МЕТАЛЛЫ, №5 · 2023
с. 93—101 **DOI:** 10.31857/S0869573323050117, **EDN:** izklyx

УДК 666.76.017:536

РАЗРАБОТКА МЕТОДИК И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ УСТАНОВОК ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕПЛОЕМКОСТИ ЖЕЛЕЗОРУДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

©2023 г. **Б.П. Юрьев, В.А. Дудко**

Институт новых материалов и технологий УрФУ им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург
E-mail: yurev-b@mail.ru

Поступила в редакцию 19 января 2023 г.
После доработки 25 июля 2023 г. принята к публикации 30 августа 2023 г.

Рассмотрена одна из важнейших теплофизических характеристик окатышей — их теплоемкость, влияющая на технологический процесс производства железорудных окатышей на стадии их термической обработки в слое на ленте конвейерной машины. Так как физическая теплоемкость материалов определяется величиной энтальпии, для измерения последней использован метод смешения, который реализован на установке с адиабатическим калориметром. Объект исследования — качканарские окатыши разной основности. Средние значения энтальпии окатышей и их физической теплоемкости с учетом изменения фазового и химического состава материала представлены в виде интерполяционных уравнений. С использованием вновь созданной экспериментальной установки, позволяющей определять комплекс теплофизических характеристик, определены температурные зависимости кажущейся теплоемкости окатышей разной основности при разных скоростях нагрева. На экспериментальной установке с использованием метода количественного термического анализа выполнены оценки изменения энтальпии и зависимости кажущейся теплоемкости от температуры для неофлюсованного и офлюсованного концентратов Соколовско-Сарбайского ГОКа. Представленные методики определения энтальпии и теплоемкости железорудных окатышей и концентратов, а также созданные конструкции для реализации этих методик могут быть использованы для определения теплоемкостей разных материалов металлургического производства и для оптимизации режимных параметров их термической обработки.

Ключевые слова: теплофизические характеристики; энтальпия; физическая и кажущаяся теплоемкости; железорудные окатыши и концентраты; экспериментальные установки; обжиг; интерполяционные уравнения; основность; тепловые эффекты; скорость нагрева; температура; конвейерная машина; методики.

Для совершенствования способов переработки исходных шихтовых материалов в условиях повышенных температур в тепловых агрегатах требуются знания об их теплофизических характеристиках, а также об особенностях изменения последних в процессе тепловой обработки шихтовых материалов в широком диапазоне температур. При нагреве материалы претерпевают сложные физико-химические превращения, протекающие во времени с выделением или поглощением теплоты [1—3]. Развитие получают процессы окисления магнетита, восстановления оксидов, разложения карбонатов, образования новых химических соединений и др. Степень их завершенности зависит от температурных условий, состава материалов и теплоносителя. Учесть влияние этих факторов на распределение температур в обрабатываемом слое материалов, а следовательно, и на длительность тепловой обработки можно лишь при наличии надежных данных о теплофизических константах.

Так, например, в процессе окислительного обжига железорудных окатышей в условиях перекрестной схемы движения материалов и газов на ленте конвейерной обжиговой машины в разные моменты времени при изменяющихся температурных условиях внешнего источника требуется обеспечить подвод в слой определенного количества теплоты соответствующей интенсивности. Характер ее изменения влияет на величину энтальпии нагреваемых окатышей, а скорость изменения температуры слоя — на температуропроводность.

При обжиге железорудных материалов реализуется совокупность сложных термохимических процессов, протекающих в широком интервале температур. Причем потоки требуемой тепловой энергии для обеспечения нужной скорости процесса на разных стадиях обжига существенно различаются. Экзо- и эндотермические эффекты, возникающие при нагреве слоя материалов, сопровождаются непрерывным изменением таких характеристик данного процесса, как теплоемкость, плотность, температуро- и теплопроводность.

Эффективные теплофизические характеристики в значительной мере зависят от ряда факторов, определяющих режим термической обработки, в частности от окислительной способности окружающей среды, размера и формы кусков шихты, скорости движения газа-теплоносителя, скорости нагрева материалов и др. Из них одни способствуют, а другие, наоборот, препятствуют интенсификации теплообмена [1].

Успешное решение задач, связанных с отработкой оптимальных технологий обжига железорудных и других материалов металлургического производства, возможно лишь при условии, что известны важнейшие их теплофизические характеристики. В частности, без знания теплоемкости материалов практически невозможно определить тепловой баланс работающих тепловых установок. Поэтому цель данной работы состояла в разработке и создании установок для определения энтальпии материалов, а также в определении физической и кажущейся теплоемкостей железорудных окатышей, изготовленных из концентратов разных горно-обогатительных комбинатов.

В настоящее время для определения теплоемкости материалов применяются методы, основанные на принципах стационарного и нестационарного тепловых режимов [4, 5]. Классическими методами определения теплоемкости являются балансовые методы и методы адиабатического калориметра [1, 6, 7]. Методы адиабатического калориметра получили наиболее широкое распространение [8].

Результаты измерения теплоемкости служат основой для изучения фазовых переходов, критических и закритических явлений. В области фазовых переходов наблюдается аномальное возрастание теплоемкости. Поскольку теплоемкость вещества определяется очень точно, эти данные могут быть использованы как один из наиболее чувствительных методов обнаружения фазовых переходов. Исследование формы кривой теплоемкость—температура в области фазовых переходов в твердой фазе используют для классификации переходов и выяснения их природы, так как температурная зависимость теплоемкости в этой области для отдельных переходов существенно различается.

