

## О ДИФфуЗИОННЫХ И КИНЕТИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ КОКСА СЛАНЦА-КУКЕРСИТА

Л. А. ШИЛОВ

Сланец-кукерсит является основным источником развития индустрии Эстонской ССР. Высокое содержание негорючего минерального остатка, представляющего ценность в качестве строительного вяжущего, дает основание для разработки таких способов переработки сланца, при которых происходило бы одновременное преобразование его минеральной части в строительное вяжущее. Безостаточное использование сланца приводит к комплексным энерготехнологическим способам его использования, причем в технологических топках будет сжигаться кокс или полукокс с различной степенью озоленности. Процесс сжигания этого топлива будет определяться горением твердого остатка — углерода.

При термической переработке сланца в камерных печах (в высококалорийный газ) и в туннельных печах (в жидкие продукты) в настоящее время имеют место потери тепла в виде остатков кокса и полукокса. Означенные потери потенциального тепла обычно составляют 20—30% от исходного топлива. Однако до настоящего времени остатки термической переработки сланца применения не нашли. В целях изучения основ процесса горения сланцевого кокса по предложению Института энергетики АН Эстонской ССР в лаборатории теплофизики Ленинградского политехнического института им. М. И. Калинина были исследованы диффузионные и кинетические свойства сланцевого кокса, а также их влияние на протекание процесса выгорания частицы кокса.\*

Сланцевый кокс представляет собой в основном пористый минеральный остаток с незначительным содержанием органического вещества (12—16%). Очевидно, что для такого рода топлива эффективность процесса горения зависит от внутренней диффузии окислителя в поры частиц и интенсивности реакции горения на их поверхности. Диффузионные и кинетические свойства частиц сланцевого кокса определяются количеством, размером и формой пор, а также величиной реакционной поверхности, приходящейся на единицу объема частиц. В рассматриваемом чрезвычайно многозольном топливе горючее вещество распределено на поверхности минеральной частицы.<sup>[1]</sup>

Диффузионные и кинетические свойства сланцевого кокса исследовались на сферических образцах размером 4—10 мм, изготовленных из сланца-кукерсита. Для приготовления образцов использовались только те куски сланца, в которых содержание летучих веществ и остаточного углерода совпадали с точностью до сотой доли грамма. Образцы помещались в стальную бомбу, которая перед коксованием продувалась азотом. Коксование проводилось при температуре 800—870°С до полного выделения летучих веществ и разложения карбонатов. После коксования образцы охлаждались в эксикаторе и обмерялись на компараторе. В образец, подготовленный для опыта, заделывалась хромель-алюмелевая термопара, на которой при проведении опыта подвешивался образец.

\* Статья написана по материалам диссертации автора, выполненной под руководством доктора технических наук профессора И. И. Палева.

