

О ТЕМПЕРАТУРОПРОВОДНОСТИ СЛАНЦА-КУКЕРСИТА В ПРОЦЕССЕ ЕГО НАГРЕВАНИЯ И ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ *

Р. ВАЛДЕК, Н. Л. ЛУЦКОВСКАЯ,
кандидаты технических наук

Ю. ЭЙЗЕН

При проведении теоретических и практических расчетов процессов термической переработки горючих сланцев необходимо знать и термические характеристики последних. Однако теоретические основы термической переработки горючих сланцев, особенно в процессе их нагревания, изучены еще неполностью.

При нагревании горючих сланцев в них происходят различные химические и физические процессы, резко изменяющие свойства и массу исходного вещества и тем самым затрудняющие исследование их теплофизических свойств. Кроме того, пласты сланца-кукерсита значительно отличаются друг от друга по своим свойствам и составу, включая конкреции разной величины и в разных количествах.

Большинство имеющихся в настоящее время данных о коэффициенте теплопроводности сланца-кукерсита получено при низких температурах как для проб исходного сланца, так и для проб сланца, предварительно обработанных при различных температурах [1-4]. Исключение составляют исследования К. Куйва, проведенные при высоких температурах [5, 6].

В настоящей работе для определения коэффициента теплопроводности горючего сланца и его кокса применялся метод нагревания тела в среде, температура которой изменяется с постоянной скоростью (линейно). На основании теоретических и экспериментальных исследований [7] известно, что начиная с определенного момента температура любой точки тела становится линейной функцией времени, а распределение температуры в одномерных задачах описывается законом параболы (квазистационарный режим).

В описываемой работе исследуемый образец брался в форме так называемого неограниченного цилиндра, для которого коэффициент теплопроводности a рассчитывался по формуле [7]

$$a = \frac{bR^2}{\Gamma(t_n - t_{\text{ц}})},$$

где b — скорость нагревания среды; R — радиус цилиндра; Γ — постоянное число (для неограниченного цилиндра $\Gamma = 4$); t_n — температура поверхности исследуемого тела; $t_{\text{ц}}$ — температура в центре исследуемого тела; $(t_n - t_{\text{ц}})$ — разность температур поверхности и центра исследуемого тела.

* В экспериментальной части работы принимал участие инженер А. Верк.

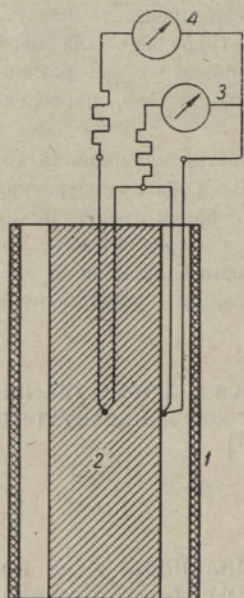
Исследование проводилось в трубчатой печи с открытой обмоткой (из ленты сплава № 2). Для осуществления линейного подъема температуры печи с требуемой скоростью был создан специальный программный регулятор температуры, основой которого служит пирометрический регулирующий милливольтметр.

Для измерения температур использовался пирометр Курнакова и самопишущий милливольтметр. Измерение скоростей нагревания массивного металлического блока в печи и поверхности исследуемых целиков показало, что они во время всего процесса нагревания практически равны. Это подтверждает соблюдение квазистационарного режима в условиях постановки опытов.

Исследования проводились на цилиндрических целиках, высверленных перпендикулярно слоистости из больших кусков сланца. Длина полученных цилиндров колебалась в пределах 80—100 мм при диаметре 34,4 мм. По центральной оси цилиндров высверливалось отверстие глубиной 40—50 мм и диаметром 5 мм.

