

УДК 665.6

АЛГОРИТМ ОБРАБОТКИ ДАННЫХ ПО ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИМ СВОЙСТВАМ ФОСФОРИТОВ МЕТОДОМ РЕШЕНИЯ ОБРАТНОЙ КОЭФФИЦИЕНТНОЙ ЗАДАЧИ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ

© 2023 г. Академик РАН В. П. Мешалкин^a, В. И. Бобков^{b, *},
М. И. Длин^b, В. А. Орехов^b, Т. Б. Чистякова^c

^aРоссийский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

^bНациональный исследовательский университет “МЭИ”, г. Смоленск, Россия

^cСанкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: vovabobkoff@mail.ru

Поступила в редакцию 07.11.2022 г.

После доработки 17.11.2022 г.

Принята к публикации 17.11.2022 г.

В данной работе предлагается алгоритм обработки экспериментальных данных по определению теплофизических свойств фосфоритов – теплоемкости и теплопроводности, использующий метод решения обратной коэффициентной задачи теплопроводности, которая сводится к программируемому нагреву, осложненному протеканием термически активируемых эндотермических реакций диссоциации карбонатов и управлению внутренним тепловым состоянием системы с распределенными параметрами. Рассматривается задача математического и компьютерного моделирования системы по обработке экспериментальных данных и обобщения основных зависимостей теплофизических свойств в диапазоне температур функционирования теплотехнологического оборудования термической обработки рудного сырья и практического химического состава фосфоритов методом решения обратной коэффициентной задачи теплопроводности. Параметрами управления являются теплопроводность и теплоемкость – коэффициенты в уравнении теплопроводности для пластины. Критерием оптимальности – принимается наименьшее отклонение полученного в вычислительном эксперименте по модели температурного распределения по толщине пластины от заданного. При решении задачи оптимизации используется метод скользящего допуска с оптимизацией способом деформируемого многогранника. В статье приводятся результаты, полученные в вычислительных экспериментах с использованием фосфатных сырьевых материалов. Представленные численные результаты хорошо согласуются с результатами натуральных экспериментов, что подтверждает адекватность разработанной нами математической и компьютерной моделей, а также предлагаемого алгоритма решения обратной коэффициентной задачи теплопроводности.

DOI: 10.31857/S0040357123010104, EDN: BOTJXR

ВВЕДЕНИЕ

Теплофизические свойства (ТФС) фосфоритов, фосфоросодержащего сырья, полупродуктов, изучены далеко недостаточно [1, 2]. Существенные различия в минералогическом и химическом составе фосфоросодержащих руд требуют проведения огромного количества натуральных экспериментов, для нахождения основных закономерностей при описании теплофизических свойств при нагреве [3, 4]. Комплексное исследование ТФС увеличивается из-за физико-химических превращений, которые происходят при воздействии на сырье высоких температур в химико-энерготехнологических процессах сушки, обжига, спекания [5, 6]. Решение этих задач требует комплекс-

ного подхода к экспериментам по измерению свойств, учитывающего влияние всех факторов на ТФС, а также принятие во внимание комбинированной структуры фосфоритов [7, 8]. Имеющиеся экспериментальные данные по кинетике декарбонизации фосфоритов получены без учета структурных особенностей данного типа веществ [9]. Данные по ТФС фосфоритов получены лишь для многослойных засыпок без учета процессов диссоциации карбонатов, что имеет место в процессах обжига [10, 11]. Существующие методы измерения не учитывают особенностей, характерных для такого типа материалов, как фосфориты. Кинетика разложения карбонатов изучалась в режимах, близких к практическим скоростям нагрева

для обжиговых машин, т.е. вдали от равновесия [12]. Для изучения кинетики использовалась автоматизированная термовесовая установка [13]. Подробное описание методики эксперимента и анализ результатов приведен в [14]. В этой работе определялась температура отнесения при обработке эксперимента по измерению кинетических параметров в условиях неизотермичности образца, приведены результаты замеров убыли веса фосфоритов при скоростях нагрева, совпадающих со скоростями нагрева кусков на обжиговых машинах. Использована методика измерения ТФС с учетом химического реагирования отдельных составляющих материала в виде минеральных вкраплений в основную массу минерала [15]. Ограничения, которые необходимо принимать во внимание, сводятся к использованию образцов по размерам больше определенного минимального размера, позволяющего включить влияние реагирующих образований в образце и учесть структурную методику нагрева пробы для фиксации дериватограммы, а также комплексности подхода для одновременного измерения кинетических и теплофизических характеристик [16].