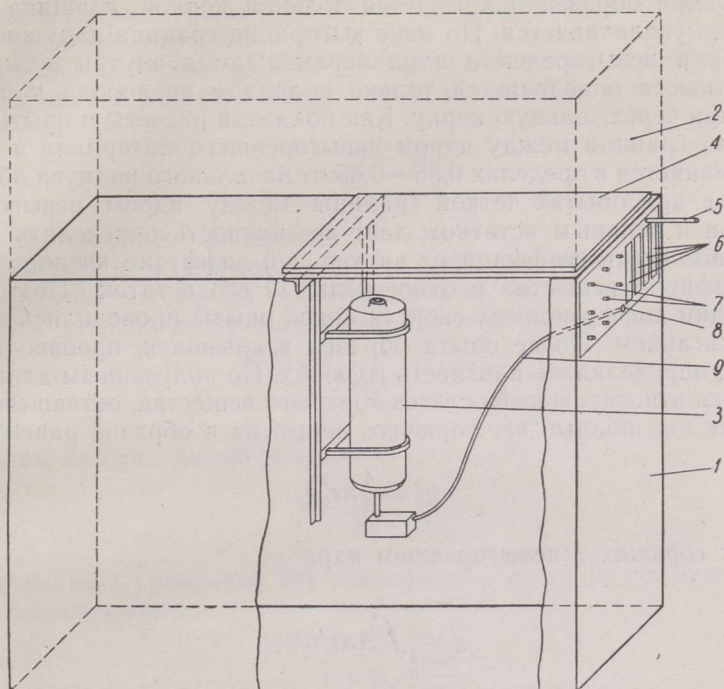


Рис. 1. Схема опытной установки: 1 — реактор; 2 — крышка реактора; 3 — печь; 4 — плита; 5 — вал для подъема печи; 6 — электрические выводы; 7 — патрубки; 8 — вал для регулирования режима печи; 9 — гибкий вал.

Опыты проводились на установке лаборатории теплофизики ЛПИ им. М. И. Калинина (рис. 1). Последняя состояла из бака емкостью около 2 м<sup>3</sup>. Объем бака выбран из расчета, чтобы изменение концентрации кислорода при сжигании 100 мг углерода не превышало 1%. На верхней плите бака 4 были установлены высокочувствительные автоматические магнитоэлектрические весы<sup>[2]</sup>. Под плитой помещалась передвижная электрическая печь 3.

Опыты по определению диффузионных и кинетических свойств кокса необходимо, по мере возможности, проводить во внешнекинетической области процесса горения. Это требование обуславливает проведение опытов при возможно малой концентрации кислорода в газовой среде. Поэтому все опыты проводились при концентрации кислорода 6—8%. Дальнейшее понижение концентрации кислорода в среде лимитировалось, во-первых, продолжительностью опыта, во-вторых, большим расходом используемого азота.

Для определения диффузионных свойств сланцевого кокса печь предварительно нагревалась до заданной температуры 600° С, которая поддерживалась постоянной в течение всего периода проведения опытов. Подготовленный образец подвешивался к коромыслу весов. Поворотом ручки нагретая печь поднималась до такого уровня, что образец оказывался в печи. Изменение веса образца автоматически регистрировалось потенциометром, а мгновенные скорости выгорания — осциллографом СП-6. При температуре 600° С скорость химической реакции сравнительно велика и практически не лимитирует скорости горения. В про-

цессе горения образец покрывается зольной коркой, толщина которой постепенно увеличивается. По мере выгорания граница наружного зольного слоя и невыгоревшего ядра перемещаются внутрь куска и скорость процесса определяется только подводом кислорода к поверхности горения через зольную корку. Как показали расчеты и опыты, наиболее четкая граница между ядром невыгоревшего материала и зольным слоем изменяется в пределах 0,35—0,65 от начального радиуса образца [3]. Получение при опытах четкой границы между ядром невыгоревшего материала и зольным остатком дает возможность определить размеры ядра и рассчитать коэффициент внутренней диффузии кислорода, плотность горючего вещества и относительный его остаток. Поэтому при определении диффузионных свойств кокса опыты проводились с частичным выжиганием. После опыта образец вскрывался, производился обмер ядра, определялась плотность горючих. По полученным данным рассчитывался относительный остаток горючего вещества, оставшегося в образце. Так как полный вес горючего вещества в образце равен

$$g_0 = \frac{4}{3} \pi r_0^3 \gamma_0, \quad (1)$$

а остаток горючих в невыгоревшем ядре —

$$g = \int_0^r 4\pi r^2 dr \gamma_0, \quad (2)$$

где  $g_0$  — начальный вес горючих в образце,  
 $g$  — вес невыгоревших горючих в образце,  
 $r_0$  — начальный радиус образца,  
 $r$  — радиус невыгоревшего ядра,  
 $\gamma_0$  — начальная плотность горючих в материале, —