Сланцевый целик помещался в кварцевый цилиндр, который закрывался резиновой пробкой с пропущенными через нее кварцевым чехлом для термопары (измеряющей температуру поверхности сланцевого целика) и кварцевой трубкой, служащей для отвода парогазовой смеси и ввода кварцевого чехла (для термопары, измеряющей температуру центра сланцевого целика). Конец трубки, обращенный к образцу сланца, имел расширение диаметром на 1—2 мм меньше внутреннего диаметра кварцевого цилиндра. Пространство между расширением трубки и резиновой пробкой цилиндра заполнялось асбестовым волокном. Заполненный таким образом кварцевый цилиндр вставлялся в канал массивного металлического блока (из жаростойкой стали), помещенного в трубчатую печь. Часть цилиндра, находящаяся вне печи, экранировалась от сильно нагретого блока асбестом и специальным металлическим устройством с проточной водой. Все зазоры между стенками цилиндра и выводным отверстием печи тщательно заделывались асбестом для избежания конвекционных токов в печном пространстве.

Трубка, служащая для отвода парогазовой смеси, соединялась с градуированным приемником смолы и далее через обратный холодильник с газометром. Вся система проверялась на герметичность. В кварцевые чехлы, помещенные на поверхности и в центре сланцевого цилиндра, вставлялись горячие спаи комбинированной термопары, подключенной к высокочувствительным зеркальным гальванометрам пирометра Курнакова. Схема подключения термопар приведена на фиг. 1.



Фиг. 1. Схема расположения горячих спаев комбинированной термопары и подключения ее к высокочувствительным гальванометрам 3 и 4: 1 — стенки кварцевого цилиндра; 2 — сланцевый целик.

Во всех опытах нагревание сланцевых (и коксовых) целиков проводилось со скоростью 3 град/мин. Градуировка термопары, присоединенной к гальванометру простой записи, производилась на основе солей; градуировка термопары, присоединенной к гальванометру диф-

ференциальной записи, производилась по разности температур дистиллированной воды в двух сосудах Дюара. На основании полученных данных составлялись рабочие градуировочные таблицы, с помощью которых расшифровывались полученные на термограммах температура поверхности исследуемого образца и разность температур между его поверхностью и центром.

Опыты производились с цилиндрическими образцами, спрессованными из сланцевой пыли в специальной прессформе, с целиками, высверленными из пластов А, С и D сланца-кукерсита, и из кусков диктионемового сланца месторождения Маарду.

Таблица 1

Состав исследованных целиков горячего сланца и полученных из них коксов

Пробы	H ₂ O	CO ₂ ^c мин.	A ^c	100— (A ^c + +CO ₂ ^c мин.)	Q ₆ ^c
	%				
Сланцевая пыль	0,4	18,7	48,0	33,3	3003
Сланец из пласта D	0,5	13,1	50,4	36,5	3177
" " " A	0,5	12,4	44,6	43,0	3800
" " " C	1,1	10,2	38,6	51,2	4524
Диктионемовый сланец	0,9	0	80,4	19,6	1184
Кокс целика, спрессованного из сланцевой пыли	0,2	13,5	82,6	3,9	—
Кокс сланца из пласта D	0,2	12,2	81,2	6,6	—
" " " " A	0,3	16,0	69,3	14,7	—
" " " " C	0,4	12,0	75,6	12,4	—
Кокс диктионемового сланца	0,3	0	88,2	11,8	—

Параллельные опыты показали в общем одинаковые изменения разности температур между поверхностью и центром образца ($t_n - t_c$) по мере увеличения температуры поверхности последнего (t_n). Только в области интенсивного изменения органического вещества (при 350—500°) наблюдались резкие колебания этого показателя. В табл. 1 и 2 приведены данные, характеризующие целики исследованных горячих сланцев.

