

УДК 669.162.046.58:536.2

Б.П. Юрьев

Уральский федеральный университет

**ИЗУЧЕНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
СОКОЛОВСКО-САРБАЙСКИХ ОКАТЫШЕЙ**

Аннотация. На основе известных методов определены теплофизические свойства железорудных окатышей из концентратов Соколовско-Сарбайского ГОКа. Найдена зависимость кажущейся средней теплоемкости от температуры. Определены коэффициенты температуропроводности офлюсованных окатышей. По найденным значениям теплоемкости и коэффициентов температуропроводности определены коэффициенты теплопроводности. Полученные данные могут быть использованы при оптимизации конструктивных и режимных параметров работы конвейерных обжиговых установок.

Ключевые слова: теплофизические свойства, железорудные окатыши, концентраты, метод смешения, энтальпия, физическая теплоемкость, фазовый состав, кажущаяся теплоемкость, офлюсованные окатыши, коэффициенты температуро- и теплопроводности, инженерные расчеты, проектирование, установки.

STUDY OF THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF SOKOLOVSK- SARBY PELLETS

Abstract. On the basis of the known methods the thermophysical properties of iron-ore pellets from the concentrates at Sokolovsk- Sarby Ore-Dressing Complex were determined. The dependence of the apparent high heat on temperature. Determined the coefficients of thermal fluxed pellets. Estimated values of the coefficients of heat capacity and thermal conductivity coefficients are determined. The data obtained can be used to optimize the design and operating parameters of the conveyor roasting units.

Keywords: thermophysical properties, iron-ore pellets, concentrates, mixing method, enthalpy, physical thermal capacity, phase composition, apparent thermal capacity, fluxed pellets, coefficients of temperature and heat capacity, engineering calculations, designing, aggregates, units.

Совершенствование технологии производства железорудных окатышей требует дальнейшего более глубокого изучения процесса их термической обработки в обжиговых агрегатах. Отработка рациональных режимов работы этих установок возможна на основе изучения закономерностей протекания основных процессов (окисление магнетита, разложение карбонатов, твердофазное спекание и др.), сопровождающих обжиг окатышей.

Учесть влияние этих процессов на распределение температур в слое материала, а, следовательно, на продолжительность обжига, можно лишь при наличии надежных данных о теплофизических свойствах окатышей.

Целью настоящих исследований являлось определение теплофизических характеристик окатышей из концентратов Соколовско-Сарбайского горно-обогатительного комбината (ССГОКа). Окатыши имели следующий химический состав в исходном состоянии, % (по массе): 60,3 Fe; 24,5 FeO; 4,8 SiO₂; 6,5 CaO; 0,1 Mn; 0,012 Zn; 0,004 Cu; 0,017 P; 0,24 S; 3,5 ПМПП. Изменение химического состава образцов в зависимости от температуры обжига приведено в табл. 1.

Среднюю физическую теплоемкость окатышей изучали методом смешения на установке с адиабатическим калориметром [1]. Методика проведения опытов заключалась в следующем.

Образцы железорудных офлюсованных окатышей массой от 4 до 5 г помещали в ампулу из жароупорного сплава, нагревали в трубчатой печи сопротивления до

заданной температуры и выдерживали в ней в течение 20 мин для выравнивания температурного поля, а затем сбрасывали в теплоприемник адиабатического калориметра. Выдержка была достаточной для установления в системе теплового равновесия.

Отличительной особенностью данной методики является то, что образцы нагревали и выдерживали при заданной температуре в изобарных условиях ($P = \text{const}$) в окислительной атмосфере. Для этого в крышке ампулы были сделаны специальные отверстия для доступа кислорода воздуха к поверхности кусочков оксидов железа. При нагреве образцов до заданной температуры в материале образца происходили превращения, связанные с окислением магнетита по реакции

Таблица 1

**Изменение химического состава образцов
в зависимости от температуры нагрева**

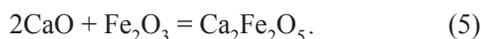
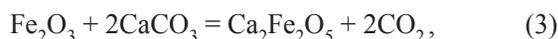
Температура нагрева образца, К	Содержание, % (по массе)				
	Fe	FeO	CaO	SiO ₂	S
473	59,80	24,60	6,58	4,20	0,24
673	59,90	23,10	6,48	4,00	0,24
873	59,60	20,30	6,58	4,00	0,23
1073	60,00	15,90	6,58	4,00	0,20
1273	62,10	14,20	6,68	3,82	0,17
1473	61,60	6,90	6,28	4,12	0,08



разложением карбоната кальция



и образованием новых химических соединений



Таким образом, изменение теплоемкости материала фиксировалось не только в зависимости от температуры, но и от фазового состава, изменявшегося в различной степени при разной температуре.

