

А. АГРОСКИН, Е. ГОНЧАРОВ

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ ЭСТОНСКОГО СЛАНЦА- КУКЕРСИТА В ПРОЦЕССЕ НАГРЕВА ДО 900° С

Определение теплоемкости сланцев представляет большой научный и практический интерес. Знание этой величины необходимо для расчета различных процессов их энергетического использования и химико-технологической переработки. Трудности экспериментального определения теплоемкости твердых топлив в процессе нагрева до сих пор не позволяли получить достоверные значения ее при температурах выше 250°—300°.

К. Лутс [1] принимает удельную теплоемкость органической массы сланца равной 0,36. Пользуясь правилом Дюлонга, он находит удельную теплоемкость сланцевой золы равной 0,19. Отсюда удельная теплоемкость сухого сланца, состоящего на 50% из органической и на 50% из минеральной части, равна 0,27 ккал/кг·град.

Д. Коллеров и Н. Матвеева [2] определили удельную теплоемкость сухого прибалтийского сланца с содержанием 65% минеральной части. Истинная теплоемкость сланца в интервале температур от 0 до 300° может быть выражена уравнением

$$C_w = 0,176 + 0,00106 t. \quad (1)$$

К. Куйв [3] получил некоторые данные об эффективной объемной теплоемкости кукерсита.

Нами совместно с Ю. Барским и П. Канавцем [4] разработана методика надежного определения теплоемкости твердых топлив в процессе их пиролиза до температуры 900—1000°.

С этой целью использован принцип диатермической оболочки, заключающийся в том, что испытуемый образец окружается некоторой оболочкой, на которой измеряется температурный перепад между ее сторонами. Применение этого принципа к определению теплоемкости топлив в процессе их нагрева потребовало преодоления ряда методических затруднений, к которым, в частности, относятся: возможность побочных тепловых эффектов, вызываемых окислением нагретого топлива атмосферным кислородом; изменение веса нагреваемого топлива; его вспучивание в пластическом состоянии и т. д. Разработанная методика позволяет определять истинную теплоемкость твердых топлив при нагреве их в пределах от 100 до 1000° с погрешностью  $\pm 1,5$ —2%. В процессе опыта снимается точная термографическая кривая, что позволяет сопоставить тепловой эффект процесса пиролиза твердого топлива и изменение его теплоемкости.

Метод использован в дифференциальном варианте, принципиальная схема которого приведена на рис. 1. Согласно этой схеме в корпусе калориметра используются две одинаковые оболочки с размещенными на них дифференциальными термобатареями. В одной из оболочек поме-

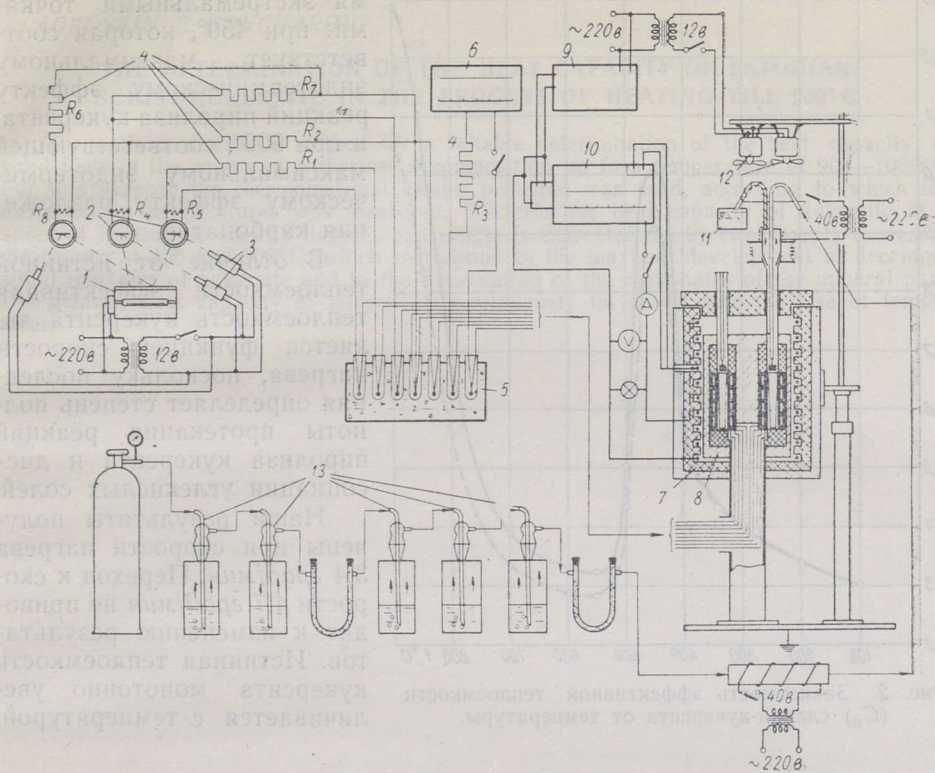


Рис. 1. Общая схема установки для определения теплоемкости твердых топлив в процессе нагрева:

- 1 — пирометр; 2 — зеркальный гальванометр; 3 — осветители; 4 — добавочные сопротивления; 5 — термостат; 6 — профильный милливольтметр; 7 — печь; 8 — калориметр; 9 — стабилизатор напряжения; 10 — ЛАТР с редуктором; 11 — гидрозатвор; 12 — вентилятор; 13 — установка для очистки азота.

щается исследуемый образец, а в другой — инертный материал. Две термобатареи соединены навстречу друг другу, в результате чего измеряется разность тепловых потоков, поступающих в образец и инертный материал. Целью данной модификации метода является устранение влияния на результаты случайных колебаний скорости нагрева.

