

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА-КУКЕРСИТА

Н. Л. ДИЛАКТОРСКИЙ,

доктор геолого-минералогических наук

О. Г. КИРРЕТ,

кандидат технических наук

Ю. И. ЭЙЗЕН

Исследование состава продуктов, возникающих при нагревании горючих ископаемых, служило в течение многих лет и в настоящее время служит предметом многочисленных работ советских и зарубежных ученых.

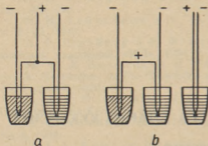
Установлено, что у органического вещества горючих сланцев типа кукерсита первые признаки газообразования наблюдаются уже при температурах 70—80°. Термическое разложение керогена становится более заметным при температуре выше 170°, достигая максимума в температурном интервале 470—550°C (²).

Если мы располагаем более или менее полными данными о вещественном составе отходящих при нагревании сланца-кукерсита продуктах, то кинетическая сторона процесса остается еще слабо исследованной. Совершенно очевидно, что изменение состава органической и неорганической части горючих сланцев при нагревании должно сопровождаться, в зависимости от характера протекающих процессов, явлениями поглощения или выделения тепла.

Наилучшим способом для предварительного ознакомления с энергетической стороной процессов является один из методов термического анализа — метод получения дифференциальных кривых нагревания. Метод термического анализа нашел уже применение в Советском Союзе в области исследования горючих ископаемых.

Как известно, сущность этого метода заключается в сравнительном исследовании температур двух проб, нагреваемых в одинаковых условиях и с одинаковой скоростью. Если в качестве одной пробы взять исследуемое вещество (в нашем случае сланец-кукерсит), в котором при нагревании происходят какие-либо превращения, а в качестве второй — так называемое нейтральное вещество (например, Al_2O_3 или MgO), не претерпевающее при нагревании превращений, связанных с выделением или поглощением тепла, и вести нагревание проб со скоростью, обеспечивающей последовательное протекание реакций в испытуемом веществе, то разность температур пробы и нейтрального вещества, существующая в момент реакции или превращения, легко устанавливается при помощи дифференциальной термпары, горячие спай

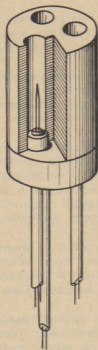
которой установлены в пробах. Для измерения величины температуры, при которой регистрируются термические эффекты, необходима еще одна термопара. Она может монтироваться вместе с дифференциальной термопарой или устанавливаться самостоятельно. На фиг. 1 приведены схемы устройства термопар для дифференциального метода в двух вариантах.



Фиг. 1. Схема установки дифференциальных термопар

Запись величины электродвижущей силы термопар производится автоматически по методу, предложенному академиком Н. С. Курняковым⁽³⁾, или визуально. В первом случае способ монтирования термопар безразличен, во втором, когда пользуются градуированным гальванометром, удобнее работать с отдельно установленными термопарами.

Для наших работ использовалась установка с визуальным отсчетом показаний гальванометров, усовершенствованная в части устройства термопар одним из авторов данной работы⁽¹⁾. Хромель-алюмелевые термопары смонтированы в двухканальные фарфоровые трубки, проходящие через никелевую или керамическую подставку для трехканального никелевого блока.



Фиг. 2. Схема металлического блока для термографических исследований

Нижние концы сквозных каналов блока при установке его плотно закрываются цилиндрическими выступами подставки, а термопары, проходящие через эти выступы-пробки, автоматически становятся в нужное для работы положение (фиг. 2). Проба и нейтральное вещество засыпаются сверху и слегка уплотняются. Блок вместе с подставкой помещается внутри длинной фарфоровой трубки, с обеих сторон закрытой резиновыми пробками. Сквозь пробки проходят стеклянные трубки для пропускания газа. Через нижнюю пробку, кроме того, пропущены фарфоровые трубки, удерживающие термопары.

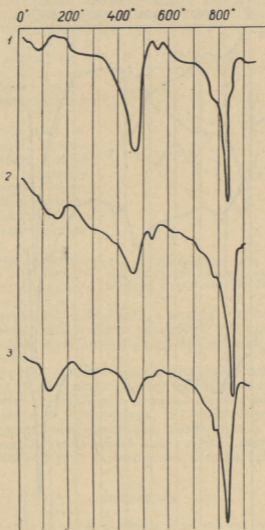
Нагревание до 1000—1100° производится в вертикально установленной шахтной печи с фехралевым ленточным нагревателем, со скоростью около 10° в минуту. Температуры блока регистрируются с точностью 2—3° градусов при помощи градуированного стрелочного милливольтметра. Разность температур пробы и нейтрального вещества измеряется чувствительным нуль-гальванометром, позволяющим устанавливать неравномерность нагрева, превышающую 0,15—0,20°.

По данным записи показаний двух гальванометров (через каждые 60 секунд) в системе температура — разность температур строятся кривые нагревания с равномерной температурной шкалой, более удобные для сравнения, чем кривые, построенные в системе координат время — разность температур.