Изменение энтальпии, кДж/кг, при нагревании железорудных окатышей в интервале от температуры калориметра до температуры печи и их среднюю теплоемкость, кДж/(кг·К), определяли по формулам

$$\Delta H_{T_K}^{T_{\Pi}} = \frac{W(\Delta T - \Delta T_{\text{амп}} G_{\text{амп}})}{G} \quad (6)$$

и

$$\bar{C}_p = \frac{W(\Delta T - \Delta T_{\text{амп}} G_{\text{амп}})}{(T_{\Pi} - T_K)G}, \quad (7)$$

где ΔT – изменение температуры оболочки калориметра за время опыта, К; $\Delta T_{\text{амп}}$ – то же, но от 1 г ампулы, К; $G, G_{\text{амп}}$ – масса исследуемого образца и ампулы, кг; W – тепловое значение калориметра, кДж/К.

Найденные из опыта значения изменения энтальпии при нагревании (ΔH_{273}^T) и средней физической теплоемкости (\bar{C}_p) исследованных образцов в интервале температур от 273 до 1473 К приведены на рис. 1. Из рисунка видно, что теплоемкости необожженных (кривая 1) и обожженных (кривая 3) окатышей в интервале умеренных температур имеют существенное отличие, достигающее 21 % при 373 К. В меньшей степени это отличие получилось при высоких температурах (порядка 9 % при 773 К). При более высоких температурах (873 – 1473 К) теплоемкости необожженных и обож-

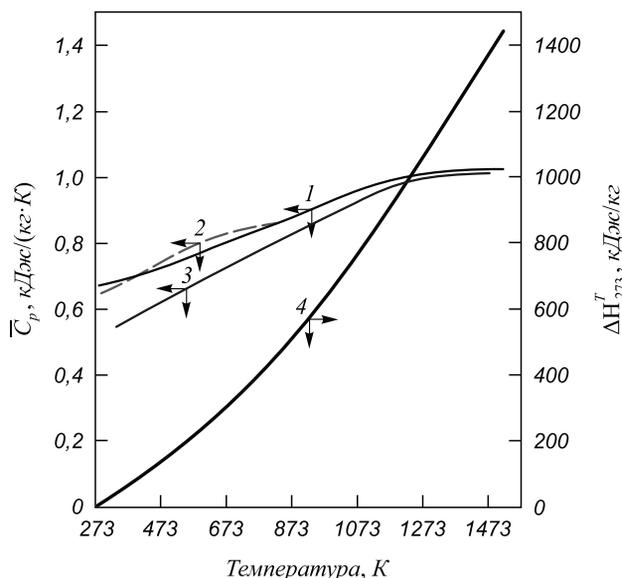


Рис. 1. Зависимость изменения энтальпии и средней физической теплоемкости от температуры: 1, 4 – для офлюсованных необожженных окатышей из концентрата ССГОКа; 2 – для необожженных окатышей из руды Itabira [2]; 3 – для обожженных окатышей [3]

женных окатышей существенного различия не имеют, так как степень окисленности окатышей с ростом температуры опыта приближалась к степени окисленности полностью обожженных. Кривые 1 и 2 показывают хорошую сходимость результатов опытов с данными работы [2] для необожженных окатышей.