Так как теплоемкость — характеристика равновесного состояния вещества, все методы ее непосредственного экспериментального определения так или иначе должны основываться на принудительном переводе исследуемого образца из исходного равновесного теплового состояния с температурой T в близкое к нему равновесное состояние с температурой $T + dT$. Иногда удается несколько отойти от такой схемы опыта и проводить измерения в условиях незначительной тепловой неравномерности при наличии некоторых градиентов температурного поля внутри образца. Чаще всего необходимость отхода от классической схемы возникает при создании динамических методов комплексного экспериментального определения теплоемкости и теплопроводности исследуемого вещества. В данном случае измерения теплоемкости несколько усложняются, так как приходится регистрировать изменения средней объемной температуры образца [9].

Физическая теплоемкость материалов зависит от фазового состава и определяется величиной энтальпии при нагревании (или охлаждении) [10]:

$$c_p = dH/dT, \qquad (1)$$

где c_p — теплоемкость при постоянном давлении, кДж/(кг·К); dH — изменение энтальпии вещества, кДж/кг; dT — изменение температуры, К.

Если выразить истинную теплоемкость уравнением $c_p = a + bT - cT^{-2}$, то связь между истинной c_p и средней $\bar{c}_p$ теплоемкостями будет определяться выражением

$$\bar{c}_p = \frac{\int_{T_1}^{T_2} c_p dT}{T_2 - T_1} = \frac{\int_{T_1}^{T_2} (a + bT - cT^{-2}) dT}{T_2 - T_1} =$$

$$= \frac{a(T_2 - T_1) + \frac{1}{2}b(T_2^2 - T_1^2) - (\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1})}{T_2 - T_1} =$$

$$= a + \frac{1}{2}b(T_2 - T_1) - \frac{c}{T_2 - T_1}, \quad (2)$$

где T, T_1, T_2 — соответственно заданная температура нагрева образца и эталонов.

Если энтальпию вещества выразить через среднюю теплоемкость

$$dH = \int_{T_1}^{T_2} c_p dT = \bar{c}_p(T_2 - T_1), \quad (3)$$

то получим следующее выражение:

$$dH = [a + \frac{1}{2}b(T_2 + T_1) - \frac{c}{T_2 T_1}](T_2 - T_1) =$$

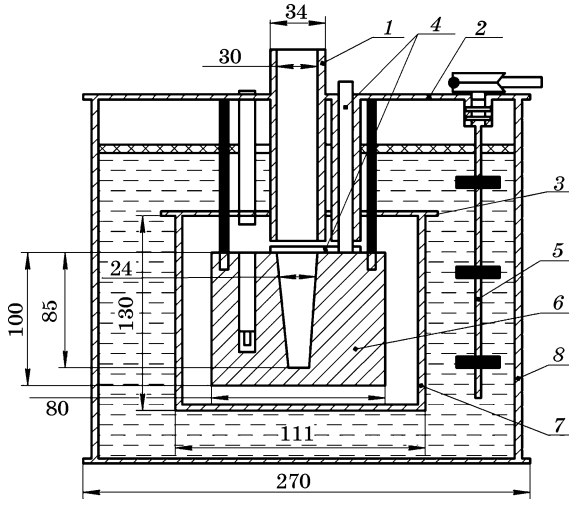
$$= a(T_2 - T_1) + \frac{1}{2}b(T_2^2 + T_1^2) - \frac{c(T_2 - T_1)}{T_2 T_1}. \quad (4)$$

Материалы и методика эксперимента. Химический состав исследуемых окатышей разной основности приведен в табл. 1. Исследовались образцы железорудных окатышей массой 4—5 г основностью от 0,3 до 2,2. Для изучения энтальпии материалов в работе использован метод смешения, дающий при высоких температурах вполне удовлетворительные результаты. Метод был реализован на установке с адиабатическим калориметром системы Скуратова (фиг. 1). Образцы из исследуемых материалов помещали в алундовые ампулы и подвешивали на тонкой нихромовой проволоке к специальному устройству в вертикальной трубчатой печи сопротивления (фиг. 2). Температуру