то средний относительный остаток горючего вещества в куске (для шара) можно выразить через отношение (2) : (1) :

$$\bar{Z} = 3 \int_0^{\psi} \psi^2 d\psi = \psi^3, \quad (3)$$

где  $\bar{Z} = \frac{g}{g_0}$  — относительная плотность горючих,

$\psi = \frac{r}{r_0}$  — относительный радиус,

и относительный выгоревший вес горючего —

$$\Delta \bar{Z} = 1 - \psi^3. \quad (4)$$

При принятой температуре опыта (600°С) скорость процесса определяется только условиями внешней и внутренней диффузии кислорода к поверхности горения [3—5]. Считая диффузию квазистационарной, приравняем поток кислорода, диффундирующий к невыгоревшему ядру, к соответствующему количеству окисляемого углерода и получаем дифференциальное уравнение процесса в безразмерных переменных для шара

$$d\varphi_0(1 - f) = -\psi(1 - \psi) d\psi, \quad (5)$$

где  $\varphi_0$  — безразмерное время процесса, рассчитанное по концентрации

кислорода в газовой среде,  $f$  — степень диффузионности, учитывающая влияние внешней диффузии.

Из принятых соотношений удельная скорость горения углерода — кажущаяся константа скорости реакции ( $K_k$ ) в тех же переменных будет следующей:

$$K_k = \frac{D}{r_0} \frac{\psi}{1 - \psi}, \quad (6)$$

где  $D$  — коэффициент диффузии.

Влияние внешней диффузии определяется величиной константы скорости диффузии кислорода  $\alpha_d$ . Чем больше величина этой константы, тем меньше степень диффузионности. Из известного соотношения

$$\frac{1}{K^*} = \frac{1}{K_k} + \frac{1}{\alpha_d} \quad (7)$$

определяем степень диффузионности:

$$f = \frac{K_k}{K_k + \alpha_d}. \quad (8)$$

Подставляя в уравнение (8) значение  $K_k$ , находим соотношение степени диффузионности

$$f = \frac{1}{1 + \text{Bi}_d \frac{1 - \psi}{\psi}}, \quad (9)$$

$$\text{где } \text{Bi}_d = \frac{\alpha_d r_0}{D_i}.$$

Подставив в уравнение (5) значение степени диффузионности, согласно уравнению (9) после интегрирования получаем безразмерное время процесса до момента, когда ядро имеет относительный размер

$$\varphi_0 = \frac{1 - \psi^3}{3} \left( \frac{3(1 - \psi^2)}{2(1 - \psi^3)} - \frac{\text{Bi}_d - 1}{\text{Bi}_d} \right). \quad (10)$$

Полное время выгорания при  $\psi = 0$

$$\varphi_{\text{полн}} = \frac{1}{3} \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{\text{Bi}_d} \right). \quad (11)$$

Подставляя в уравнение (10) выражение относительного выгоревшего веса [уравнение (4)], получим формулу для расчета коэффициента внутренней диффузии

$$D_i = \frac{\Delta g}{\tau 4\pi C_0 r_0 \beta} \left( \frac{3(1 - \psi^2)}{2(1 - \psi^3)} - A \right), \quad (12)$$

где  $A = \frac{\text{Bi}_d - 1}{\text{Bi}_d}$ ,  $\Delta g$  — выгоревший вес образца,  $\tau$  — время опыта,  $C_0$  — концентрация кислорода в газовой среде,  $\beta = \frac{12}{32}$  — стехиометрический коэффициент.

Из уравнения (12) видно, что при  $\text{Bi}_d = \infty$  и  $A = 1$  процесс проходит в так называемой внешнекинетической области, когда концентрация кислорода на поверхности образца равна его концентрации в газовом объеме, и скорость горения определяется только диффузией через

слой золы. В этом случае при расчетах влияние внешней диффузии можно не учитывать. Однако, как показали опыты, во время горения образца при высокой температуре, особенно в начале процесса, скорость реакции значительна и концентрация кислорода на поверхности образца ниже, чем в газовой среде. Полученные при этом величины коэффициента внутренней диффузии преуменьшены.