Таблица 2

Физические свойства исследованных целиков горячих сланцев

Пробы	Удельный вес		Пористость, %
	истинный	кажущийся	
Спрессованный сланец-кукерсит	1,746	1,20	31,27
Целик сланца из пласта D	1,777	1,52	14,40
" " " " A	1,627	1,29	20,71
" " " " C	1,599	1,36	14,90
Среднее значение для целика сланца-кукерсита (D, A, C)	—	—	16,70
Целик диктионемового сланца	2,24	1,89	15,63

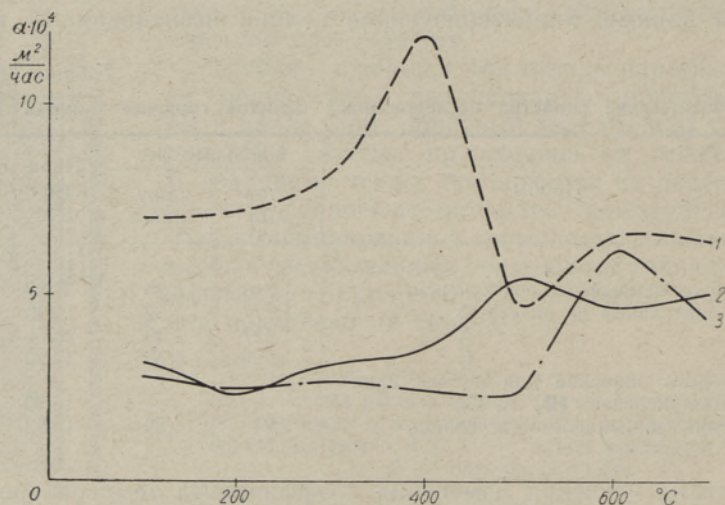
Результаты изучения изменения коэффициента температуропроводности целиков горячих сланцев в процессе их нагревания с эвакуацией летучих на холодную сторону представлены в табл. 3.

Анализируя полученные данные и сопоставляя их с данными табл. 1 и 2, можно сделать заключение, что коэффициент температуропровод-

Таблица 3

Зависимость коэффициента температуропроводности ($\alpha \cdot 10^4$ м²/час) целиков горючего сланца от температуры образца

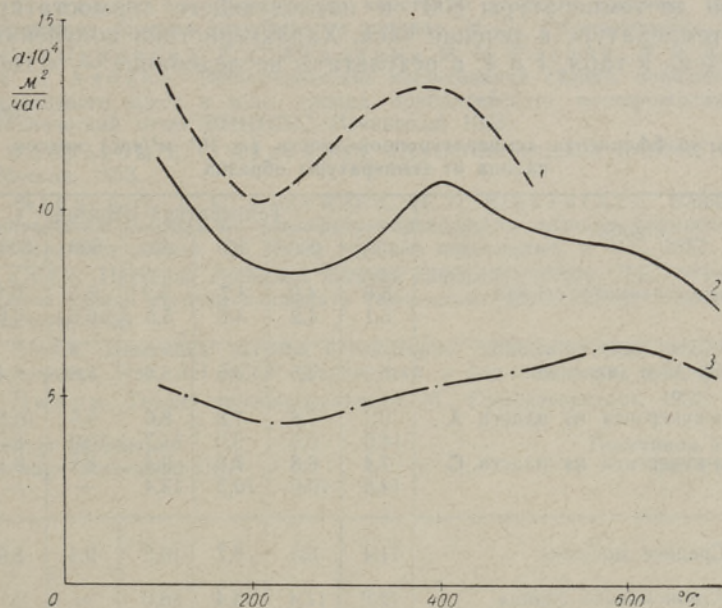
Пробы	Температура поверхности образца, °С						
	100	200	300	400	500	600	700
Целик, спрессованный из пыли сланца-кукерсита	3,1	2,0	2,1	2,4	2,3	2,8	2,4
То же	2,6	2,7	3,3	—	—	9,6	6,2
Среднее значение	2,8	2,4	2,7	2,4	2,3	6,2	4,3
Целик сланца-кукерсита из пласта D	2,6	2,8	3,5	4,0	6,6	6,0	—
То же	2,4	2,5	3,6	3,8	—	—	—
То же	2,6	2,5	3,1	4,2	—	—	—
Среднее значение для целиков из пласта D	2,6	2,6	3,4	4,0	6,6	6,0	—
Целик сланца-кукерсита из пласта A	2,7	1,9	2,4	2,6	—	3,6	4,4
То же	3,4	2,3	2,6	3,6	4,5	—	—
Среднее значение для целиков из пласта A	3,0	2,1	2,5	3,1	4,5	3,6	4,4
Целик сланца-кукерсита из пласта C	3,1	1,6	2,8	2,6	—	—	—
То же	4,8	2,5	3,2	3,3	5,0	4,2	5,5
То же	3,4	2,3	3,3	3,6	—	—	—
Среднее значение для целиков из пласта C	3,8	2,1	3,1	3,2	5,0	4,2	5,5
Среднее значение для целиков из пласта A, C и D	3,1	2,3	3,1	3,5	5,4	4,6	5,0
Целик диктионемового сланца	8,1	8,8	9,1	10,5	6,2	8,0	—
То же	5,9	5,4	7,2	13,4	3,0	5,1	—
Среднее значение для целиков диктионемового сланца	7,0	7,1	8,2	11,9	4,6	6,6	—