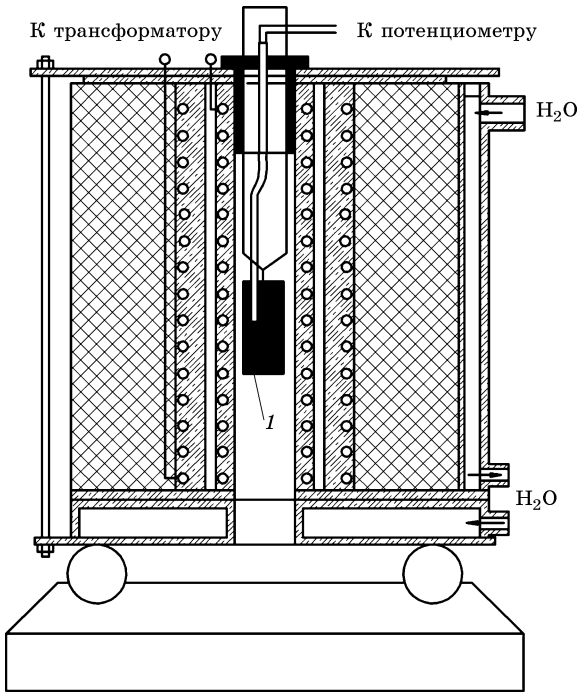
Таблица 1

Химический состав, %, исследованных качканарских окатышей разной основности

CaO/SiO_2	Fe	FeO	CaO	SiO_2	Al_2O_3	MgO	TiO_2	V_2O_5	S	П.п.п.
0,30	59,56	25,93	1,18	4,08	2,38	2,40	2,40	0,56	0,03	1,48
1,00	56,49	24,44	3,86	4,04	2,42	2,59	2,26	0,54	0,02	3,34
1,30	55,30	24,20	4,93	3,81	2,26	2,54	2,22	0,52	0,02	4,20
1,50	53,84	23,56	5,87	3,89	2,70	2,58	2,15	0,52	0,02	4,87
2,20	53,45	22,77	9,68	4,40	2,26	2,37	2,14	0,52	0,02	7,59



Фиг. 1. Схема адиабатического калориметра: *1* — направляющая трубка; *2* — крышка оболочки; *3* — крышка стакана; *4* — задвижка с рукояткой; *5* — мешалка; *6* — медный блок; *7* — стакан; *8* — корпус оболочки



Фиг. 2. Схема каскадной печи: *1* — образец

образца измеряли платинородий-платиновой термопарой. По достижении заданной температуры образец выдерживали в печи для выравнивания температур, после чего печь надвигалась на калориметр до совмещения вертикальных осей. Величина выдержки выбиралась в зависимости от массы образца и температуры нагрева. Включался ток в электрической цепи подвески, нихромовая проволочка перегорала и образец падал в приемное гнездо калориметра.

Тепловое значение калориметра (W) находили с помощью эталонов (серебро, платина). Его величина W = 2260,98 Дж/К. Тогда изменение энтальпии, кДж/кг, при нагревании можно определять по формуле:

$$\Delta H_{T_к}^{T_п} = W(\Delta T - \Delta T_{амп} g_{амп})/g_м, \qquad (5)$$

где $\Delta H_{T_к}^{T_п}$ — изменение энтальпии при нагревании образца от температуры калориметра до температуры печи, Дж/кг; ΔT — изменение температуры оболочки калориметра за время опыта, К; $\Delta T_{амп}$ — изменение температуры 1 г ампулы, К/г; $g_{амп}$ — масса ампулы, кг; $g_м$ — масса исследуемого образца материала, кг.

Среднюю физическую теплоемкость титаномагнетитовых качканарских окатышей изучали методом смешения на установке с адиабатическим калориметром системы Скуратова. Образцы помещали в ампулу из жаростойкого металлического сплава, в крышке которой были выполнены отверстия для доступа кислорода к поверхности гранул. Поэтому при нагреве образцов в материале происходили превращения, связанные с окислением магнетита, разложением карбоната кальция и образованием новых химических соединений (ферритов, силикатов кальция и др.).

Найденные из опыта значения энтальпии при нагревании (ΔH_{273}^T, кДж/кг) и средней физической теплоемкости ($\bar{c}_p$, кДж/(кг·К)) для исследованных образцов в интервале температур от 273 до 1473 К с учетом изменения их фазового и химического состава были представлены в виде интерполяционных уравнений:

основность окатышей 0,3

$$\Delta H_{273}^T = 0{,}34(T - 273) + 8{,}4\cdot10^{-4}(T - 273)^2 - 264\cdot10^{-9}(T - 273)^3,$$

$$\bar{c}_p = 0{,}34 + 8{,}4\cdot10^{-4}(T - 273) - 264\cdot10^{-9}(T - 273)^2;$$

основность окатышей 1,0

$$\Delta H_{273}^T = 0{,}46(T - 273) + 4{,}85\cdot10^{-4}(T - 273)^2 - 45{,}5\cdot10^{-9}(T - 273)^3,$$

$$\bar{c}_p = 0{,}46 + 4{,}85\cdot10^{-4}(T - 273) - 45{,}5\cdot10^{-9}(T - 273)^2;$$

основность окатышей 1,3

$$\Delta H_{273}^T = 0{,}52(T - 273) + 3{,}1\cdot10^{-4}(T - 273)^2 - 25{,}5\cdot10^{-9}(T - 273)^3,$$

$$\bar{c}_p = 0{,}52 + 3{,}1\cdot10^{-4}(T - 273) - 25{,}5\cdot10^{-9}(T - 273)^2;$$

основность окатышей 1,5

$$\Delta H_{273}^T = 0{,}575(T - 273) + 3{,}6\cdot10^{-4}(T - 273)^2 - 17\cdot10^{-9}(T - 273)^3,$$

$$\bar{c}_p = 0{,}575 + 3{,}6\cdot10^{-4}(T - 273) - 17\cdot10^{-9}(T - 273)^2;$$