Опыты нагревания проводились со сланцем-кукерситом и выделенным из него керогеном. В качестве инертного вещества употреблялась прокаленная при 1100° окись алюминия. Она же служила нам как ней-

тральная примесь к пробе, добавлявшаяся в тех случаях, когда в процессе нагревания можно было ожидать в результате разложения органической составляющей сильного уменьшения объема пробы.

Имевшиеся в нашем распоряжении образцы были представлены: 1) «свежим» сланцем, 2) сланцем четырехлетней давности, 3) сланцем,



Фиг. 3. Дифференциальные кривые, полученные при нагревании сланца-кукерсита в атмосфере воздуха. 1 — «свежий» сланец; 2 — сланец четырехлетней давности; 3 — сланец 20-летней давности

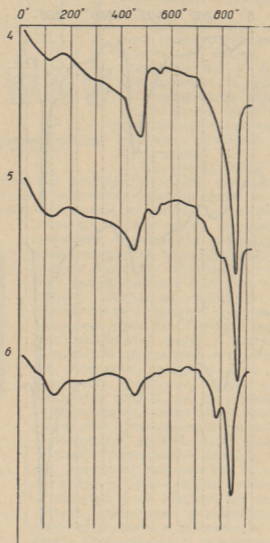
хранившимся на складе в течение 20 лет (все образцы были взяты из одного месторождения и были маркированы как топливо третьего сорта), 4) керогеном (содержание золы 6,2%).

Дифференциальные кривые 1, 2, 3 (фиг. 3) были получены при нагревании сланца в атмосфере воздуха, а кривые 4, 5, 6 (фиг. 4) — при нагревании сланца в атмосфере углекислого газа. Кривые, полученные

в атмосфере углекислого газа, несколько отличаются от кривых, полученных в атмосфере воздуха.

Кривая 7 была получена при нагревании керогена сланца в атмосфере углекислого газа и кривая 8 в атмосфере воздуха (фиг. 5).

Дифференциальные кривые имеют во всех случаях три эндотермиче-



Фиг. 4. Дифференциальные кривые, полученные при нагревании сланца-кукерсита в атмосфере углекислого газа. 4 — «свежий» сланец-кукерсит; 5 — сланец-кукерсит четырехлетней давности; 6 — сланец-кукерсит 20-летней давности

ских эффекта, а именно в интервалах $80-120^{\circ}$ ($100-150^{\circ}$), $350-470^{\circ}$ и $600-850^{\circ}$ и один слабый эндотермический эффект около $520-530^{\circ}$.

Оставляя подробное рассмотрение механизма термического разложения сланца до накопления большого количества экспериментальных данных, мы считаем необходимым отметить, что дифференциальные

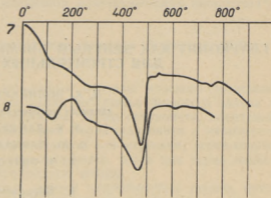
кривые отражают наиболее существенные внутренние изменения в веществе горючего сланца: 1) выделение воды и начало деструкции; 2) деструкцию и максимальное выделение жидких продуктов; 3) выделение конституционной воды из алюмосиликатов; 4) разложение карбонатов в интервале от 600 до 850°. На термограммах можно уловить температурные интервалы, соответствующие диссоциации магнезитовой и кальцитовой составляющих, и заметное повышение температур диссоциации карбонатов при нагревании сланца в атмосфере CO_2 . Сравнивая кривые 1, 2, 3, 4, 5, 6 между собой, видим, что в случае свежего сланца эндотермический эффект больше, чем у проб выветрившегося сланца.

В дальнейшем нам кажется возможным, основываясь на размерах площадей термических эффектов, уточнение кинетики разложения сланца при использовании металлического блока в качестве калориметрической установки.

Известно, что выветренный сланец, в зависимости от степени окисления, имеет заниженные показатели в отношении теплотворной способности и выхода жидких продуктов.

И действительно, нам удалось установить, что выветренный сланец имеет более низкий эндотермический эффект реакции разложения органического вещества.

При рассмотрении представленных дифференциальных кривых нагревания сланца можно заключить, что термический анализ может оказать значительную помощь в исследовании термических эффектов реакций, происходящих в органических и неорганических компонентах сланца при процессах полукоксования, газификации и обжига вяжущих веществ. С помощью термического анализа представляется возможным определить качество сланца (в отношении наличия пустой породы).



Фиг. 5. Дифференциальные кривые, полученные при нагревании керогена сланца-кукерсита в атмосфере углекислого газа (кр. 7) и воздуха (кр. 8)

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Л. Дилакторский, К вопросу о термических свойствах глин Эстонской ССР, Юбилейный сборник акад. Д. С. Белянкина, 1952.
2. П. К. Когерман и др., Химия эстонских сланцев, Госхимтехиздат, 1934, стр. 36.
3. Н. С. Курнаков, Новая форма регистрирующего пирометра, Журнал Русского Физ. О-ва, т. 36, в. 6, 1904.