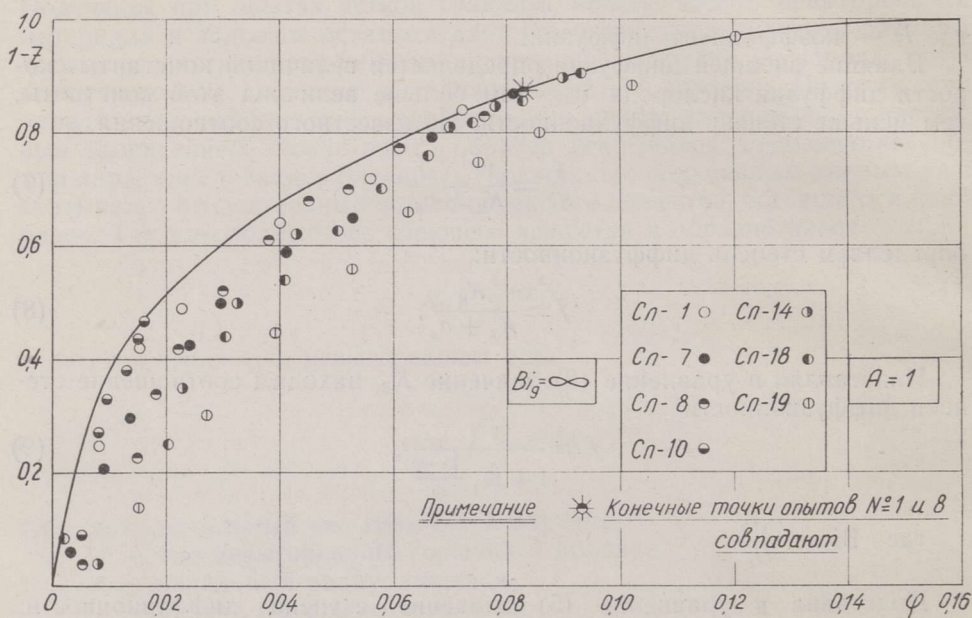


Рис. 2. Протекание процесса горения во внутренне-диффузионной области без учета влияния внешней диффузии.

На рис. 2 показаны результаты обработки опытных данных без учета влияния внешней диффузии при  $Bi_d = \infty$  и  $A = 1$ . Последняя точка совпадает с теоретической кривой по значению  $\varphi$ , определенному по диаметру невыгоревшего ядра и диаметру образца. Кажущееся отклонение протекания процесса от теоретически рассчитанного может быть объяснено влиянием внешней диффузии. Для многозольных топлив степень диффузионности определяется значением критерия

$$Bi_d = Nu_d \frac{D_0}{D_1}, \quad (13)$$

где  $D_0$  — коэффициент диффузии кислорода в среде,  $D_1$  — коэффициент внутренней диффузии. Значения  $Bi_d$  были получены из опытных данных. С этой целью в каждом опыте совместным решением уравнения (10) для конечной и любой промежуточной точки опытной кривой определялись масштаб времени и значения коэффициента  $A = \frac{Bi_d - 1}{Bi_d}$ .

Знание величины  $A$  позволило уточнить значение коэффициента внутренней диффузии (с учетом влияния внешней), приближенно найти значения критерия  $Nu_d$  и определить  $Bi_d$ .

На рис. 3 приведены результаты опытов с учетом влияния внешней диффузии при значении  $A = 0,85$  и  $Bi_d = 6,7$ . Как видно из рисунка, все обработанные опыты хорошо обобщаются теоретической зависимостью, полученной с учетом влияния внешней диффузии.

При указанных условиях критерий  $Nu_d$  равен 1,7. Для сланцевого кокса рекомендуется в качестве основы для расчетов скорости выгорания  $D_i = 0,4 \text{ см}^2/\text{сек}$ .