На основе полученных данных рекомендуются следующие интерполяционные уравнения, отражающие температурную зависимость в интервале от 273 до 1473 К изменения энтальпии и средней физической теплоемкости обожженных железорудных окатышей:

$$\Delta H_{273}^T = 0,68(T - 273) + 0,269 \cdot 10^{-3}(T - 273)^2 + 0,91 \cdot 10^{-7}(T - 273)^3; \quad (8)$$

$$\bar{C}_p = 0,68 + 0,269 \cdot 10^{-3}(T - 273) + 0,91 \cdot 10^{-7}(T - 273)^2. \quad (9)$$

Изменение энтальпии при нагревании концентратов ССГОКа, химический состав которых приведен в табл. 2, изучали методом количественного термическо-

Таблица 2

Химический состав исследованных образцов, взятых для определения кажущейся теплоемкости и коэффициентов температуропроводности

Материал	Содержание, % (по массе)							
	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	S	ПМПШ*
Неофлюсованный концентрат ССГОКа	64,94	28,90	0,73	3,08	0,55	0,61	0,39	0,80
Офлюсованный концентрат ССГОКа	59,40	25,80	4,03	3,27	0,98	2,42	0,30	3,80

* ПМПШ – потери массы при прокатывании.

го анализа [4] в интервале температур от 293 до 1473 К. Сущность метода заключалась в том, что к эталону или исследуемому образцу, находящемуся в тигле, подводили в единицу времени постоянное количество теплоты и измеряли температуру в центре тигля, а также перепад температур в стенке защитного стакана. Подробное описание экспериментальной установки приведено в работе [5]. С целью проверки методики предварительно определяли изменение энтальпии при нагревании кварца, а результаты контрольных опытов сравнивали с литературными данными [6]. Максимальное отклонение результатов контрольных опытов от литературных данных не превышало 10 %.

Основная формула для определения изменения энтальпии вещества при нагревании по результатам опыта имеет вид:

$$\Delta H = \frac{\Delta H_2 G_2 - \Delta H_1 G_1}{G} \left(\frac{\Delta T \tau - \Delta T_1 \tau_1}{\Delta T_2 \tau - \Delta T_1 \tau_1} \right) + \frac{\Delta H_1 G_1}{G}, \quad (10)$$

где ΔH – алгебраическая сумма тепловых эффектов экзотермических и эндотермических реакций, протекающих в исследуемом материале, а также теплоты, сообщенной образцу при его нагреве в интервале от 293 К до T_K (изменение энтальпии при нагревании), кДж/кг; $\Delta H_1, \Delta H_2$ – изменение энтальпии при нагревании эталонов до заданной температуры, кДж/кг; G, G_1, G_2 – соответственно масса исследуемого материала и эталонов, кг; $\Delta T, \Delta T_1, \Delta T_2$ – средняя за опыт разность температур между внешней и внутренней поверхностями при нагреве исследуемого материала и эталонов, К; τ, τ_1, τ_2 – время, необходимое для повышения температуры в центре тигля от 293 К до заданной температуры при нагревании образца исследуемого материала и эталонов, ч.

Графическое изображение зависимости энтальпии и кажущейся средней теплоемкости от температуры приведено на рис. 2. Из рисунка видно, что ход кривых 1 и 2 различен. Так, для нефлюсованного концентрата до температуры 373 К наблюдается возрастание кажущейся средней теплоемкости, что связано с удалением гигроскопической влаги. В интервале температур от 373 до 573 К наблюдается падение теплоемкости от 1,08 до 0,52 кДж/(кг·К) в связи с тепловыделением, имеющим место в результате поверхностного окисления зерен магнетита. При температуре выше 773 К также наблюдается падение теплоемкости, связанное с окислением остаточного магнетита.

Для офлюсованного концентрата (кривая 2) наблюдается рост значений теплоемкости до температуры 573 К, связанный с удалением из образца не только гигроскопической, но и гидратной влаги. В интервале температур 573 – 873 К падение теплоемкости связано с окислительными процессами. Рост теплоемкости в интервале 873 – 1173 К связан с разложением карбонатов,

