

Симпозиум ООН  
по разработке и использованию  
горючих сланцев

С е к ц и я П

Г.Н. Скрынникова и Н.Д. Шевкунов

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛАНЦЕВ И  
ПРОДУКТОВ ИХ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ

СССР ВНИИНефтехим

Таллин 1968



Симпозиум ООН  
по разработке и использованию  
горючих сланцев

С е к ц и я П

Г.Н.Скрынникова и Н.Д. Шевкунов

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛАНЦЕВ И  
ПРОДУКТОВ ИХ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ

СССР ВНИИНефтехим

Таллин 1968

Tartu Riikliku Ülikooli  
Raamatukogu

223 039

ARHIIVKOGU

Редактор Л.А. Наппа

Сдано в печать 27.У 1968 г.

Бумага 60x84/16. Печ. л. 1,5. Усл. печ. л. 1,4. Тираж 300.  
МВ-05078. Зак. № 258. Ротапринт ТПИ, Таллин, Пикк ялг, 14

Бесплатно

Для выполнения тепловых расчетов процессов термической переработки сланца и сланцевой смолы необходимо знание их теплофизических характеристик — коэффициентов теплоемкости, температуропроводности и теплопроводности. Несмотря на важность этого вопроса, в литературе отсутствуют систематизированные сведения по теплофизическим свойствам сланца и сланцевых продуктов, а отдельные сообщения зачастую противоречат друг другу.

В настоящем докладе предпринята попытка систематизировать имеющиеся данные по теплоемкости, теплопроводности и температуропроводности прибалтийского сланца-кукерсита и продуктов его термического разложения: коксозольного остатка и смолы. На основании анализа этих данных даются рекомендации по практическому их использованию.

При нагревании куска сланца до начала термического разложения, то есть в период, когда еще не происходят физико-химические превращения вещества, теплофизические характеристики остаются одинаковыми для всех слоев куска и являются лишь функциями температуры. После достижения температуры разложения и образования периферийного слоя полуккса возникают различия в теплофизических свойствах наружных слоев и центрального ядра куска. Теплофизические константы куска в целом при этом изменяются от тех значений, которые соответствуют сланцу, до значений, присущих полукксу и коксу.

Если нагреванию подвергается влажный сланец, то аналогичные изменения теплофизических свойств материала происходят также и в период испарения влаги.

В связи с большими методическими трудностями определения теплофизических констант при высоких температурах в условиях процесса термического разложения органического вещества сланца большинство работ выполнено при невысоких температурах. Теплофизические свойства сланца и кокса, как и всякого твердого вещества, определяются следующими характеристиками материала: химическим составом, структурой, пористостью, влажностью. Поскольку невозможно дать зависимость теплофизических свойств одновременно от всех этих характеристик, то обычно дается зависимость теплофизических свойств от основного показателя качества сланца и кокса — содержания органического вещества с указанием на степень измельченности материала.

## I. Теплофизические свойства сланца и коксозольного остатка

### а. Теплоемкость

Первое определение теплоемкости сланца было сделано К.Я. Лутсом [1] на основании элементарного состава керогена и анализов минеральной части сланца. По его данным теплоемкость керогена равна 0,36 ккал/кг.град, теплоемкость минеральной части — 0,18 ккал/кг.град.

По определению Труу [2] теплоемкость минеральной части сланца также равна 0,18 ккал/кг.град. В.В.Померанцевым [4] определена теплоемкость сланца, содержащего золы от 10 до 39%. Теплоемкость при 20°C натурального сланца и сланца, предварительно нагретого до 300°C, равна 0,27 ккал/кг-Град, для сланца предварительно нагретого до 700°C, то есть для полукокса, она равна 0,25 ккал/кг.град.

По данным В.А. Холлера [3], средняя теплоемкость полукокса в интервале температур от 20 до 500<sup>0</sup>С равна 0,265 ккал/кг, град.