Фиг. 2. Изменение коэффициента температуропроводности с повышением температуры для: 1 — целика диктионемового сланца; 2 — целика сланца-кукерсита; 3 — спрессованного сланца-кукерсита.

ности горючих сланцев зависит как от их химического состава, так и физических свойств. Так, для образцов спрессованного сланца и целика сланца-кукерсита из пласта D, у которых различия в химическом составе невелики, пористость отличается более чем в 2 раза (31 и 14%), и коэффициенты теплопроводности для соответствующих температур у образца спрессованного сланца ниже, чем у целика сланца-кукерсита из пласта D. Здесь, несомненно, сказывается влияние пористости. С увеличением содержания органической массы в исследуемых целиках при переходе от целиков из пласта D к целикам из пласта A коэффициент теплопроводности уменьшается, как и следовало ожидать, тем более, что пористость второго целика больше пористости первого. Но при дальнейшем увеличении содержания органической массы в целике из пласта C уменьшение коэффициента теплопроводности по сравнению с соответствующим коэффициентом целика из пласта A не наблюдается, даже наоборот, — заметен его рост. Это объясняется, по-видимому, уменьшением пористости целика из пласта C по сравнению с целиком из пласта A. Для целиков же из пластов D и C пористости близки, а содержание органической массы во втором значительно выше, чем в первом. Поэтому здесь и коэффициент теплопроводности, как и следовало ожидать, для целика из пласта C ниже, чем для соответствующих температур целика из пласта D.

Показатели пористости образца диктионемового сланца и целиков сланца-кукерсита очень близки, но химический состав их резко отличается, в связи с чем и коэффициенты теплопроводности в пределах 400° отличаются у них более, чем в два раза. В интервале температур 500—700° значения коэффициента теплопроводности для всех исследованных образцов сланца близки.



Фиг. 3. Изменение коэффициента теплопроводности с повышением температуры для коксов из: 1 — целика диктионемового сланца; 2 — целика сланца-кукерсита; 3 — прессованного сланца-кукерсита.

Таблица 4

Физические свойства коксов горячих сланцев

Пробы	Удельный вес		Пористость, %
	истинный	кажущийся	
Кокс спрессованного сланца-кукерсита	3,037	0,66	78,27
Кокс сланца-кукерсита из пласта А	2,270	0,85	62,56
То же	2,534	0,79	68,82
Кокс сланца-кукерсита из пласта С	2,633	0,69	73,79
То же	2,495	0,94	62,32
То же	2,610	0,65	75,09
Среднее значение для коксов целиков сланца-кукерсита	—	—	68,51
Кокс диктионемового сланца	2,114	1,66	21,48

Ввиду того, что после 350° из образцов сланца начинается интенсивное газовыделение, которое влияет на температуропроводность образца, коэффициент температуропроводности в этих условиях следует рассматривать как $a_{эф}$, присущее образцу только в данных конкретных условиях.