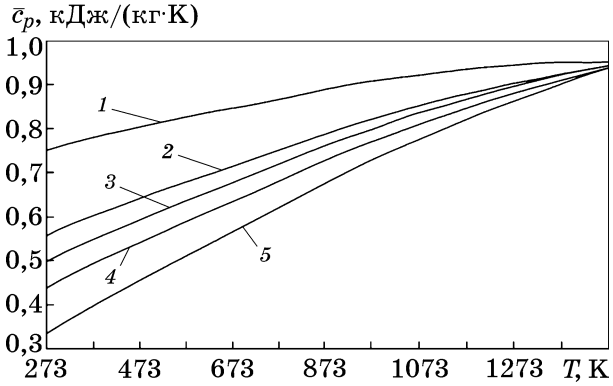
основность окатышей 2,2

$$\Delta H_{273}^T = 0{,}75(T - 273) + 2{,}5\cdot10^{-4}(T - 273)^2 - 49{,}4\cdot10^{-9}(T - 273)^3,$$

$$\bar{c}_p = 0{,}75 + 2{,}5\cdot10^{-4}(T - 273) - 49{,}4\cdot10^{-9}(T - 273)^2.$$

Для удобства использования полученных данных на фиг. 3 значения $\bar{c}_p$ представлены в графическом виде. Видно, что при умеренных температурах окатыши с большей степенью офлюсования имеют и более высокие значения теплоемкости. При высоких температурах это различие уменьшается, что связано с завершением процессов окисления и декарбонизации.

Для учета тепловых эффектов химических реакций в работе применен метод кажущейся теплоемкости [11]. Принципиальное различие между физической ($\bar{c}_ф$) и кажущейся ($\bar{c}_к$) теплоемкостями состоит в том, что первая из них является идеальной характеристикой вещества и не должна зави-



Фиг. 3. Зависимость средней физической теплоемкости $\bar{c}_p$ качканарских окатышей от температуры и их основности CaO/SiO_2: *1* — 2,2; *2* — 1,5; *3* — 1,3; *4* — 1,0; *5* — 0,3

сеть от условий эксперимента, тогда как кажущаяся теплоемкость — характеристика реальная, зависимая от условий эксперимента (скорость и полнота фазовых превращений, скорость и полнота соответствующего выделения (поглощения) теплоты, а следовательно, и определенная величина теплоемкости) [12—14].

В работе [15] приведено уравнение для определения истинной кажущейся теплоемкости применительно к железорудным окатышам, изготовленным из концентратов разных месторождений. Если учесть тепловые эффекты реакций, протекающих в окатышах при нагреве, и определить изменение теплоемкости для каждого физико-химического превращения в окатышах, то предложенное в работе [15] уравнение можно привести к следующему виду:

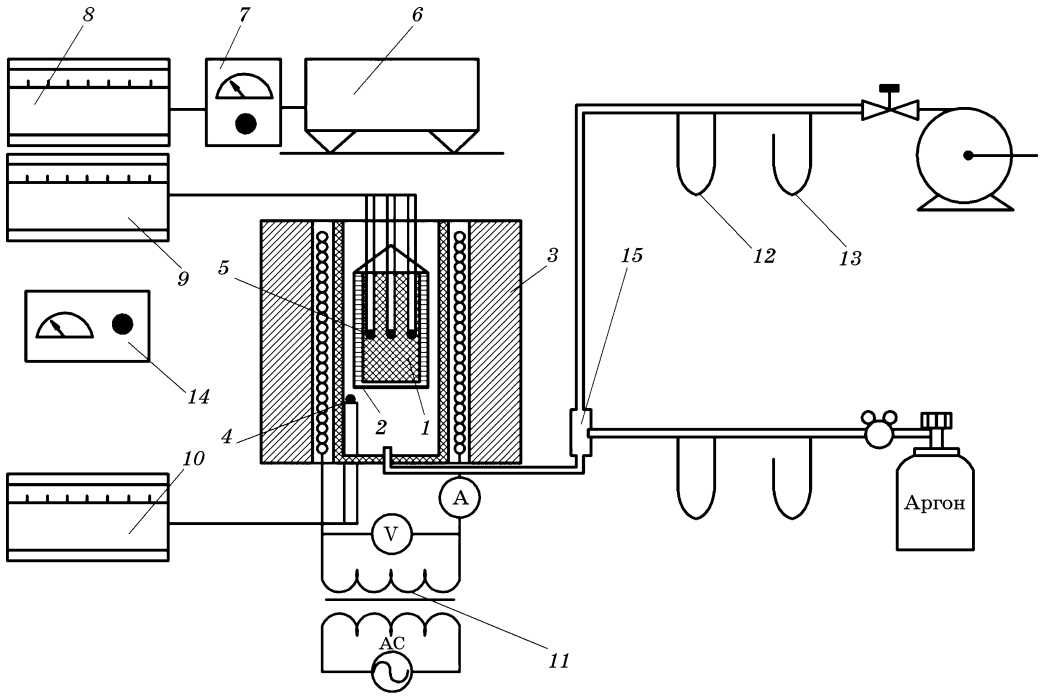
$$\bar{c}_{\text{к}} = \bar{c}_{\text{ф}} + 0,04 q_{\text{и}} \frac{dW}{dT} + 4,19 q_{\text{г}} \frac{dm}{dT} + $$

$$+ 32,00\,\text{CaO}^{\text{н}} \frac{d\gamma}{dT} - 16,12\,\text{FeO}^{\text{н}} \frac{d\psi}{dT} +$$

$$+ 5,11 \frac{d\,\text{FeO}^{\text{д}}}{dT}, \qquad (6)$$

где $q_{\text{и}}$, $q_{\text{г}}$ — соответственно удельные расходы теплоты на испарение гигроскопической влаги и удаление гидратной влаги, кДж/кг; W — содержание влаги в окатышах, %; m — масса гидратной влаги, кг/кг окатышей; $\text{CaO}^{\text{н}}$ — начальное содержание CaO в известняке, %; γ — степень декарбонизации окатышей, доли ед.; $\text{FeO}^{\text{н}}$ — начальное содержание FeO в окатышах, %; ψ — степень окисления окатышей, доли ед.; $\text{FeO}^{\text{д}}$ — содержание FeO в окатышах после диссоциации гематита, %.