Методика эксперимента по определению ТФС в режиме монотонного нагрева базируется на сравнительном методе, использующим систему образцов материалов, из которых один имеет известные теплофизические свойства [17]. Теоретической основой сравнительных методов комплексного определения ТФС в первом приближении являются решения уравнений теплопроводности для системы тел простейшей геометрической формы [18]. Нами использовалась симметричная система пластин. В эксперименте измерялись температуры на поверхности системы образцов, перепады температур в измеряемом образце, располагающимся снаружи и в эталонном образце, который находился внутри. Из решения уравнения теплопроводности для многослойной пластины с симметричным нагревом и пренебрежением краевыми эффектами получаются зависимости для расчета теплопроводности [19]. Причем эти соотношения справедливы лишь для небольших разностей температуры в образцах. Поскольку малые перепады температур при скоростях нагрева, характерных для реальных условий, возможно реализовать лишь для тонких образцов, что исключает учет структуры реагирующих вкраплений, требуется подход, позволяющий преодолеть эти противоречия [19]. Поэтому решением проблемы представляется использование идентификации коэффициентов уравнения теплопроводности на основе решения обратной задачи теплопроводности. В качестве эталона использовался плавленный кварц, теплофизические свойства которого с достаточной степенью точности известны в широком диапазоне температур [20]. Достаточно до-

стоверные данные по ТФС фосфатного сырья в диапазоне температур, имеющим практическое значение, получены с применением методов монотонного нагрева и метода решения инверсной задачи теплопроводности, основанного на совместном решении уравнений теплопереноса и кинетики химических превращений с учетом наиболее существенных сопутствующих им явлений [21].

Обработка результатов эксперимента проводилась на основе решения обратной коэффициентной задачи теплопроводности [22]. Результаты исследований ТФС широкого спектра фосфоритов позволили создать базу данных по свойствам в широком диапазоне температур и объемных долей компонентов. Для выявления основных закономерностей, которым подчиняется поведение фосфатного сырья необходимо иметь достаточный объем информации для диапазона изменения температуры, химического и минералогического состава по теплопроводности, теплоемкости, термическому расширению, электропроводности, химической кинетике [23]. Поскольку результаты экспериментальных исследований ТФС фосфоритов и кинетики декарбонизации составили основу других исследований, здесь рассматриваются лишь задачи математического и компьютерного моделирования при обработке эксперимента и обобщения основных зависимостей ТФС для практического диапазона температур и химического состава [24].

Рассматривается обратная задача теплопроводности для плоской пластины, когда по известному измеренному температурному полю определяются коэффициенты уравнения ρC_p , λ .

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

$$\begin{cases} \rho C_p \frac{\partial T}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) - C_1^0 Q_1 \frac{\partial \alpha_1}{\partial \tau} - C_2^0 Q_2 \frac{\partial \alpha_2}{\partial \tau}; \\ \frac{\partial \alpha_1}{\partial \tau} = k_{01} \exp \left(-\frac{E_1}{RT} \right) f_1(\alpha_1); \\ \frac{\partial \alpha_2}{\partial \tau} = k_{02} \exp \left(-\frac{E_2}{RT} \right) f_2(\alpha_2). \end{cases} \quad (1)$$

Здесь: α – реакционная переменная, представляющая собой 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 $CaCO_3$, ρC_p , λ – теплофизические характеристики удельные теплоемкость и теплопроводность, зависящие от температуры и степеней превращения эндотермических реакций диссоциации карбонатов: $MgCO_3 \rightarrow MgO + CO_2 - Q_1$ и

$\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2 - Q_2$, где $Q_1 = 1.21 \times 10^5$ Дж/моль – тепловой эффект реакции разложения MgCO_3 , $Q_2 = 1.78 \times 10^5$ Дж/моль – тепловой эффект реакции разложения CaCO_3 , C_1^0, C_2^0 – теплоемкости веществ прореагировавших карбонатов, E_1, E_2 – энергии активации диссоциации карбонатов, k_{01}, k_{02} – предэкспоненциальные множители, 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 с помощью распространенной зависимости: $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$, где n – число, определяемое экспериментально для конкретного фосфатного сырья.