Параллельно с регистрацией величины

$$\Delta t = \Delta t_{\text{обр}} - \Delta t_{\text{ин}}, \tag{2}$$

что соответствует дифференциальной записи на обычных термограммах, записывается температура образца.

Для исследования была взята проба сланца-кукерсита со следующей технической характеристикой:  $V^r = 30,4$ ;  $A^c = 51,2$ ;  $\text{CO}_2^{\text{мин}} = 12,4\%$ .

Результаты определения эффективной теплоемкости этой пробы в интервале температур от 100 до 900° показаны графически на рис. 2.

Кривая *a* на рис. 2 соответствует теплоемкости, отнесенной к 1 кг исходного образца кукерсита, а кривая *б* соответствует пересчету теплоемкости на 1 кг твердого остатка при данной температуре. Для такого пересчета мы воспользовались данными А. Агроскина и Н. Мирингоф [5] о кинетике выделения летучих веществ из кукерсита.

Кривые изменения эффективной теплоемкости характеризуются дву-

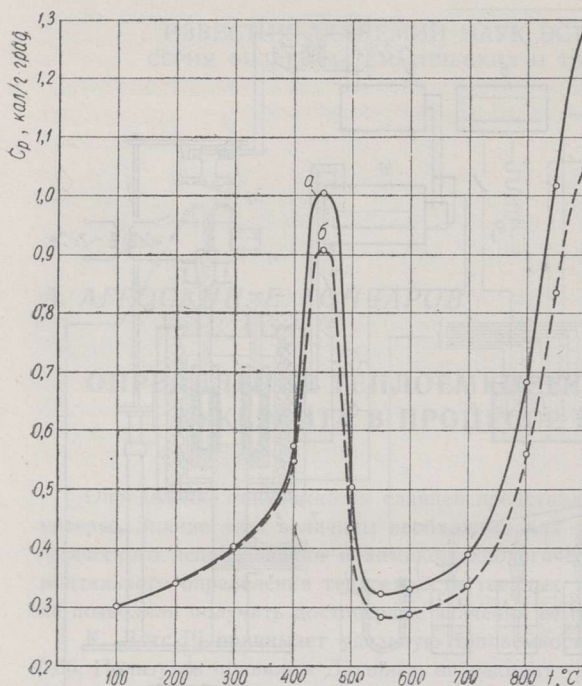


Рис. 2. Зависимость эффективной теплоемкости ( $C_p$ ) сланца-кукерсита от температуры.

мя экстремальными точками: при  $450^\circ$ , которая соответствует максимальному эндотермическому эффекту реакций пиролиза кукерсита, и при  $900^\circ$ , соответствующей максимальному эндотермическому эффекту разложения карбонатов.

В отличие от истинной теплоемкости эффективная теплоемкость кукерсита является функцией скорости нагрева, поскольку последняя определяет степень полноты протекания реакций пиролиза кукерсита и диссоциации углекислых солей.

Наши результаты получены при скорости нагрева  $3,4$  град/мин. Переход к скорости  $4,7$  град/мин не приводит к изменению результатов. Истинная теплоемкость кукерсита монотонно увеличивается с температурой.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Luts K., Der estländische Brennschiefer Kukersit, Tallinn, 1944.
2. Коллеров Д. К., Матвеева Н. И., Удельные теплоемкости технологического сланца, сланцевого кокса и сланцевого концентрата, Тр. ВНИИПС, вып. 4, 1955.
3. Агроскин А. А., Барский Ю. П., Гончаров Е. И., Канавец П. И., Изв. вузов. Сер. Энергетика, № 12, 91—97 (1965).
4. Куйв К. А., Изв. АН ЭССР. Сер. техн. и физ.-матем. н., 5, № 4, 297—307 (1956).
5. Агроскин А. А., Мирингоф Н. С., Горючие сланцы, № 3, 25—35 (1961).

A. AGROSKIN, E. GONTSAROV

## KUKERSIIDI SOOJUSMAHTUVUSE MÄÄRAMINE KUUMUTAMISEL $900^\circ\text{C}$ JUURES

Artiklis esitatakse usaldatav meetodika tahkete kütuste soojusmahtuvuse määramiseks nende pürolüüsil  $900\text{--}1000^\circ\text{C}$  juures. Selleks kasutati diatermilise katte põhimõtet temperatuuride vahe mõõtmisega. Kukersiidi efektiivne soojusmahtuvus kuumutamiskiirusel  $3^\circ\text{C}/\text{min}$ . on iseloomustatud kahe selgelt väljendatud maksimumiga temperatuuridel  $450$  ja  $900^\circ$ . Need vastavad kukersiidi pürolüüsireaktsioonide kulgemise maksimumile ja mineraalosa karbonaatide dissotsiatsioonile. Kukersiidi tõeline soojusmahtuvus kasvab monofooniliselt temperatuuriga.

A. AGROSKIN, E. GONCHAROV

## THE DETERMINATION OF THE HEAT CAPACITY OF ESTONIAN SCHIST-KUKERSITE IN THE PROCESS OF HEATING TILL 900° C

The authors discuss a method for a reliable determination of the heat capacity of solid fuels in the course of a thermal decomposition up to a temperature of 900—1000° C. For this purpose the thermometrical casing principle was used, according to which the difference in temperatures was measured. The effective heat capacity of kukersite at a speed of heating at about 3 degrees per minute is characterized by two sharply expressed maximums at 450 and 900° C, which correspond to the maximal development of decomposition reactions of kukersite and to the dissociation of the carbonates of the mineral part. The genuine heat capacity of kukersite monotonously increases with the rise of temperature.