Исследования проводили на установке (фиг. 4), позволяющей определять значения кажущейся теплоемкости, плотности, коэффициента температупроводности при нагревании образца. Нагрев материала до температуры 1523 K со скоростью свыше 50 °C/мин проводили в малоинерционной электрической печи. Нагрев до температуры 1673 K со скоростью 100 °C/мин и выше осуществляли в электрической силитовой печи. Взвешивающее устройство позволяло регистрировать изменение массы материала с точностью до ±0,0005 г. Обжиг образцов осуществляли как в потоке воздуха, так и в потоке инертного газа.



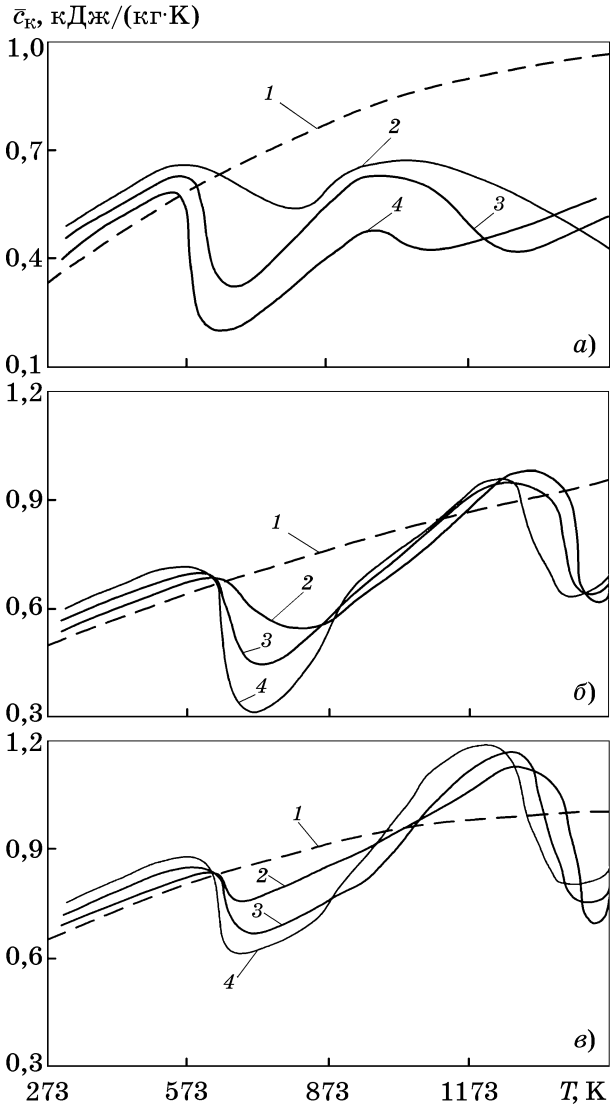
Фиг. 4. Схема установки для определения комплекса теплофизических характеристик: *1* — образец; *2* — платиновая корзина; *3* — электрическая печь; *4*, *5* — термопары; *6* — аналитические весы с дифференциально-трансформаторным электрическим выходом; *7* — усилитель; *8* — вторичный регистрирующий прибор; *9*, *10* — потенциометры ЭПП-09; *11* — трансформатор; *12* — реометр; *13* — манометр; *14* — датчик нормированного напряжения; 15 — смеситель

Для разделения процессов окисления и декарбонизации опыты проводили с двумя образцами одной основности, один из которых обжигали в воздушной атмосфере, другой — в среде аргона. Степень офлюсования исходных образцов (CaO/SiO_2), т.е. их основность составляла 0,3; 1,3; 2,2. (см. табл. 1).

Образцы для опытов получали из шихты (смесь концентрата и известняка), помещенной в матрицу и уплотненной на прессе с нагрузкой 49,05 МПа. Такая нагрузка обеспечивала плотность, соответствующую плотности сырых окатышей (отношение массы образца или окатыша к его объему были одного порядка $\rho_{обр} \approx \rho_{ок}$). Размеры образцов (диаметр 14, высота 45 мм) выбирались из расчета соответствия диаметру окатышей и заданному перепаду температуры при обжиге. Скорость нагрева для окатышей каждой основности составляла 25; 50 и 100 °С/мин. Средний диаметр окатышей равнялся 12 мм. Окатыши, подвешенные в платиновой корзине к весам, помещали в печь и нагревали с заданной скоростью.

Результаты исследования и их обсуждение. При скоростях нагрева 25 и 50 °С/мин удаление влаги из окатышей происходило вплоть до температуры 573 К, а при скорости нагрева 100 °С/мин — до температуры 623 К. Окисление окатышей начиналось с температуры 573 К и с увеличением скорости нагрева заканчивалось при температурах 1423, 1473 и 1573 К. Разложение известняка начиналось при температуре 873 К и с увеличением скорости нагрева для окатышей основностью 0,3 продолжалось соответственно до температур 1173, 1223 и 1273 К, а для окатышей основностью 1,3 и 2,2 — соответственно до температур 1273, 1323 и 1373 К.