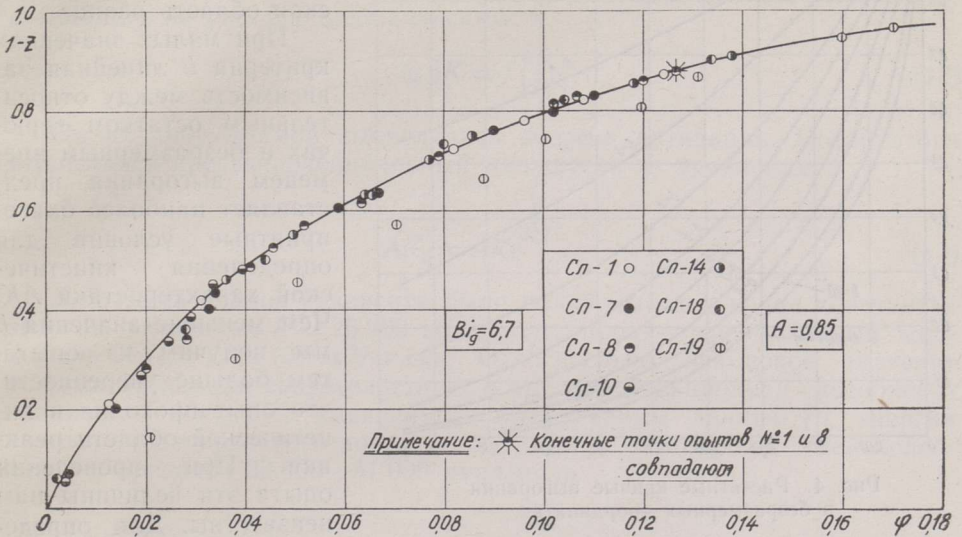


Рис. 3. Протекание процесса горения во внутренне-диффузионной области с учетом влияния внешней диффузии.

Для исследования кинетических свойств сланцевого кокса и влияния кинетики на ход процесса горения были проведены опыты на образцах размером 4—7 мм в интервале температур от 250 до 500° С до полного выгорания органического вещества. В области означенных температур скорость горения ограничена только подводом кислорода из газовой среды к частице топлива, пропорциональна остатку горючих и не зависит от диффузионных свойств материала. Кажущаяся константа скорости реакции также пропорциональна остатку горючих и радиусу образца. Горение протекает равномерно по всему куску, вследствие чего плотность горючих и концентрация кислорода практически одинаковы для всех точек куска. Математически для этой области процесс в безразмерных переменных может быть описан уравнением

$$\frac{d\bar{Z}}{d\varphi} = -b^2\bar{Z}. \quad (14)$$

Относительный остаток горючих в каждой точке куска будет равен:

$$\bar{Z} = e^{-b^2\varphi}, \quad (15)$$

где определяющий критерий процесса  $b^2 = \frac{AK\gamma_0 r_0^2}{D_i}$ .

В этот критерий входят как кинетический показатель процесса ( $K$ ), так и характеристика диффузии кислорода внутрь образца. В него входит также начальный размер образца и характеристика пористой структуры ( $A\gamma_0$ ). Критерий характеризует соотношение между скоростями химической реакции и диффузии.

При  $b = \infty$  (большой кусок, высокая температура, малый коэффициент диффузии — очень мелкие поры) наступает внутренне-диффузионная область реакции.