Д.К. Коллеровым и Н.И. Матвеевой [5] на основании калориметрических измерений удельной теплоемкости технологического сланца, кокса камерных печей и сланцевого концентрата выведены следующие уравнения теплоемкостей:

Для сланца

$$C_{\text{ист}} = 0,139 + (0,001227 + 0,00000504 t) \cdot Oв + 0,000906 t \quad (1)$$

$$C_{\text{ср}} = 0,139 + 0,001227 + 0,00000252 (t_1 + t_2) / \cdot Oв + 0,000453 (t_1 + t_2), \quad (2)$$

где Oв — содержание органического вещества в сланце, вес %.

Для сланцевого кокса

$$C_{\text{ист}} = 0,161 + 0,000638 t \quad (3)$$

$$C_{\text{ср}} = 0,161 + 0,000319 (t_1 + t_2). \quad (4)$$

Уравнения (1) (2) (3) (4) составлены для прибалтийского сланца с содержанием влаги 1,5% и сланцевого кокса камерных печей. До температуры 300–350<sup>0</sup> расчеты по этим уравнениям возможны с погрешностью 3%

Г.Н.Скрынниковой, Е.С. Авдониной, М.М.Голянд и Л.Я.Ахмедовой [6] для изучения теплоемкости был использован метод регулярного теплового режима. На основании исследования девяти образцов сланца и породных прослоек с содержанием органического вещества от 6,6 до 63,4% в температурном интервале от 0<sup>0</sup> до 90<sup>0</sup> предложено расчетное уравнение:

$$C_{\text{ист}} = 0,178 + 0,00138 \cdot Oв. + 0,0004 t. \quad (5)$$

Рассматривая прибалтийский горючий сланец как сумму трех основных составляющих — алюмосиликатной части (АС), карбонатной части (К) и органического вещества (Г), а коксо-зольный остаток как сумму четырех составляющих, в которую

помимо указанных трех компонентов, входят еще и окислы от разложения карбонатов (ОК), Д.К.Коллеров предложил для расчета теплоемкости сланца и коксозольного остатка следующее общее уравнение теплоемкости смеси твердых веществ [7,8] :

$$C_{\text{ср}} = \Sigma A + \Sigma B \frac{T_1 + T_2}{2} - \frac{\Sigma C}{T_1 \cdot T_2} \frac{\text{ккал}}{\text{кг} \cdot \text{град}} \quad (6)$$

Коэффициенты уравнения (6) имеют следующие значения:  
для сланца

$$A = 0,171 \cdot \text{АС} + 0,197 \cdot \text{К} + 0,131 \cdot \Gamma$$

$$B = 0,000136 \cdot \text{АС} + 0,000119 \cdot \text{К} + 0,000693 \cdot \Gamma$$

$$C = 2605 \cdot \text{АС} + 3073 \cdot \text{К},$$

для коксозольных остатков

$$A = 0,176 \cdot \text{ОК} + 0,202 \cdot \text{АС} + 0,197 \cdot \text{К} + 0,152 \cdot \Gamma$$

$$B = 0,0000865 \cdot \text{ОК} + 0,000101 \cdot \text{АС} + 0,000119 \cdot \text{К} + 0,000223 \cdot \Gamma$$

$$C = 192 \cdot \text{ОК} + 4828 \cdot \text{АС} + 3073 \cdot \text{К} + 9744 \cdot \Gamma$$

Коэффициенты уравнения теплоемкости (6) рассчитаны по составу минеральной и органической частей сланца и коксозольного остатка. Правильность этого уравнения подтверждена сравнением расчетных данных с экспериментальными.

При использовании уравнений (5) и (6) получаются сопоставимые между собой результаты. Они согласуются также с последними экспериментальными данными А.А. Агроскина и Г.Пончарова [9] по теплоемкости сланца, полученными методом количественной термографии в интервале температур от 100 до 900° для сланца, содержащего 36,4% органического вещества. Уравнение (1) имеет слишком большой температурный коэффициент теплоемкости (0,000906) и дает завышенный результат. Для практического использования рекомендуются уравнения (5) и (6) - для расчета теплоемкости сланца, и уравнение (6) для расчета теплоемкости коксозольного остатка.