Полученные результаты расчетов по определению кажущейся теплоемкости окатышей приведены на фиг. 5, *а—в*. Видно, что вначале (до температуры 523 К) средняя кажущаяся теплоемкость окатышей возрастает, что связано с удалением влаги. Далее, в интервале температур от 523 до 673 К значения кажущейся теплоемкости снижаются вследствие тепловыделения, вызванного поверхностным окислением зерен магнетита [3]. Последующее увеличение теплоемкости в интервале температур 673—873 К обусловлено затратами теплоты на удаление гидратной влаги. Если для окатышей основностью 1,3 и 2,2 значительное возрастание теплоемкости в интервале температур 873—1223 К связано с диссоциацией известняка, то для окатышей основностью 0,3 характерно снижение теплоемкости, связанное с тепловыделением при окислении. Окислительные процессы, интенсивно проходящие после разложения известняка в окатышах основностью 1,3 и 2,2, резко снижают теплоемкость материала в интервале температур 1223—1423 К. В дальнейшем, по мере завершения окислительного процесса и увеличения диффузионного сопротивления кислороду вследствие спекания образцов, кажущаяся теплоемкость их начинает расти, приближаясь по значению к физической ($\bar{c}_ф$).



Фиг. 5. Температурные зависимости физической (*1* — $\bar{c}_ф = f(T)$) и кажущейся (*2—4* — $\bar{c}_к = f(T)$) теплоемкостей окатышей разной основности (*а* — 0,3; *б* — 1,3; *в* — 2,2) при скорости нагрева, К/мин: *2* — 373; *3* — 323; *4* — 298

Таблица 2

Химический состав, %, исследованных образцов, взятых для определения кажущейся теплоемкости концентрата ССГОКа в неофлюсованном (числитель) и офлюсованном (знаменатель) состоянии

Fe_2O_3	FeO	CaO	SiO_2	Al_2O_3	MgO	S	П.п.п.
64,94 / 59,40	28,90 / 25,80	0,73 / 4,03	3,08 / 3,27	0,55 / 0,98	0,61 / 2,42	0,39 / 0,30	0,80 / 3,80

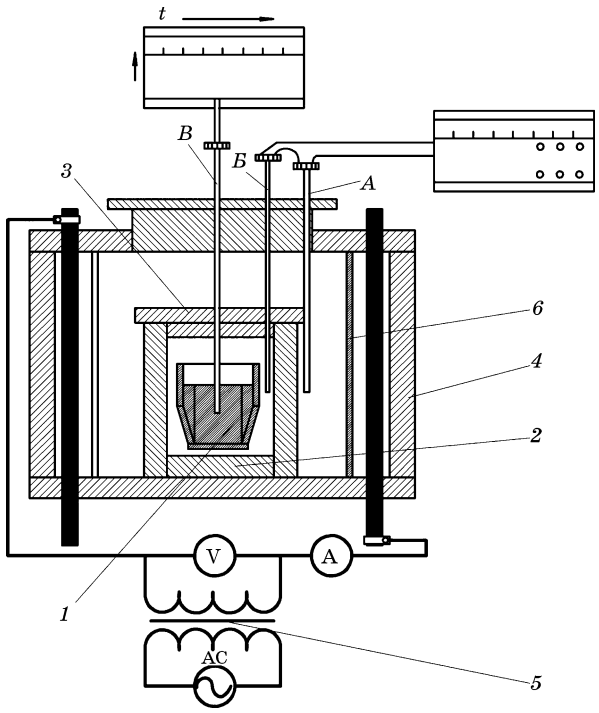
Влияние скорости нагрева проявляется в смещении процессов удаления влаги, окисления и декарбонизации в область более высоких температур. Вследствие этого на графиках кривые кажущихся теплоемкостей с увеличением скорости нагрева образцов смещаются вправо.

С увеличением скорости нагрева в области низкотемпературного окисления и декарбонизации кажущаяся теплоемкость окатышей несколько возрастает, а в области высокотемпературного окисления (1323—1523 K) — падает. Это связано с уменьшением длительности обжига окатышей с повышением скорости нагрева. С понижением скорости нагрева процессы окисления в низкотемпературной области 573—873 K проходят глубже, чем при более высокой скорости нагрева, когда процесс окисления не успевает охватить внутренние слои окатыша. В интервале температур 1073—1323 K, в котором происходит разложение известняка, при более высокой скорости нагрева наряду с интенсификацией процесса декарбонизации отмечается сдвиг в область высоких температур. В этой же области при более высокой скорости нагрева не успевает развиться процесс спекания, интенсивнее идет окисление. При более низкой скорости нагрева в этих же температурных условиях большая часть магнетита становится окисленной и интенсивнее идет процесс спекания образовавшегося гематита. Все это нашло отражение в ходе кривых кажущейся теплоемкости при разных скоростях нагрева.

С увеличением основности кажущаяся теплоемкость возрастает, что вызвано более высоким содержанием известняка и гидратов и меньшим содержанием магнетита. В соответствии с этим возрастают затраты теплоты на нагрев металла.