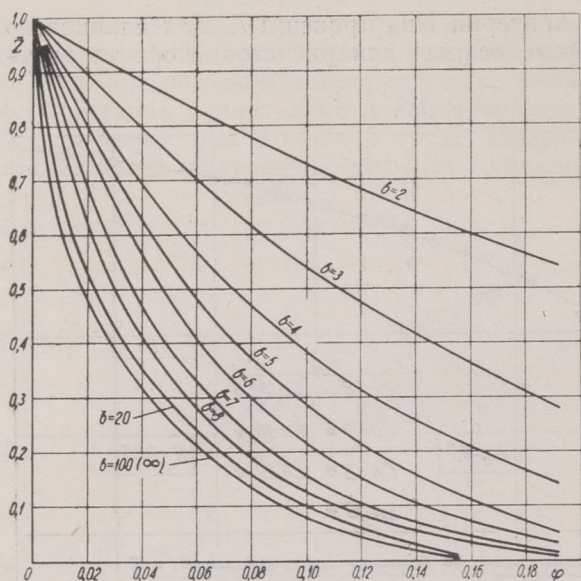


Рис. 4. Расчетные кривые выгорания в безразмерных координатах.

При  $b = 0$  (низкие температуры, малые размеры куска) наступает внутренне-кинетическая область реакции.

При малых значениях критерия  $b$  линейная зависимость между относительным остатком горючих и безразмерным временем выгорания представляет наиболее благоприятные условия для определения кинетической характеристики АК. Чем меньшие значения  $b$  мы получим из опыта, тем больше уверенности, что опыт проходил в кинетической области реакции. При проведении опыта эти величины нам неизвестны. Для определения значения  $b$  после окончания опыта (по

исходным данным) находился масштаб безразмерного времени:

$$\frac{\varphi}{\tau} = \frac{D_1 \beta c_1}{r_0^2 \gamma_0}, \quad (16)$$

где  $c_1$  — концентрация на поверхности образца. По полученному масштабу строилась опытная кривая  $\lg \bar{z} = \bar{z}(\varphi)$ , которая сопоставлялась с теоретической кривой, изображенной на рис. 4 для определения величины  $b$ . Расчет величины АК производился по формуле

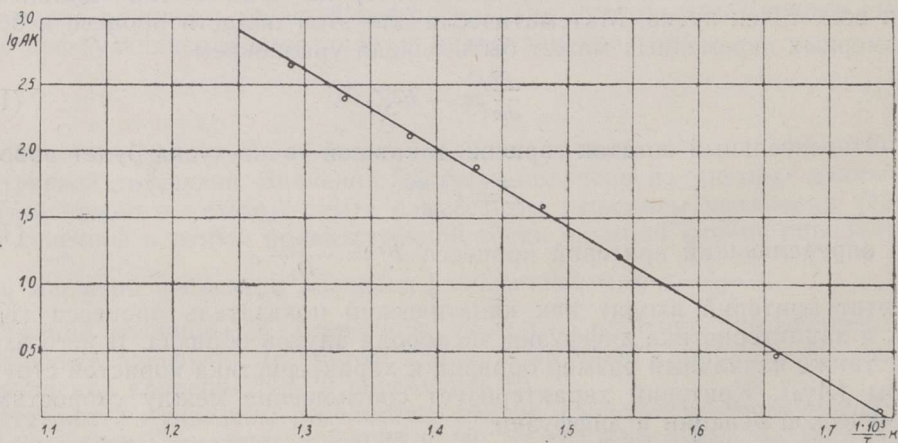


Рис. 5. Зависимость кинетической характеристики сланцевого кокса от температуры.

$$AK = \frac{b^2 \varphi}{\tau \beta c_1}. \quad (17)$$

Полученные для различных температур средние значения  $AK$  представлялись на рис. 5 в виде зависимости

$$\lg AK = f\left(\frac{1}{T}\right). \quad (18)$$

По наклону прямой вычислялась энергия активации. После этого вычислялся предэкспоненциальный множитель из уравнения

$$AK_0 = AK e^{\frac{E}{RT}}. \quad (19)$$

Для кокса сланца-кукерсита были получены следующие константы: энергия активации  $E = 26\,900$  ккал/моль, предэкспоненциальный множитель  $AK_0 = 1,85710^{10}$  м<sup>3</sup>/кг сек. Относительно невысокое значение энергии активации свидетельствует о высокой реакционной способности сланцевого кокса. По имеющимся литературным данным [6], энергия активации натурального кокса в зависимости от природы углей колеблется в пределах 33 000—51 000 ккал/моль.