б) Температуропроводность сланца и  
коксовольного остатка

Для расчета температуропроводности сланца в интервале температур 0 - 100°C Г.Н.Скрынниковой, Е.С.Авдониной, М.М.Голянд и Л.Я. Ахмедовой [6] на основании экспериментальных определений на образцах с различным содержанием органического вещества (от 6 до 92% - для порошков и от 6 до 63% для кусков) предложены следующие эмпирические уравнения:

для порошкового сланца

$$a = (6,5 - 0,3 Oв + 0,004 t) \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{час}, \quad (7)$$

для кусков

$$a = (10,6 - 0,09 Oв + 0,007 t) \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{час}, \quad (8)$$

где  $Oв$  - содержание органического вещества в сланце, вес. %  
 $t$  - температура, °C.

И.Л.Фарберовым, Е.С. Авдониной, Н.П. Юрьевской [10] определена температуропроводность целиков сланца при 60°C, в зависимости от температуры их предварительного нагревания. Полученные данные приведены в таблице I.

Т а б л и ц а I

| Температура предварительной обработки образцов, °C | 100  | 200  | 300  | 400  | 500  | 600  | 700  |
|--|------|------|------|------|------|------|------|
| $a \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{час}$           | 5,24 | 5,62 | 5,47 | 5,47 | 7,13 | 8,26 | 9,34 |

Как видно из данных таблицы I, предварительное нагревание до 450°C не влияет на температуропроводность сланца. Начиная с 450°C температуропроводность вещества резко возрастает, что объясняется уменьшением объемной теплоемкости материала вследствие выделения летучих веществ при предварительном нагревании. Иначе говоря, начиная с 450°C речь идет уже не о сланце, а о продукте его термического разложения - полукоксе.

По данным Н.Д. Шевкунова [II], температуропроводность влажного сланца в куске при содержании воды 9-14% изменяется от  $8,5 \cdot 10^{-4}$  до  $12 \cdot 10^{-4}$  м<sup>2</sup>/час в зависимости от содержания органического вещества. В процессе сушки эффективная температуропроводность сланца понижается вследствие того, что значительное количество тепла (более 50 %) расходуется в скрытую теплоту парообразования.

Минимального значения ( $2,5 \cdot 10^{-4} + 3,5 \cdot 10^{-4}$  м<sup>2</sup>/час) температуропроводность достигает в конце периода сушки и зависит от фактора, представляющего собой произведение содержания влаги в сланце ( $W$  в %) на содержание органического вещества ( $Oв$  в %) -  $W \cdot Oв$ , что подтверждается графиком рис. I [II].

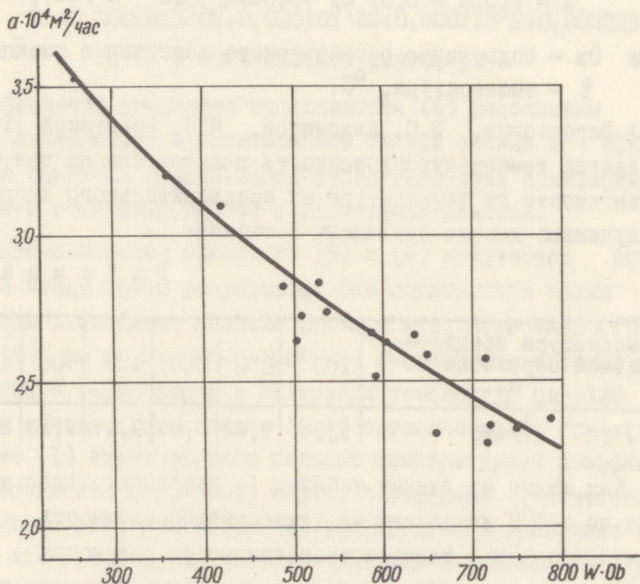


Рис. I. Зависимость минимальных значений коэффициента температуропроводности сланца в период сушки от его качества.

По данным работы М.Я. Губергрица и К.А. Куйва [12], в которой определения сделаны методом изучения температурных полей в образце при нестационарном тепловом режиме, температуропроводность сланца в интервале температур от 200 до 400–450°C практически остается постоянной и затем повышается с определенной скоростью, зависящей от крупности сланца.

Близкие к ним данные получены в работе Н.Д.Шевкунова [11], в которой для интервала температур 300–450°C установлена зависимость коэффициента температуропроводности сланца от содержания органического вещества, изображенная на графике рис. 2.