Определение изменения энтальпии и теплоемкости офлюсованных окатышей из концентратов Соколовско-Сарбайского ГОКа (ССГОКа) выполнено для разных как температурных условий, так и фазового состава. Это связано с тем, что вопросам определения теплоемкости железорудных окатышей долгое время не уделялось достаточного внимания. Так, в работе [16] теплоемкость обожженных окатышей определялась без учета изменения фазового состава, происходящего в процессе окислительного обжига. В работе [17] теплоемкость окатышей найдена лишь для интервала низких температур (298—773 K), когда фазовый состав исходного материала не претерпевал значительных изменений.

Изменение энтальпии при нагревании образцов концентрата, химический состав которых соответствует табл. 2, изучали методом количественного термического анализа [18] в интервале температур 293—1473 K. Экспериментальная установка приведена на фиг. 6. Согласно методу к эталону или к исследуемому образцу, находящемуся в тигле,



Фиг. 6. Экспериментальная установка для количественного термического анализа: *1* — алундовый тигель; *2* — защитный стакан; *3* — крышка; *4* — электрическая силитовая печь; *5* — автотрансформатор; *6* — экран; *А*, *Б*, *В* — термопары

подводится постоянное в единицу времени количество теплоты и термопарой *В* измеряется температура в центре тигля, а термопарами *А* и *Б* — перепад температур в стенке защитного стакана. Показания первой термопары отражают характер нагрева образца в зависимости от протекающих в материале химических реакций. При этом чем более эндотермичен процесс, тем при прочих равных условиях медленнее повышается температура исследуемого образца. Разность показаний термопар *А* и *Б*, поддерживаемая примерно постоянной, характеризует величину теплового потока, поступающего к образцу через стенки стакана и идущего на нагрев образца и тигля.

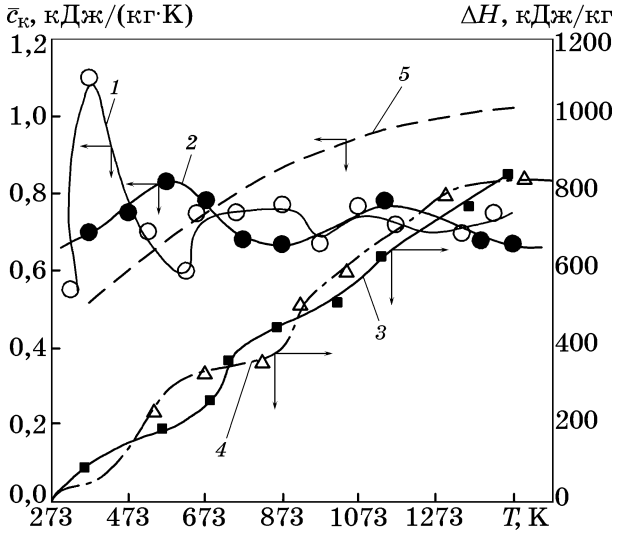
Изменение энтальпии ΔH вещества при нагревании, определяемое по формуле из работы [19], составит:

$$\Delta H = \frac{\Delta H_2 G_2 - \Delta H_1 G_1}{G} \frac{\Delta T\tau - \Delta T_1\tau_1}{\Delta T_2\tau_2 - \Delta T_1\tau_1} + \\ + \frac{\Delta H_1 G_1}{G}, \qquad (7)$$

где ΔH — алгебраическая сумма тепловых эффектов экзо- и эндотермических реакций, протекающих в исследуемом материале, а также теплота, сообщенная образцу при его нагревании в интервале от 293 К до T К (изменение энтальпии при нагревании); ΔH_1, ΔH_2 — изменение энтальпии при нагревании эталонов до заданной температуры; G, G_1, G_2 — соответственно массы исследуемого материала (средней и текущей) и эталонов; ΔT, ΔT_1, ΔT_2 — средние за опыты разности температур между внешней и внутренней поверхностями защитного стакана при нагревании исследуемого материала и эталонов; 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.

Для определения истинной кажущейся теплоемкости применительно к железорудным окатышам, изготовленным из концентратов разных месторождений, использовано уравнение (6).

Температурные зависимости кажущейся теплоемкости и энтальпии неофлюсованного и офлюсованного концентратов ССГОКа приведены на фиг. 7. Отчетливо видна разница хода кривых *1* и *2*. Так, для неофлюсованного концентрата до температуры 373 К наблюдается резкое возрастание кажущейся теплоемкости, что связано с удалением гигроскопической влаги. В интервале температур 373—573 К значения теплоемкости снижаются от 1,08 до 0,52 кДж/(кг·К), что вызвано тепловыделениями в результате поверхностного окисления зерен магнетита. При температуре выше 773 К отмечаемое снижение значений теплоемкости связано с окислением остаточного магнетита.



Фиг. 7. Температурные зависимости кажущейся теплоемкости (*1*, *2*) и изменения энтальпии при нагревании (*3*, *4*) неофлюсованного (*1*, *3*) и офлюсованного (*2*, *4*) концентратов ССГОКа, а также обожженных окатышей (*5*)

Для офлюсованного концентрата (кривая *2*) значения теплоемкости возрастают при нагреве до температуры 573 К, что связано с удалением из образца не только гигроскопической, но и гидратной влаги. В интервале температур 573—873 К снижение значений теплоемкости объясняется окислительными процессами в материале. Рост теплоемкости в интервале температур 873—1173 К обусловлен разложением карбонатов, содержащихся в материале, а дальнейшее ее снижение при нагреве выше 1173 К связано с развитием процесса окисления магнетита. Полученные данные находятся в качественном соответствии с результатами дифференциального термического анализа, выполненного с помощью дериватографа [1].

