадратов (МНК) позволило описать температурную зависимость удельной теплоемкости 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 - $C_p = 4.15 - 0.57 \cdot 10^{-2} T - 0.27 \cdot 10^{-5} T^2$.

Экспериментальные значения теплоемкостей фосфатной составляющей близки к теплоемкости чистого апатита, при температурах 500-900 К, превышая теплоемкость последнего на 14%.

Аппроксимация по МНК экспериментов по определению удельной теплоемкости 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 теплоемкость карбонатной составляющей, состоящей в основном из доломита определена до температур начала реакции диссоциации карбонатов и отличается от [13] при $T = 900$ К на 9 % и может быть аппроксимирована МНК выражением:

$$C_p = 0.41 + 1.55 \cdot 10^{-2} T - 0.4 \cdot 10^{-6} T^2.$$

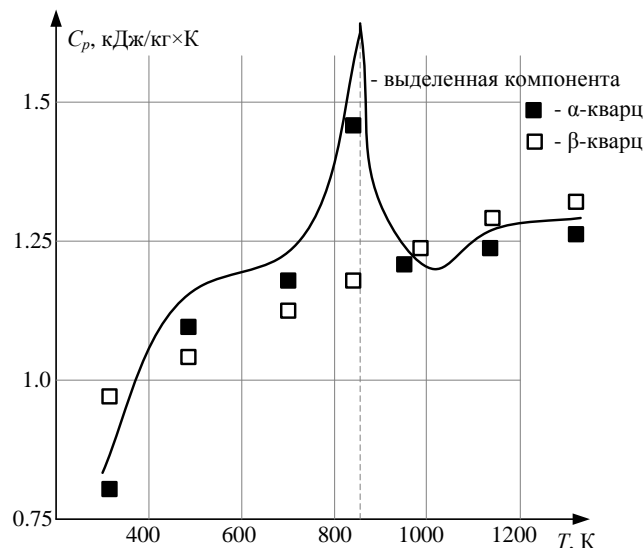


Рис. 4. Зависимость удельной теплоемкости кремнистой составляющей фосфорита и кварца от температуры

Для определения теплоемкости обожженного фосфорита были экспериментально получены удельные теплоемкости составляющих компонентов при вторичном нагреве. Теплоемкости кремнистой и фосфатной составляющих практически совпадают с сырым фосфоритом, так как до температур 1000-1100 К не претерпевают особых превращений, влияющих на их теплоемкость.

Теплоемкость 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 [14-16]. Это объясняется тем, что эти окислы вступают в твердофазные реакции с кварцем SiO₂, образуя силикатные расплавы. Поэтому теплоемкость прореагировавшего карбоната нельзя считать за истинную теплоемкость окислов. Это обобщенная характеристика всех прореагировавших материалов, служащая для расчета истинной теплоемкости 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.

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

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 теплоемкости твердых материалов с реагирующими включениями, компонентами.

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

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

Научная новизна. Впервые получены следующие основные результаты:

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

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

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

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

Получены обобщенные зависимости теплоемкости от химического состава и температуры.

Разработано алгоритмическое обеспечение для расчета коэффициента теплоемкости фосфоритов, позволяющее определять свойства во всем диапазоне термической подготовки, включая зону температур декарбонизационного обжига [17].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально и численно исследовано влияние химико-энерготехнологического процесса

прокалки фосфоросодержащего сырья на истинную и эффективную теплоемкость в диапазоне температур зоны высокотемпературного обжига сырья, используемого на действующих конвейерных обжигowych 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 теплоемкость тепловых эффектов реакции диссоциации карбонатов и изменения структуры материала, что ограничивает возможность использования существующих методов для определения теплофизических характеристик. Обнаружена связь между теплофизическими условиями протекания реакции диссоциации карбонатов и сопутствующими гетерогенными эндотермическими превращениями. Анализ полученных экспериментальных данных свидетельствует о значительном влиянии процесса диссоциации карбонатов и внутреннего теплообмена на теплоемкость. Величины погрешностей определения теплоемкости зависят от методики термоаналитических экспериментов, размеров образцов, теплового эффекта реакции диссоциации карбонатов, 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 теплоемкость эндотермической реакции диссоциации карбонатов при нагреве в широком диапазоне скоростей нагрева в плотной многослойной динамической массе окатышей на колосниковой решетке действующих обжигowych конвейерных машин, что позволит более корректно определять оптимальные энергоресурсоэффективные режимы обжига.

Раздел статьи посвященный теоретическому анализу обобщенного описания свойств рудных фосфатных материалов выполнен в части раздела работ на поликапиллярных колонках при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 21-79-30029.