Система уравнений решалась численно при наличии следующих краевых условий:

– начальные условия:

$$T(x, 0) = T_0; \quad \alpha_1(x, 0) = 0; \quad \alpha_2(x, 0) = 0, \quad (2)$$

– граничные условиями первого рода:

$$T(X, \tau) = T_1(\tau); \quad T(-X, \tau) = T_2(\tau), \quad (3)$$

где: T_1, T_2 – температуры на поверхностях неограниченной пластины, T_0 – начальная температура пластины. Решение приведенной системы уравнений осуществлялось методом прогонки по неявной конечно-разностной схеме, с помощью разработанной авторами в Си++ компьютерной модели.

В качестве критерия оптимальности принято наименьшее отклонение рассчитанной температуры $T(x, \tau)$ от заданной $T^*(x, \tau)$. Задача в такой постановке эквивалентна обратной коэффициентной задаче, для отыскания теплофизических характеристик материалов $\rho C_p, \lambda$. Вообще говоря, обратные задачи являются некорректно поставленными, поэтому необходимо применение регуляризирующих алгоритмов. В данной компьютерной модели использован принцип естественной регуляризации, основанный на демпфирующих свойствах итерационных вычислительных алгоритмов.

Инверсная задача теплопроводности ставит целью определить ρC_p и λ из условия минимума отклонения значений температуры полученной в натурном эксперименте $T^*(x, \tau)$ и рассчитанных $T(x, \tau)$ для всего временного диапазона и толщины пластины. Однако дискретизируя временной интервал, можно минимизировать отклонения температур на каждом временном слое τ_j и относить полученные результаты по теплофизиче-

ским характеристикам к средней температуре в образце в данный момент времени.

В качестве критерия принимается минимум функционала $\Phi(\rho C_p; \lambda)$, а на каждом временном слое $\Phi_j(\rho C_p; \lambda)$

$$\Phi_j(\rho C_p; \lambda) = \sqrt{\sum_i [T(x_i, \tau_j) - T^*(x_i, \tau_j)]^2} \rightarrow \min.$$

Минимизация $\Phi_j(\rho C_p; \lambda)$ осуществлялась методом деформируемого многогранника, точнее его модификацией для задач с ограничениями методом скользящего допуска, несколько более сложным по сравнению с прямым поиском, но оказавшимся весьма эффективным и легко осуществляемым на ЭВМ. Алгоритм скользящего допуска позволяет улучшить определение значений целевой функции как за счет информации, получаемой в допустимых точках пространства решений, так и за счет информации, которую удастся получить при прохождении через некоторые точки, лежащие вне допустимой области, но являющимися близкими к допустимым.

При практической реализации на ЭВМ большинства методов нелинейного программирования значительная доля машинного времени тратится на то, чтобы обеспечить строгое выполнение требований допустимости [25].

Алгоритм скользящего допуска с оптимизацией по методу деформируемого многогранника реализован при решении обратной задачи теплопроводности. Причем, в силу условий конкретного термохимического процесса, на $\rho C_p, \lambda$ и α были наложены следующие ограничения: $0 < \lambda < 5$; $0 < \rho C_p < 5 \times 10^{-6}$; $0 < \alpha < 1$. Для увеличения скорости процедуры минимизации невязки на каждом последующем временном шаге, в качестве начальной точки поиска принималась точка минимума, найденная на предыдущем временном слое.

Алгоритм решения инверсной задачи теплопроводности приведен ниже.

1. Исходные данные: температурное поле $T^*(x_i, \tau_j)$ по результатам эксперимента, значения теплового потока на границе на рассматриваемом временном интервале, толщина измерительного участка в исследуемом образце, координаты заделки термопар и их количество, значения кинетических констант для реакций декарбонизации, время эксперимента.