Таким образом, в условиях, соответствующих окислительному обжигу, экспериментально найдены значения изменения энтальпии и средней кажущейся теплоемкости нео-

флюсованного и офлюсованного концентратов ССГОКа в интервале температур от 293 до 1473 К.

Выводы. 1. Рассмотрены методики и экспериментальные установки для определения теплоемкости качканарских окатышей разной основности, а также образцов из неофлюсованного и офлюсованного концентратов Соколовско-Сарбайского ГОКа.

2. Полученные результаты могут быть использованы при определении теплофизических характеристик железорудных материалов в процессе их термической обработки в тепловых агрегатах, а также для оптимизации режимных параметров процессов, протекающих при разных температурах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Юрьев, Б.П.* Определение теплофизических свойств материалов металлургического производства / Б.П. Юрьев, В.А. Гольцев, В.И. Матюхин, О.В. Матюхин, О.Ю. Шешуков. — Екатеринбург : Изд. ООО «УИПЦ», 2014. 180 с.
2. *Yur'ev, B.P.* Oxidation of iron-ore pellets / B.P. Yur'ev, N.A. Spirin // Steel in Translation. 2011. V.41. P.400—403.
3. *Абзалов, В.М.* Физико-химические и теплотехнические основы производства железорудных окатышей / В.М. Абзалов, В.А. Горбачев, С.Н. Евстюгин [и др.] — Екатеринбург : Изд. МИЦ, 2015. 335 с.
4. *Ковтюх, В.Н.* О нестационарных методах определения теплофизических характеристик твердых тел / В.Н. Ковтюх, Л.А. Коздоба, К.Н. Любарская // ИФЖ. 1984. Т.46. №5. С.769— 773.
5. *Скуратов, С.М.* Термохимия : в 2 ч. Часть вторая / С.М. Скуратов, В.П. Колесов, А.Ф. Воробьев. — М. : Изд. МГУ, 1966. 434 с.
6. *Чудновский, А.Ф.* Теплофизические характеристики дисперсных материалов / А.Ф. Чудновский. — М. : Физматгиз, 1962. 456 с.
7. *Арсентьев, П.П.* Физико-химические методы исследования металлургических процессов / П.П. Арсентьев, В.В. Яковлев, М.Г. Крашенников [и др.]. — М. : Металлургия, 1988. 511 с.
8. *Кубашевский, О.* Металлургическая термохимия / О. Кубашевский, С.Б. Олкокк. — М. : Металлургия, 1982. 392 с.
9. *Платунов, Е.С.* Теплофизические измерения и приборы / Е.С. Платунов, С.Е. Буравой, В.В. Курепин, Г.С. Петров. — Л. : Машиностроение, ЛО, 1986. 256 с.
10. *Юрьев, Б.П.* Определение теплоемкости металлургического сырья по результатам измерения энтальпии / Б.П. Юрьев // Изв. вузов. Чер. металлургия. 1998. №12. С.63—67.
11. *Китаев, Б.И.* Теплообмен в доменной печи / Б.И. Китаев, Ю.Г. Ярошенко, Б.Л. Лазарев. — М. : Металлургия, 1966. 355 с.
12. *Юрьев, Б.П.* Определение физической теплоемкости материалов металлургического производства методом аддитивности / Б.П. Юрьев, О.Ю. Шешуков, В.А. Дудко // Чер. металлургия. Бюл. НТиЭИ. 2019. Т.75. №7. С.810—817.
13. *Юрьев, Б.П.* Разработка методики определения теплоемкости материалов металлургического производства / Б.П. Юрьев, В.А. Дудко // Сталь. 2019. №8. С.9—13.
14. *Юрьев, Б.П.* Основы теории процессов при обжиге железорудных окатышей / Б.П. Юрьев, Л.Б. Брук, Н.А. Спирин [и др.] — Нижний Тагил : Изд. НТИ (филиал) УрФУ, 2018. 310 с.
15. *Абзалов, В.А.* Исследование теплофизических свойств окатышей из концентратов различных месторождений. Сообщение 2 / В.А. Абзалов, Л.П. Буткарев, Г.М. Майзель [и др.] // Изв. вузов. Чер. металлургия. 1978. №10. С.50—53.
16. *Братчиков, С.Г.* Теплоемкость окатышей и концентратов / С.Г. Братчиков // Изв. вузов. Чер. металлургия. 1961. №2. С.5—9.
17. *Beer, H.P.* Untersuchungen des Wärmeiibergangs an Hochofeneinsatstoffen / H.P. Beer, H. Krainer // Techn. Mitt. Krupp, 1966. №2. S.25—47.
18. *Рафалович, И.М.* Определение теплофизических свойств материалов цветной металлургии / И.М. Рафалович. — М. : Металлургиздат, 1957. 111 с.
19. *Рафалович, И.М.* Определение теплофизических свойств металлургических материалов / И.М. Рафалович, И.А. Денисова. — М. : Металлургия, 1971. 160 с.