### Выводы

1. Исследованы весовым методом диффузионные и кинетические свойства кокса сланца-кукерсита в интервале температур от 250 до 600° С.

2. На основании опытных данных определена средняя величина — коэффициент внутренней диффузии ( $D_i$ ), оказавшийся при 600° С равным  $4 \cdot 10^{-5}$  м<sup>2</sup>/сек. Показано влияние внешней диффузии, особенно в начале процесса горения, и ее зависимость от условий внешнего переноса.

3. Полученные значения предэкспоненциального множителя ( $AK_0 = 1,85710^{10}$  м<sup>3</sup>/кг сек) и энергии активации ( $E = 26\,900$  ккал/моль) свидетельствуют о высокой реакционной способности сланцевого кокса, что позволяет осуществлять процессы его сжигания при умеренных температурах (900—1000°) с высокой интенсивностью.

4. Изучение диффузионных и кинетических свойств сланцевого кокса показало, что для куска кокса размером 600—800 м и выше уже при температурах 600—850° С процесс горения полностью определяется условиями диффузионного переноса как между окружающей средой и поверхностью куска, так и внутри куска топлива. При этом зависимость скорости выгорания от температуры должна быть обычной для диффузионных процессов ( $V = \sqrt{T}$ ).

Даже в случае очень малой точности всех проведенных нами определений и считаясь с возможностью ошибки в определении величин  $K$  и  $E$ , достигающей десятков процентов, все же можно сделать вывод, что при исследованных температурах (600—850° С) и размерах частиц (более 600 м) кинетика практически роли не играет и процесс может считаться протекающим в диффузионной области.

5. Для реализации высокой реакционной способности сланцевого кокса, снижения диффузионного сопротивления и интенсификации процесса необходимо разрабатывать технологические процессы, основанные на применении кокса в мелкозернистом или дробленом виде.



## ЛИТЕРАТУРА

1. Х. К. Труу, Теория и практика сжигания сланца, Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук, Энергетический институт им. Г. М. Кржижановского АН СССР, Москва, 1951.
2. М. А. Гуревич, К. П. Малюс Малицкий, Самопищущие магнитоэлектрические весы, ЖТФ, т. XXIV, вып. 9, 1954.
3. М. А. Гуревич, И. И. Палеев, Ю. А. Тимошин, Процесс выжигания горючих добавок из пористых материалов, ЖТФ, т. XXIV, вып. 4, 1954.
4. А. С. Предводителев, Л. Н. Хитрин и др., Сб. Горение углерода, Изд. АН СССР, 1949.
5. М. А. Гуревич, И. И. Палеев, К вопросу о роли объемного реагирования при окислении углерода, ЖТФ, т. XXIII, вып. 11, 1953.
6. В. А. Ершов, В. В. Померанцев, К вопросу изучения реакции восстановления углекислоты коксами натуральных углей, ЖПХ, т. XXIV, вып. 5, 1951.

Институт энергетики  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
18 IX 1957

### KUKERSIIDIKOKSI DIFUSIOONILISTEST JA KINEETILISTEST OMADUSTEST

L. Silov

Resümee

Artiklis esitatakse kukersiidikoksi difusiooniliste ja kineetiliste omaduste uurimise tulemusi, mis on saadud kaalulise meetodi põhjal temperatuuridel 250—600° C.

Katseandmete põhjal määrati sisemise difusiooni koefitsiendi keskmine suurus  $D_1 = 0,4 \text{ cm}^2/\text{sek}$ . 600° C juures. Ühtlasi on näidatud välise difusiooni toimet, eriti põlemisprotsessi alguses, ning selle sõltuvus välisülekande tingimustest.