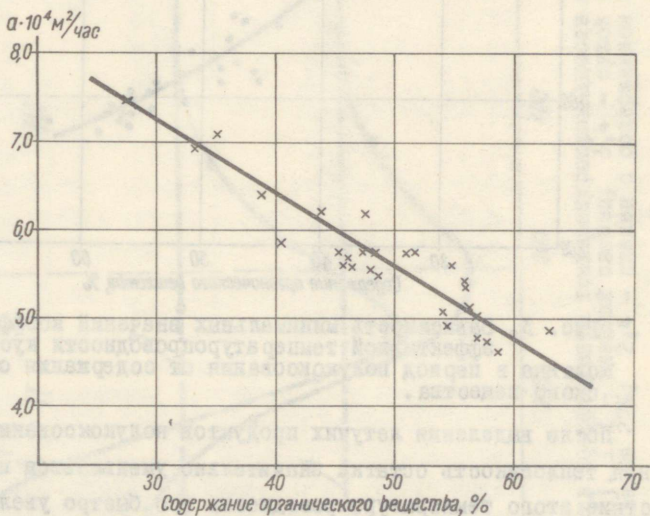


Рис. 2. Зависимость коэффициента температуропроводности сухого сланца от содержания органического вещества

Данные М.Я. Губергрица и К.А. Куйва [12] для интервала 400–550°C не отражают влияния эндотермического процесса разложения органического вещества сланца. По данным работы Н.Д. Шевкунова [11], нагрев вещества в этом интервале температур замедляется за счет расхода тепла на процесс разложения и коэффициент температуропроводности, как и при

сушке, уменьшается, достигая минимального значения в конце процесса разложения. Зависимость минимальных значений температуропроводности кускового сланца от его качества для этого периода представлена на графике рис. 3.

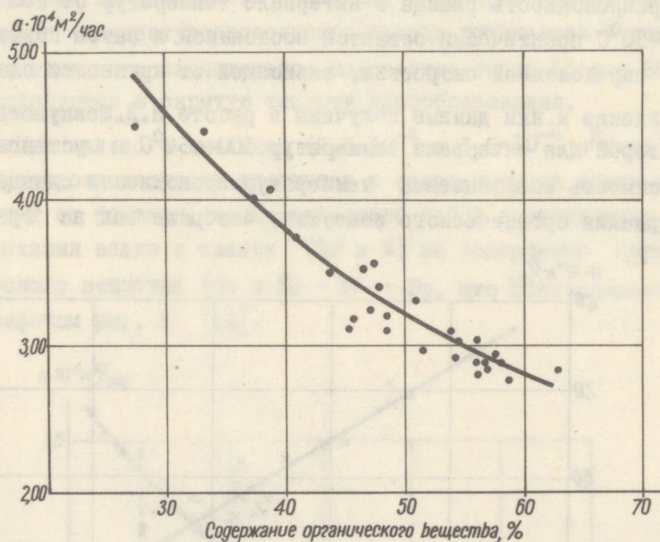


Рис. 3. Зависимость минимальных значений коэффициента эффективной температуропроводности кускового сланца в период полукоксования от содержания органического вещества.

После выделения летучих продуктов полукоксования объемная теплоемкость остатка значительно уменьшается и вследствие этого температуропроводность его быстро увеличивается по сравнению с температуропроводностью сланца.

О величине и характере изменений температуропроводности коксозольного остатка с повышением температуры можно судить по данным табл. I и 2.

Изменения температуропроводности на различных стадиях нагревания представлены на рис. 4.