В работе были также изучены коэффициенты температуропроводности коксов целиков сланца, полученных при нагревании со скоростью 3 град/мин до температуры 800° и последующего термостатирования при этой температуре в течение часа. Характеристика полученных коксов приведена в табл. 1 и 4, а результаты исследования — в табл. 5.

Таблица 5

Зависимость коэффициента температуропроводности ($a \cdot 10^4$ м²/час) коксов горячего сланца от температуры образца

Пробы	Температура образца, °С						
	100	200	300	400	500	600	700
Кокс из спрессованного сланца	5,6	4,9	4,7	5,2	5,5	6,4	5,3
То же	5,1	4,2	4,6	5,5	6,0	6,3	5,5
Среднее значение	5,3	4,5	4,6	5,3	5,8	6,4	5,4
Кокс сланца-кукерсита из пласта А	9,1	7,6	7,8	8,6	9,5	10,5	—
То же	14,6	9,6	9,0	11,7	10,0	8,2	—
Кокс сланца-кукерсита из пласта С	7,4	6,8	7,8	9,4	8,8	8,1	7,3
То же	14,5	10,0	10,3	13,4	—	—	—
Среднее значение	11,4	8,5	8,7	10,8	9,4	8,9	7,3
Кокс из диктионемового сланца	12,2	11,4	14,4	16,0	—	—	—
То же	15,9	9,0	9,8	10,5	10,6	—	—
Среднее значение	14,0	10,2	12,1	13,3	10,6	—	—

Изменение коэффициента температуропроводности с повышением температуры для различных образцов горючего сланца и его кокса изображено на кривых фиг. 2 и 3.

Из вышеизложенного следует, что при переходе от сланца к коксу величина коэффициента температуропроводности резко возрастает, особенно у образцов целиков сланца-кукерсита, более резко изменивших свой химический состав, чем диктионемовый сланец.

Пористость кокса диктионемового сланца меньше пористости кокса сланца-кукерсита более чем в 3 раза, а значения коэффициентов температуропроводности при соответствующих температурах имеют близкие величины. Здесь, по-видимому, различия в химическом составе и пористости оказывают на коэффициенты температуропроводности противоположное влияние и тем самым уравнивают их.

Химический состав коксов, полученных из спрессованных образцов и из целиков пластов А и С, близок, но пористость первых на 10% выше, чем у вторых; соответствующие значения коэффициентов температуропроводности у коксов, полученных из спрессованных образцов, почти в 2 раза ниже, чем у коксов, полученных из целиков пластов А и С.

На основании этих данных можно заключить, что коэффициент температуропроводности целиков горючих сланцев и их коксов с увеличением пористости уменьшается, но эта закономерность соблюдается лишь для образцов, имеющих близкий химический состав, так как последний очень сильно влияет на коэффициент температуропроводности.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Померанцев, Термические константы твердого топлива. Исследование процессов горения натурального топлива, М.-Л., Госэнергоиздат, 1948.
2. Г. Н. Скрынникова, Е. С. Авдонина, М. М. Голянд, Л. Я. Ахмедова, А. П. Алехин, Теплофизические исследования сланца, породных прослоек, сланцевого кокса и золы сланца прибалтийского месторождения, Научно-технический отчет ВНИИПС, Ленинград, 1955.
3. И. Л. Фабреров, Е. С. Авдонина, Научно-технический отчет ИГИ АН СССР, Москва, 1953.
4. И. Л. Фабреров, Е. С. Авдонина, Н. П. Юрьевская, Влияние предварительного нагрева на температуропроводность целиков подмосковного угля и горючего сланца, Тр. Ин-та горючих ископаемых, т. УП, 1957.
5. К. А. Куйв, Изучение динамики нагрева сланца-кукерсита, Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук, Ин-тут химии АН ЭССР, Таллин, 1956.
6. К. А. Куйв, Динамика нагрева и некоторые теплофизические свойства сланца-кукерсита, Изв. АН ЭССР. Серия техн. и физ.-мат. наук, т. V, № 4, 1956.
7. А. В. Лыков, Теория теплопроводности. М., Гостехтеориздат, 1952.