Раздел по экспериментальному определению теплоемкостей основных породообразующих фосфоритовых минералов выполнен при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 22-11-00335.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. Meshalkin V.P., Dovi V.G., Bobkov V.I., Burukhina T.F., Khodchenko S.M. State of the art and research development prospects of energy and resource-efficient environmentally safe chemical process systems engineering. *Mendeleev Communications*. 2021. 31(5). P. 593–604.
2. Мешалкин В.П., Дли М.И., Пучков А.Ю., Бобков В.И., Казак А.С. Программное обеспечение эффективных химических технологий переработки отходов апатит-нефелиновых руд. Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах. 2021. Т. 496. № 1. С. 48–54.
3. Bobkov V.I., Fedulov A.S., Dli M.I., Meshalkin V.P., Morgunova E.V. Scientific basis of effective energy resource use and environmentally safe processing of phosphorus-containing manufacturing waste of ore-dressing barrows and processing enterprises. *Clean Technologies and Environmental Policy*. 2018. V. 20. № 10. P. 2209–2221.
4. Meshalkin V., Bobkov V., Dli M., Dovi V. Optimization of energy and resource efficiency in a multistage drying process of phosphate pellets. *Energies*. 2019. V. 12. № 17. P. 3376.
5. Мешалкин В.П., Панченко С.В., Бобков В.И., Дли М.И. Анализ теплофизических и химико-технологических свойств отходов горно-обогатительных комбинатов. Теоретические основы химической технологии. 2020. Т. 54. № 1. С. 30–37.
6. Гуськов А.В., Гагарин П.Г., Гуськов В.Н., Тюрин А.В., Гавричев К.С. Теплоёмкость и термодинамические функции твёрдого раствора $\text{LU}_2\text{O}_3 - 2\text{HF}\text{O}_2$. Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах. 2021. Т. 500. № 1. С. 84–88.
7. Гагарин П.Г., Гуськов А.В., Гуськов В.Н., Хорошилов А.В., Гавричев К.С., Иванов В.К. Теплоёмкость и термическое расширение М-ортотанталата тербия. Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах. 2021. Т. 499. № 1. С. 63–65.
8. Elgharbi S., Horchani-Naifer K., Férid M. Investigation of the structural and mineralogical changes of Tunisian phosphorite during calcinations. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2015. V. 119. № 1. P. 265–271.
9. Пучков А.Ю., Лобанева Е.И., Кultyгин О.П. Алгоритм прогнозирования параметров системы переработки отходов апатит-нефелиновых руд. Прикладная информатика. 2022. Т. 17. №1(97). С. 55–68.
10. Буткарев А.А., Вербыло С.Н., Бессмертный Е.А., Буткарева Е.А. Совершенствование и практическое использование методологии ВНИИМТ для оптимизации теплотехнических схем обжиговых конвейерных машин с рабочими площадями 278, 306 и 552 м². Сталь. 2020. № 5. С. 7–13.
11. Wang, S., Guo, Y., Zheng, F., Chen, F., Yang, L. Improvement of roasting and metallurgical properties of fluorine-bearing iron concentrate pellets. *Powder Technology*. 2020. 376. P. 126–135.