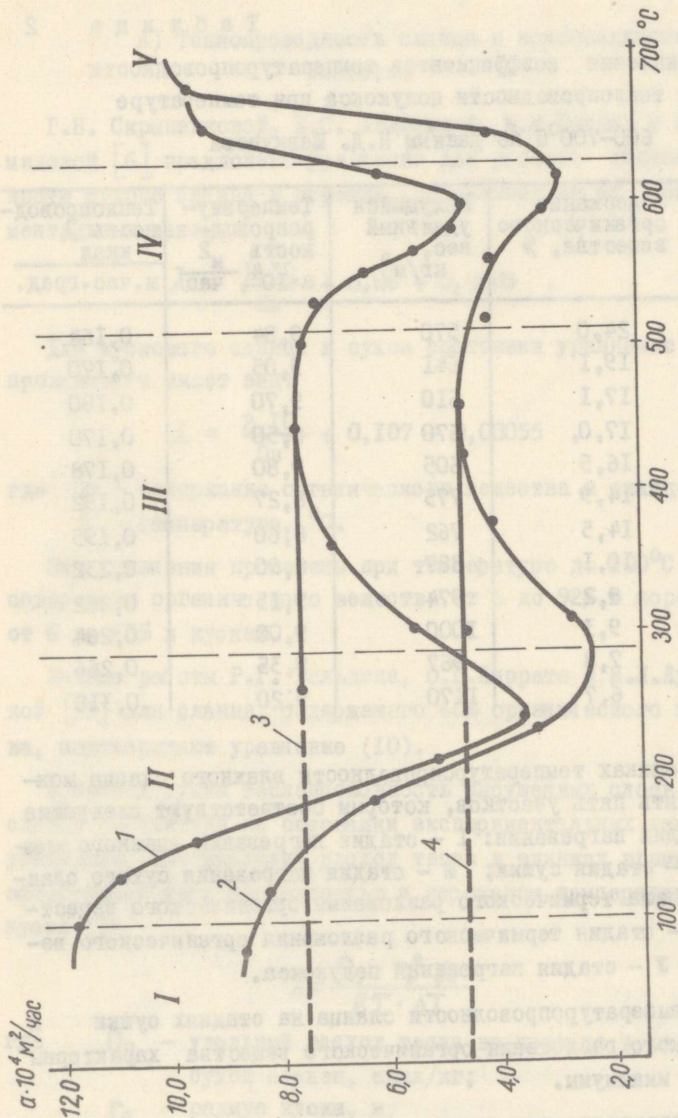


Рис. 4. Зависимость коэффициента температуропроводности сланца от температуры по данным [1]. 1, 2 - влажный сланец; 3, 4 - сухой сланец; 1, 5 - сланец с содержанием Ов 27%; 2, 4 - сланец с содержанием Ов 60%.

Значения коэффициентов температуропроводности  
и теплопроводности полукочка при температуре

600–700°С по данным Н.Д. Шевкунова

| № опы-<br>та | Содержание<br>органического<br>вещества, % | Кажущийся<br>удельный<br>вес,<br>кг/м <sup>3</sup> | Температу-<br>ропровод-<br>ность $\frac{m^2}{a \cdot 10^4, \text{ час}}$ | Теплопровод-<br>ность $\lambda$                        |
|--------------|--|--|--|--|
|              |  |  |  | $\frac{\text{ккал}}{\text{м. час} \cdot \text{град.}}$ |
| 1            | 24,0                                       | 570  | 9,84   | 0,164  |
| 8            | 19,1                                       | 641  | 9,05   | 0,170  |
| 2            | 17,1                                       | 610  | 9,70   | 0,180  |
| 28           | 17,0                                       | 670  | 8,50   | 0,170  |
| 22           | 16,5                                       | 605  | 9,80   | 0,178  |
| 29           | 14,9                                       | 775  | 8,27   | 0,192  |
| 13           | 14,5                                       | 762  | 8,60   | 0,195  |
| 16           | 10,1                                       | 887  | 8,90   | 0,232  |
| 24           | 9,2  | 974  | 9,15   | 0,262  |
| 6            | 9,3  | 1000   | 9,00   | 0,264  |
| 32           | 7,8  | 967  | 9,35   | 0,266  |
| 17           | 6,7  | 1170   | 9,20   | 0,318  |

На графиках температуропроводности влажного сланца можно выделить пять участков, которым соответствуют следующие пять стадий нагревания: I – стадия нагревания влажного сланца; II – стадия сушки; III – стадия нагревания сухого сланца до начала термического разложения органического вещества; IV – стадия термического разложения органического вещества и V – стадия нагревания полукочка.

Для температуропроводности сланца на стадиях сушки и термического разложения органического вещества характерны глубокие минимумы.

Для предварительно высушенного сланца стадии I, II и III объединяются в одну стадию нагревания до начала термического разложения.