2. Задание начальной точки $(\rho C_p^0; \lambda^0)$ для задачи минимизации функционала $\Phi_j(\rho C_p; \lambda)$, т.е. исходных значений теплоемкости ρC_p^0 и теплопроводности. λ^0 .

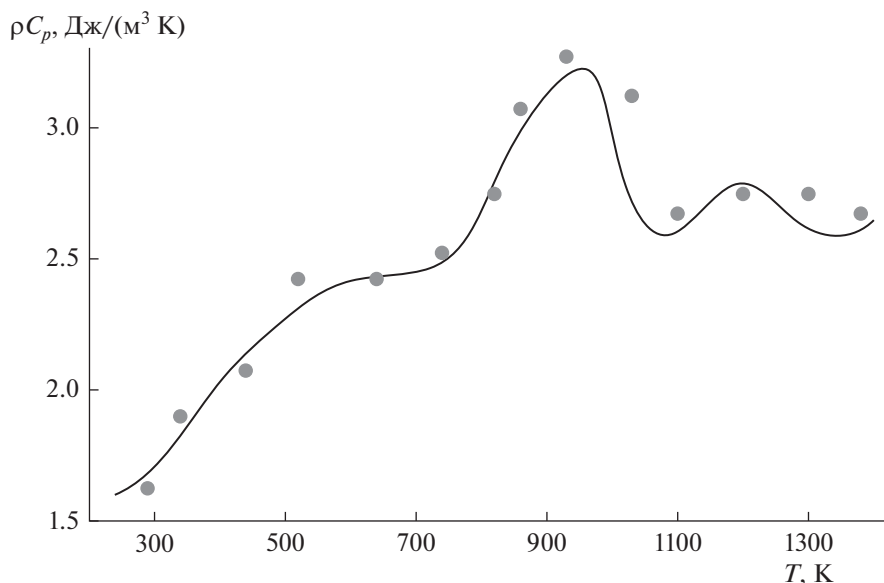


Рис. 1. Зависимость теплоемкости от температуры.

3. Цикл по времени τ_j .

4. Обращение к программе минимизации методом скользящего допуска из начальной точки.

5. Начало работы подпрограммы минимизации.

6. Обращение к подпрограмме решения уравнения теплопроводности с химической реакцией методом конечных разностей и получение температурного поля для данного временного интервала $T(x, \tau_j)$.

7. Расчет значения функционала для данного временного интервала $\Phi_j(\rho C_p; \lambda)$.

8. Окончание работы подпрограммы минимизации при выполнении необходимого критерия.

9. Восстановление новой начальной точки значениями $(\rho C_p^0; \lambda^0)$ в точке минимума функционала.

10. Вывод значений коэффициентов и средней по толщине пластины температуры.

11. Конец цикла по времени.

12. Завершение работы программы.

Решение задачи программно реализовано на языке C++.

Для проверки работоспособности алгоритма оптимизации проводились многочисленные численные эксперименты.

Решением прямой задачи, где ρC_p и λ взяты из натуральных экспериментов по исследованию ТФС фосфоритов и являются функциями температуры, получено распределение температуры $T^*(x_i, \tau_j)$.

Значения теплофизических характеристик, полученных в вычислительном эксперименте методом решения обратной задачи теплопроводности по разработанной программе, представлены на рис. 1 и 2 и совпадают с экспериментальными данными для конкретного фосфоритного материала.

Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что исходная теплопроводность и характер ее изменения в процессе нагрева значительно отличаются для различных руд и пород. Термически активируемые процессы существенно влияют на температурную зависимость ТФС. Исследования фосфатного сырья показывают, что измельчение и последующая грануляция материала приводят к значительным изменениям, как абсолютных значений теплопроводности, так и ее температурной зависимости. Так, теплопроводность окомкованного фосфатного сырья в пять раз ниже, чем у аналогичного по составу кускового материала при той же температуре.