Saadud kineetilised tunnused  $AK_0 = 1,857 \cdot 10^{10} \text{ m}^3/\text{kg sek}$  ja aktivatsioonienergia  $E = 26\,900 \text{ kcal/mol}$  iseloomustavad põlevkivikoksi kõrget reaktsioonivõimet, mille tõttu tema põlemine madalatel temperatuuridel (900—1000° C) kulgeb suure intensiivsusega. Uurimise tulemused näitavad, et 600—800  $\mu$  ja suuremate koksitükkide puhul võib juba temperatuuril 600—850° C määrata põlemise toimet täielikult difuusse ülekande alusel nii ümbritseva keskkonna ja kütusetüki pinna vahel kui ka kütusetüki sees. Põlemiskiiruse sõltuvus temperatuurist on siinjuures samasugune, nagu difusiooniprotsesside puhul.

Vaatamata sellele, et katsetulemused on küllaltki ebatäpsed, ning arvestades seda, et viga võib tunnuste  $K$  ja  $E$  väärtustes tekkida kümnete protsentide ulatuses, võime siiski teha järelduse, et temperatuuril 600° C ja osakeste mõõtmetel üle 600  $\mu$ , ei oma kineetiline toime praktilist tähtsust ja protsessi võib lugeda difuusses piirkonnas kulgevaks.

Silmas pidades põlevkivikoksi kõrget reaktsioonivõimet, difuusse takistuse vähendamist ja protsessi intensiivistamise võimalust, on ratsionaalne välja töötada ja pooltööstuslikult kontrollida peeneteralise või peenendatud põlevkivikoksi põletamise tehnoloogilist protsessi.

Eesti NSV Teaduste Akadeemia  
Energeetika Instituut

Saabus toimetusse  
18. IX 1957

### DAS DIFFUSIONSVERMÖGEN UND DIE KINETISCHEN EIGENSCHAFTEN DES KUKERSITKOKSES

L. Schilow

Zusammenfassung

Der Artikel behandelt eine Untersuchung des Diffusionsvermögens und der kinetischen Eigenschaften des Kukersit-Brennschieferkokes bei 250—600° C, ermittelt durch die Methode des Wägens.

Die Versuchangaben bestimmen die mittlere Grösse, den Koeffizienten der inneren Diffusion  $D_1 = 0,4 \text{ cm}^2/\text{sek}$  bei 600° C, sowie die Wirkung der äusseren Diffusion, nament-

lich zu Beginn des Verbrennungsprozesses, und den Zusammenhang dieser Wirkung mit den Bedingungen der äusseren Übertragung des Sauerstoffs auf die feste Oberfläche.

Die festgestellten kinetischen Konstanten  $AK_0 = 1,857 \cdot 10^{10}$  m<sup>3</sup>/kg sek. und die Aktivierungsenergie  $E = 26\,900$  kcal/Mol zeugen von hohem Reaktionsvermögen des Brennschieferkokses, das sehr intensive Verbrennungsprozesse bei mässigen Temperaturen (900—1000°) gestattet.

Die Untersuchung der kinetischen und Diffusionseigenschaften des Brennschieferkokses ergibt, dass für ein Stück Koks von 600—800  $\mu$  und darüber der Verbrennungsprozess bereits bei 600—850° C vollständig durch die Verhältnisse der Diffusionsübertragung bestimmt wird, und zwar sowohl zwischen dem Medium und der Oberfläche des Stücks Brennstoff als auch im Inneren des Stückes selbst.

Zur besseren Verwertung des hohen Reaktionsvermögens des Brennschieferkokses, zum Intensivieren des Verbrennungsprozesses durch Herabsetzung des Diffusionswiderstandes, ist es angezeigt, vollkommenerer technologische Methoden auszuarbeiten, die auf der Verwendung gut zerkleinerten Kokes basieren.

Institut für Energetik  
der Akademie der Wissenschaften der Estnischen SSR

Eingegangen  
am 18. Sept. 1957