в) Теплопроводность сланца и коксозольного остатка

Г.Н. Скрынниковой, Е.С. Авдониной, М.М.Голянд и Л.Я.Ахмедовой [6] предложено уравнение для расчета теплопроводности сухого сланца в порошке, основанное на их экспериментальных данных:

$$\lambda = \frac{1,30}{Oв} + 0,06 + 0,0003 \quad (9)$$

Для кускового сланца в сухом состоянии уравнение теплопроводности имеет вид:

$$\lambda = \frac{2,10}{Oв} + 0,107 + 0,00055 \quad (10)$$

где  $Oв$  - содержание органического вещества в сланце, вес. %  
 $t$  - температура, °C.

Эти уравнения проверены при температуре до 100°C при содержании органического вещества от 6 до 92% в порошках и от 6 до 63% в кусках.

Данные работы Р.Г. Вальдека, О.Г.Киррета и Н.Л.Луцковской [13] для сланца, содержащего 60% органического вещества, подтверждают уравнение (10).

В период сушки теплопроводность высушенных слоев куска сланца рассчитана на основании экспериментальных данных по уравнению, связывающему расход тепла в единицу времени с эффективной теплопроводностью и перепадом температуры в куске [14]

$$\lambda = \frac{Q_y \cdot r_0^2 \gamma_0}{6\tau \cdot \Delta T} \quad (11)$$

где  $Q_y$  - удельный расход тепла на процесс в расчете на сухой сланец, ккал/кг;  
 $r_0$  - радиус куска, м;  
 $\gamma_0$  - кажущийся удельный вес сланца, кг/м<sup>3</sup>;  
 $\tau$  - время протекания процесса, час;  
 $\Delta T$  - средняя разность температур наружной и реакционной поверхностей куска.

Результаты расчета теплопроводности по уравнению (II) приведены на рис. 5.

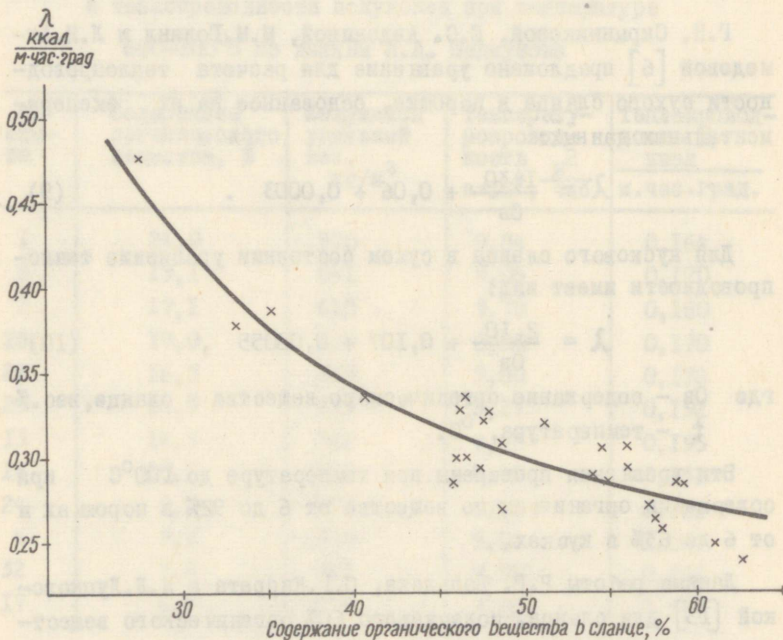


Рис. 5. Зависимость коэффициента эффективной теплопроводности сланца в период сушки от содержания органического вещества

Как видно из этого графика, теплопроводность сланца в процессе сушки ниже на 30–40%, чем у влажного сланца, но благодаря интенсификации теплопередачи конвекцией за счет выделяющихся водяных паров она при той же температуре на 30–40% выше, чем у предварительно высушенного сланца.

На стадии активного термического разложения органического вещества теплопроводность сланца значительно возрастает за счет того, что выделяющиеся летучие продукты интенсифицируют внутренний конвективный теплообмен и тем самым повышают общую теплопроводность материала. Теплопроводность на

этой стадии нагревания, определенная по уравнению (II), имеет значения от 0,360 до 0,660 ккал/м·час·град и зависит от состава материала как это показано на графике рис. 6 [14].