Результаты исследований позволяют сделать следующие основные выводы:

- значения коэффициентов исходной теплопроводности фосфоросодержащих руд и пород существенно отличаются (объясняется их различным химическим составом и особенностями композиционной структуры);

- при нагреве под действием ряда физико-химических и структурных превращений теплопроводность материалов претерпевает значительные изменения;

- твердофазные взаимодействия между различными материалами с образованием изоморф-

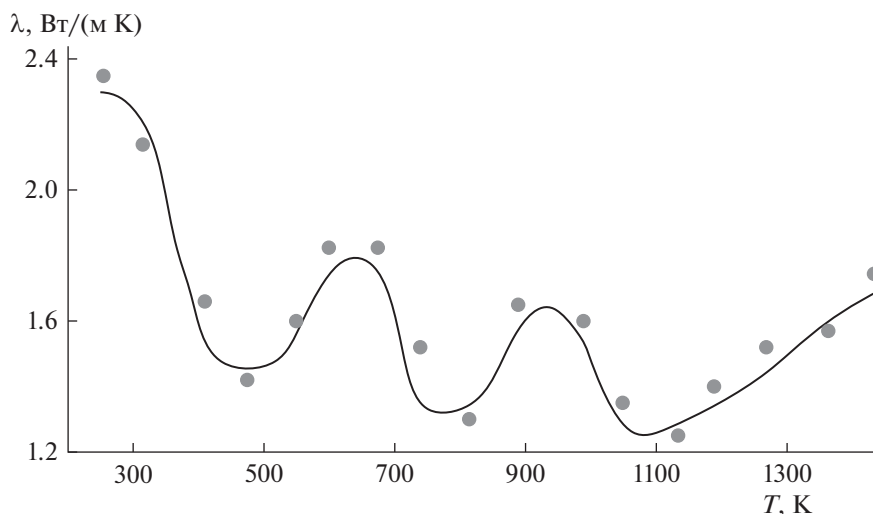


Рис. 2. Зависимость теплопроводности от температуры.

ных и аморфных фаз и связанные с этими процессами структурные превращения способствуют повышению теплопроводности.

ТФС фосфоритов необходимы для моделирования и количественных расчетов электротермических аппаратов, а также при разработке новых технологических систем термической обработки фосфатного сырья.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Раздел статьи посвященный разработке методики проведения экспериментов по определению теплофизических свойств фосфоритов в режиме монотонного нагрева выполнен при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 21-79-30029.

Раздел по обработке результатов экспериментов и разработке алгоритма решения инверсной задачи теплопроводности выполнен при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 22-11-00335.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

α	степень реагирования реакции декарбонизации
λ	коэффициент теплопроводности, Вт/м К
ρ	плотность, кг/м ³
τ	время, с
T	температура, К
x	координата
C	теплоемкость, Дж/(кг К)
G	количество прореагировавшего вещества, моль
E	энергия активации, Дж/моль