*Институт энергетики
Академии наук Эстонской ССР*

Поступила в редакцию
14. VII 1960

KUKERSIIDI TEMPERAATURIJUHTIVUSEST TEMA KUUMUTAMISE JA TERMILISE LAGUNEMISE PROTSESSIS

R. Valdek ja N. Lutskovskaja,
tehniliste teaduste kandidaadid

J. Eisen

Resümee

Artiklis esitatud diktüoneemakilda ja põlevkivi ning tema koksi temperatuurijuhtivust uuriti keskkonnas, kus temperatuur muutus pidevalt (lineaarselt). Katseteks võeti nn. piiramatu silindri kujulised proovikehad, millede temperatuurijuhtivuskoeffitsient arvutati valemi järgi:

$$a = \frac{bR^2}{\Gamma(t_n - t_u)}, \text{ kus } b \text{ — keskkonna kuumenemise kiirus; } R \text{ — silindri raadius; } \Gamma \text{ — kons-}$$

tant, piiramatu silindri jaoks $\Gamma=4$; $t_n - t_u$ — uuritava keha välispinna ja tsentri temperatuuri vahe.

Esitatakse andmed põlevkivi ja tema koksi proovikehade temperatuurijuhtivuskoeffitsiendi muutuste kohta, mis toimuvad paralleelselt kihtidele, kuumutamise tingimustes (s. o. termilise lagunemise protsessis).

Üleminekul põlevkivist koksiks suureneb temperatuurijuhtivus järsult, eriti kukersiidi puhul, mille keemiline koostis muutub järsumalt kui diktüoneemakildal.

Uurimistulemused näitavad, et kukersiidi ja tema koksides temperatuurijuhtivus väheneb proovikehade poorsuse suurenemisega, kuid see on kehtiv ainult keemiliselt koostiselt lähedaste proovikehade puhul.

Eesti NSV Teaduste Akadeemia
Energeetika Instituut

Saabus toimetusse
14. VII 1960

ON THE THERMOCONDUCTIVITY OF KUKERSITE IN THE PROCESS OF HEATING AND THERMAL DECOMPOSITION

R. Valdek, N. Lutskovskaya, J. Eisen

Summary

The article describes the study of the thermoconductivity of dictyonema shale and oil shale and its coke in conditions where the temperature was under a permanent (lineary) change. At the experiments samples having the shape of a so-called uncircumscribed cylinder were taken, whose temperature conductivity coefficient was computed according to the formula

$$a = \frac{bR^2}{\Gamma(t_n - t_u)}, \text{ } b \text{ — representing the velocity of heating; } R \text{ — the radius of the cylinder; } \Gamma \text{ — the constant for the uncircumscribed cylinder } = 4; t_n - t_u \text{ — the difference in the temperatures of the surface and centre of the tested sample.}$$

Data are presented on the changes of the temperature conductivity changes of oil shale and its coke, which are effected in parallel to the layers (i. e. in the process of thermal decomposition).

At the transition of oil shale to coke the temperature conductivity increases sharply, especially in case of kukersite, whose chemical composition changes more sharply than that of dictyonema shale. The results of the experiments showed that the temperature conductivity of kukersite and its cokes decreases with the increase of the porosity of samples, but this is valid only in case of samples of similar chemical composition.

Academy of Sciences of the Estonian S. S. R.,
Institute of Energetics

Received
July 14th, 1960