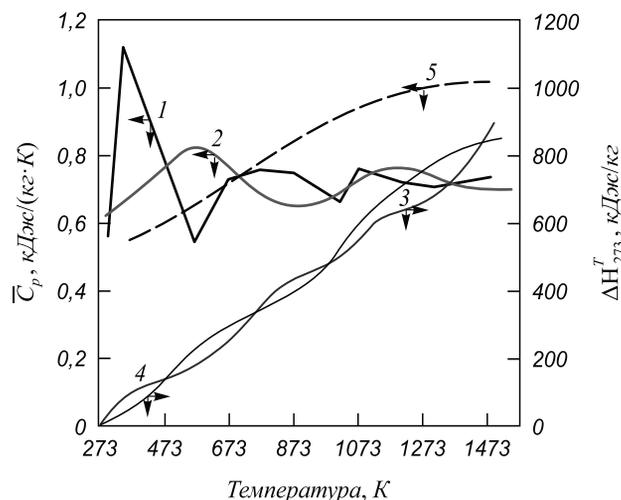


Рис. 2. Изменение энтальпии при нагревании и зависимость кажущейся теплоемкости от температуры для нефлюсованного (1, 3) и офлюсованного (2, 4) концентратов ССГОКа, а также для обожженных окатышей (5)

содержащихся в материале. Дальнейшее падение теплоемкости при нагреве выше 1173 К связано с процессами доокисления магнетита. Для сравнения на рис. 2 приведена также кривая изменения теплоемкости для обожженных окатышей, которая заметно отклоняется от кривой кажущейся средней теплоемкости для концентрата ССГОКа.

Определение кажущихся значений коэффициентов тепло- и температуропроводности офлюсованных железорудных окатышей, приготовленных из тонкоизмельченного концентрата ССГОКа (см. табл. 2), осуществляли по методу, предложенному в работе [7], который сводится к нагреву цилиндрического образца и измерению температуры его поверхности и осевой части. В результате решения уравнения теплопроводности при граничных условиях третьего рода была получена формула для расчета коэффициента температуропроводности, которая имеет вид:

$$a = \frac{\beta R^2}{4(T_{\Pi} - T_{Ц})} = \frac{R^2}{4} \frac{\beta}{T_{\Pi} - T_{Ц}}, \quad (11)$$

где a – коэффициент температуропроводности, м²/с; β – скорость изменения температуры среды, К/с; R – радиус цилиндра, м; T_{Π} и $T_{Ц}$ – температура поверхности и центра цилиндра, К.

Исследованию подвергался цилиндрический образец диаметром 35 мм и длиной 108 мм, спрессованный из офлюсованного концентрата при давлении 0,49 Па. Плотность материала при этом была близкой к плотности окатышей, а пористость образца, найденная по формуле

$$m = \left(1 - \frac{\rho_{об}}{\rho_{каж}} \right) 100, \quad (12)$$

составляла 40 %. При этом величина объемной плотности $\rho_{об} = 3182 \text{ кг/м}^3$, а истинная плотность ρ , найденная пикнометрически, составляла 5294 кг/м^3 .

Исследуемые образцы, помещенные в силитовую печь, нагревали вместе с печью с постоянной скоростью в атмосфере воздуха. Результаты опытов обрабатывали методом наименьших квадратов [8]. Температурная зависимость коэффициентов тепло- и температуропроводности представлена на рис. 3, а так же уравнением

$$a = 58,2 \cdot 10^{-9} + 40,4 \cdot 10^{-11}(T - 273) + 11,5 \cdot 10^{-13}(T - 273)^2 \quad (13)$$

для интервала температур от 273 до 873 К и

$$a = -38,3 \cdot 10^{-8} + 66 \cdot 10^{-10}(T - 273) - 25 \cdot 10^{-13}(T - 273)^2 \quad (14)$$

для интервала температур от 1173 до 1473 К.

Из рис. 3 видно, что кривая изменения коэффициента a находится в качественном соответствии с кривой изменения кажущейся теплоемкости (см. рис. 2) офлюсованных окатышей в зависимости от температуры. В интервале температур 373 – 873 К величина коэффициента a возрастает, достигая максимума при 873 К. Небольшое падение коэффициента температуропроводности в интервале 293 – 373 К связано с удалением влаги. При повышении температуры от 973 до 1173 К наблюдается падение коэффициента температуропроводности, обусловленное процессом разложения карбонатов. При температуре выше 1173 К наблюдается дальнейшее увеличение коэффициента температуропроводности, соответствующее процессу окисления оставшегося в объеме зерен магнетита.