k_0 — предэкспоненциальный множитель, с⁻¹

ИНДЕКСЫ

i — номер компонента в смеси

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

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 // *Mendelev Communications*. 2021. 31(5). P. 593–604.
2. Цирлин А.М., Гагарина Л.Г., Балунов А.И. Синтез теплообменных систем, интегрированных с технологическим процессом // *Теоретические основы химической технологии*. 2021. Т. 55. № 3. С. 347–358.
3. Егоров А.Ф., Савицкая Т.В., Михайлова П.Г. Современное состояние в области анализа, синтеза и оптимального функционирования многоассортиментных цифровых химических производств: аналитический обзор // *Теоретические основы химической технологии*. 2021. Т. 55. № 2. С. 154–187.
4. 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 // *Докл. РАН. Химия, науки о материалах*. 2021. Т. 496. № 1. С. 48–54.
5. Леонтьев Л.И., Григорович К.В., Костина М.В. Фундаментальные исследования как основа создания новых материалов и технологий в области металлургии. Часть 1 // *Известия высших учебных заведений. Черная металлургия*. 2018. Т. 61. № 1. С. 11–22.
6. Борисов В.В., Курилин С.П., Луферов В.С. Нечеткие реляционные когнитивные темпоральные модели для анализа и прогнозирования состояния сложных технических систем // *Прикладная информатика*. 2022. Т. 17. № 1(97). С. 27–38.
7. 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. Т. 20. № 10. С. 2209–2221.
8. *Курилин С.П., Соколов А.М., Прокимнов Н.Н.* Компьютерная программа для эксплуатационной диагностики электромеханических систем на основе топологического подхода // *Прикладная информатика*. 2021. Т. 16. № 4(94). С. 62–73.
 9. *Meshalkin V., Bobkov V., Dli M., Dovi V.* Optimization of energy and resource efficiency in a multistage drying process of phosphate pellets // *Energies*. 2019. Т. 12. № 17. С. 3376.
 10. *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.
 11. *Гуськов А.В., Гагарин П.Г., Гуськов В.Н., Тюрин А.В., Гавричев К.С.* Теплоемкость и термодинамические функции твердого раствора $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{--}2\text{HfO}_2$ // *Докл. РАН. Химия, науки о материалах*. 2021. Т. 500. № 1. С. 84–88.
 12. *Гагарин П.Г., Гуськов А.В., Гуськов В.Н., Хорошилов А.В., Гавричев К.С., Иванов В.К.* Теплоемкость и термическое расширение М-ортогантала тербия // *Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах*. 2021. Т. 499. № 1. С. 63–65.
 13. *Elgharbi S., Horchani-Naifer K., Férid M.* Investigation of the structural and mineralogical changes of Tunisian phosphorite during calcinations // *J. Thermal Analysis and Calorimetry*. 2015. V. 119. № 1. P. 265–271.
 14. *Пучков А.Ю., Лобанева Е.И., Култыгин О.П.* Алгоритм прогнозирования параметров системы переработки отходов апатит-нефелиновых руд // *Прикладная информатика*. 2022. Т. 17. № 1(97). С. 55–68.
 15. *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.
 16. *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.
 17. *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.
 18. *Belyakov N.V., Nikolina N.V.* Plant protection technologies: From advanced to innovative // *J. Physics: Conference Series*. 2021. 1942(1). 012072.
 19. *Kurilin S., Fedulov Y., Sokolov A.* Scientific Substantiation of Topological Diagnostics Methods of Electrical Equipment, 2021 International Conference on Industrial Engineering, Applications and Manufacturing (ICIEAM), 2021. P. 288–293. <https://doi.org/10.1109/ICIEAM51226.2021.9446356>.
 20. *Тураев Д.Ю., Почиталкина И.А.* Теоретические и практические основы селективного извлечения фосфат-ионов из фосфатных руд с высоким содержанием примесей железа рециркуляционным методом // *Теоретические основы химической технологии*. 2022. Т. 56. № 2. С. 252–264.
 21. *Кольцов Н.И.* Линейные концентрационные и температурные законы сохранения в открытом безградиентном химическом реакторе // *Теоретические основы химической технологии*. 2021. Т. 55. № 2. С. 210–215.
 22. *Ming Yan, Xinnan Song, Jin Tian, Xuebin Lv, Ze Zhang, Xiaoyan Yu, Shuting Zhang.* Construction of a New Type of Coal Moisture Control Device Based on the Characteristic of Indirect Drying Process of Coking Coal // *Energies* 2020. 13(16). 4162. <https://doi.org/10.3390/en13164162>
 23. *Tomtas P., Skwiot A., Sobiecka E., Obraniak A., Ławińska K., Olejnik T.P.* Bench Tests and CFD Simulations of Liquid–Gas Phase Separation Modeling with Simultaneous Liquid Transport and Mechanical Foam Destruction // *Energies* 2021. 14(6). 1740. <https://doi.org/10.3390/en14061740>
 24. *Shekhovtsov V.V., Vlasov V.A., Skripnikova N.K., Semenovykh M.A.* Structure Formation of Concrete Systems Modified By Nonstandard Particles // *Russian Physics J.* 2021. 63(9). P. 1590–1595.
 25. *Zhu X., Ji Y.* A digital twin–driven method for online quality control in process industry // *International J. Advanced Manufacturing Technology*. 2022. 119(5–6). P. 3045–3064