REFERENCES

1. Meshalkin V.P., Dovi V.G., Bobkov V.I., Burukhina T.F., Khodchenko S.M. State of the art and research development prospects of energy and resource-efficient environmentally safe chemical process systems engineering. *Mendeleev Communications*. 2021. 31(5). P. 593–604.
2. Meshalkin V.P., Dli M.I., Puchkov A.Yu., Bobkov V.I., Kazak A.S. Software for efficient chemical technologies for processing of apatite-nepheline ore waste. *Doklady Chemistry*. 2021. V. 496. Part 2. P. 42–47.
3. Bobkov V.I., Fedulov A.S., Dli M.I., Meshalkin V.P., Morgunova E.V. Scientific basis of effective energy resource use and environmentally safe processing of phosphorus-containing manufacturing waste of ore-dressing barrows and processing enterprises. *Clean Technologies and Environmental Policy*. 2018. V. 20. N 10. P. 2209–2221.
4. Meshalkin V., Bobkov V., Dli M., Dovi V. Optimization of energy and resource efficiency in a multistage drying process of phosphate pellets. *Energies*. 2019. V. 12. № 17. P. 3376.
5. Meshalkin V.P., Panchenko S.V., Bobkov V.I., Dli M.I. Analysis of the thermophysical and chemical-technological properties of mining and processing waste materials. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2020. V. 54. N 1. P. 157–164.
6. Gus'kov A.V., Gagarin P.G., Gus'kov V.N., Tjurin A.V., Gavrichev K.S. *Teplotjomkost' i termodinamicheskie funkicii tvjorodogo rastvora $\text{LU}_2\text{O}_3 - 2\text{HF}\text{O}_2$* . Doklady Rossijskoj akademii nauk. Himija, nauki o materialah. 2021. V. 500. N 1. P. 84–88.
7. Gagarin P.G., Gus'kov A.V., Gus'kov V.N., Horoshilov A.V., Gavrichev K.S., Ivanov V.K. *Teplotjomkost' i termicheskoe rasshirenie M-ortotantalata terbija*. Doklady Rossijskoj akademii nauk. Himija, nauki o materialah. 2021. V. 499. N 1. P. 63–65.
8. Elgharbi S., Horchani-Naifer K., Férid M. Investigation of the structural and mineralogical changes of Tunisian phosphorite during calcinations. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2015. V. 119. N 1. P. 265–271.
9. Puchkov A.Ju., Lobaneva E.I., Kultygin O.P. *Algoritm prognozirovanija parametrov sistemy pererabotki othodov apatit-nefelinovyh rud. Prikladnaja informatika*. 2022. V. 17. N 1(97). P. 55–68.
10. Butkarev A.A., Verbylo S.N., Bessmertnyj E.A., Butkareva E.A. *Sovershenstvovanie i prakticheskoe ispol'zovanie metodologii VNIIMT dlja optimizacii teplotehnicheskikh shem obzhigovyh konvejernyh mashin s rabochimi ploshhadjami 278, 306 i 552 m². Stal'*. 2020. N 5. P. 7–13.
11. Wang S., Guo Y., Zheng F., Chen F., Yang L. Improvement of roasting and metallurgical properties of fluorine-bearing iron concentrate pellets. *Powder Technology*. 2020. 376. P. 126–135.

12. *Nayak D., Ray N., Dash N., Pati S., De P.S.* Induration aspects of low-grade ilmenite pellets: Optimization of oxidation parameters and characterization for direct reduction application. *Powder Technology*. 2021. 380. P. 408–420.
13. *Кржижановский Р.Е., Штерн З.Ю.* Теплофизические свойства неметаллических материалов (окислы). Л. Энергия. 1973. 335 с.
14. Справочник (кадастр) физических свойств горных пород. Под ред. Мельникова Н.В., Ржевского В.В., Протодьяконова М.М. М: Недра. 1975. 281 с.
15. *Булах А.Г., Булах К.Г.* Физико-химические свойства минералов компонентов гидротермальных растворов. Л. Недра. 1978.
16. *Логвиненко В.А., Паулик Ф., Паулик И.* Квазиравновесная термogravиметрия в современной неорганической химии. – Новосибирск: Наука. Сиб. отделение, 1989. 111 с.
17. *Dli M.I., Vlasova E.A., Sokolov A.M., Morgunova E.V.* Creation of a chemical-technological system digital twin using the python language. *Прикладная информатика*. 2021. Т. 16. № 1 (91). С. 22–31.
12. *Nayak D., Ray N., Dash N., Pati S., De P.S.* Induration aspects of low-grade ilmenite pellets: Optimization of oxidation parameters and characterization for direct reduction application. *Powder Technology*. 2021. 380. P. 408–420.
13. *Krzhižhanovskij R.E., Shtern Z.Ju.* Teplofizicheskie svojstva nemetallicheskih materialov (okisly). L. Jenergija. 1973. 335 p.
14. Справочник (кадастр) физических свойств горных пород. Под ред. Mel'nikova N.V., Rzhhevskogo V.V., Protod'jakonova M.M. M: Nedra. 1975. 281 p.
15. *Bulah A.G., Bulah K.G.* Fiziko-himicheskie svojstva mineralov komponentov gidrotermal'nyh rastvorov. L. Nedra, 1978.
16. *Logvinenko V.A., Paulik F., Paulik I.* Kvaziravnesnaja termogravimetrija v sovremennoj neorganicheskoj himii. – Novosibirsk: Nauka. Sib. Otdelenie. 1989. 111 p.
17. *Dli M.I., Vlasova E.A., Sokolov A.M., Morgunova E.V.* Creation of a chemical-technological system digital twin using the Python language. *Journal of Applied Informatics*. 2021. V. 16. N 1 (91). P. 22–31.

*Поступила в редакцию 04.07.2022
Принята к опубликованию 22.08.2022*

*Received 04.07.2022
Accepted 22.08.2022*