Коэффициент теплопроводности λ , Вт/(м·К), определяли из выражения

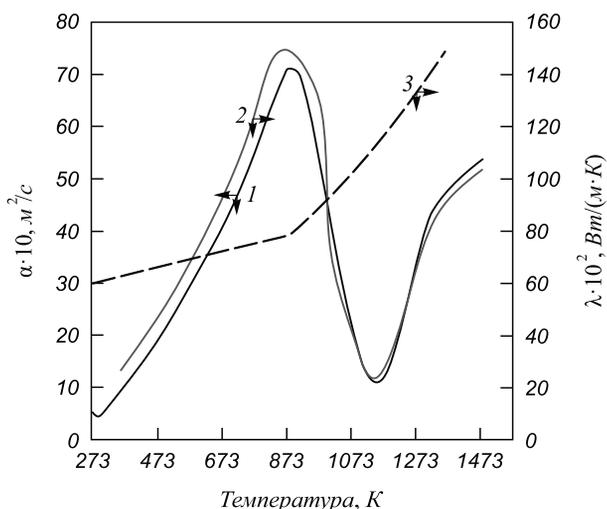


Рис. 3. Зависимость кажущихся значений коэффициентов тепло- и температуропроводности окатышей от температуры: 1 и 2 – по данным автора; 3 – для обожженных окатышей [9]

$$\lambda = \alpha c \rho_{об}, \quad (15)$$

где c – кажущаяся теплоемкость, кДж/(кг·К).

Результаты вычисления λ представлены на рис. 3. Сравнения кривые 2 и 3, видно заметное различие в значениях λ для обожженных и необожженных окатышей. Это отличие обусловлено процессами окисления магнетита и разложения карбоната кальция, сопровождающимися заметными тепловыми эффектами.

Выводы. С использованием существующих методов определены теплофизические свойства железорудных окатышей из концентратов ССГОКа. Получена зависимость средней физической теплоемкости офлюсованных окатышей от температуры и фазового состава, изменяющегося в результате протекания в окатышах при нагреве различных физико-химических процессов. С помощью метода количественного термического анализа изучено изменение энтальпии при нагревании тонкоизмельченного концентрата ССГОКа и найдена зависимость кажущейся средней теплоемкости от температуры. Определены коэффициенты температуропроводности офлюсованных окатышей с использованием выражения, полученного из решения дифференциального уравнения теплопроводности. По найденным значениям теплоемкости и коэффициентам температуропроводности рассчитаны коэффициенты теплопроводности.

Полученные данные по теплофизическим свойствам могут быть использованы при проектировании новых установок для обжига окатышей и при оптимизации конструктивных и режимных параметров работы существующих установок.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф. Термохимия. Ч. II – М.: Изд-во МГУ, 1966. – 434 с.
2. Веер Н.Р., Крайнер Н. // Techn. Mitt. Grupp. 1966. No 2. S. 25 – 47.
3. Братчиков С.Г. // Изв вуз. Черная металлургия. 1961. № 2. С. 5 – 9.
4. Рафалович И.М., Денисова И.А. Определение теплофизических свойств металлургических материалов. – М.: Металлургия, 1971. – 160 с.
5. Теплофизические свойства шлаковой пемзы НТМК / Л.Л. Осинских, Б.П. Юрьев, Н.В. Орининский и др. // Сб. тр. ин-та Урал НИИЧМ «Шлаки черной металлургии». – Свердловск: Урал НИИЧМ, 1975. Т. 22. С. 62 – 67.
6. Термические константы неорганических веществ / Э.В. Брицке, А.Ф. Капустинский, Б.К. Веселовский и др. – М., Л.: Изд-во АН СССР, 1949. – 1012 с.
7. Лыков А.В. // ЖТФ. 1935. Т. 5. Вып. 3. С. 467.
8. Линник Ю.В. Метод наименьших квадратов и основы математико-статистической теории обработки наблюдений. – М.: Физматгиз, 1962. – 349 с.
9. Братчиков С.Г. // Изв вуз. Черная металлургия. 1961. № 6. С. 157 – 163.