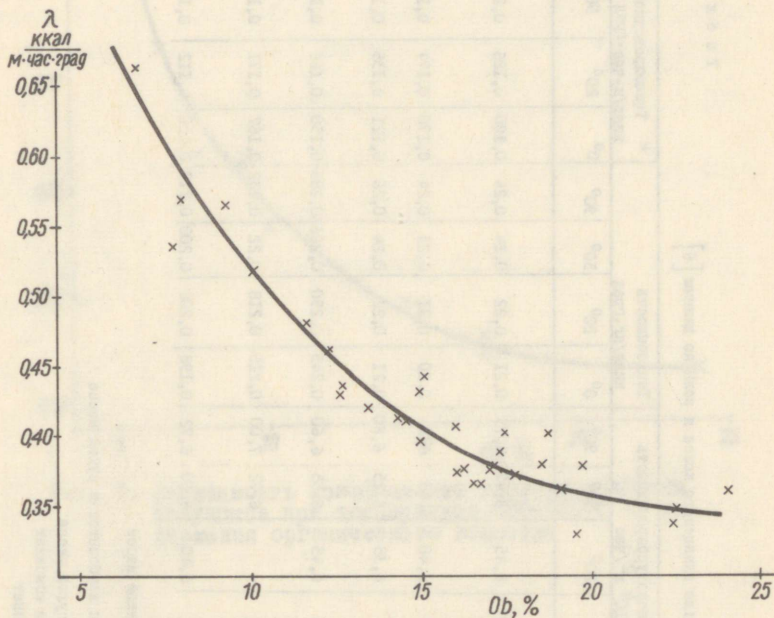


Рис. 6. Зависимость коэффициента эффективной теплопроводности полукокса в период выделения летучих продуктов полукоксования от содержания органического вещества

После завершения выделения летучих веществ теплопроводность полукокса снижается примерно в два раза [II], но характер зависимости ее от качества материала, как можно видеть на рис. 7, сохраняется.

Изменение теплопроводности сланца в процессе нагревания от нормальной температуры до образования полукокса (до  $600^{\circ}\text{C}$ ) приведено на рис. 8.

Теплофизические характеристики коксозольного остатка промышленной переработки сланца в камерных печах ("камерный кокс") и газогенераторной золы в порошках при температурах до  $100^{\circ}\text{C}$  приведены в табл. 3.

Теплофизические свойства сланцевого кокса и золы по данным [6]

| Материал                                       | Характеристика материала               |                               |                            |                                     | Температуропроводность<br>$\alpha \cdot 10^4$<br>$\text{м}^2/\text{час}$ |      |      |      | Теплоемкость<br>ккал/кг·град |       |       |       | Теплопроводность<br>ккал/м·час·град |       |       |       |
|--|--|-------------------------------|----------------------------|-------------------------------------|--|------|------|------|------------------------------|-------|-------|-------|-------------------------------------|-------|-------|-------|
|  | $\text{A}_{\text{пр}}^{\text{с}}$<br>% | $\text{CO}_2^{\text{с}}$<br>% | $\text{Г}^{\text{с}}$<br>% | $\text{У}$ каж<br>г/см <sup>3</sup> | 0°   | 20°  | 50°  | 90°  | 0°                           | 20°   | 50°   | 90°   | 0°                                  | 20°   | 50°   | 90°   |
|  |  |                               |                            |                                     |  |      |      |      |                              |       |       |       |                                     |       |       |       |
| Камерный кокс,<br>СПК - Кохтла-<br>Ярве        | 66,0                                   | 10,1                          | 23,9                       | 1,02                                | 8,10   | 8,45 | 8,47 | 8,75 | 0,21                         | 0,22  | 0,24  | 0,24  | 0,180                               | 0,186 | 0,200 | 0,214 |
| Камерный кокс,<br>СПК - Кохтла-<br>Ярве        | 66,0                                   | 24,5                          | 9,5                        | 1,20                                | 6,70   | 6,40 | 6,49 | 6,9  | 0,20                         | 0,21  | 0,23  | 0,24  | 0,170                               | 0,174 | 0,182 | 0,185 |
| Камерный кокс,<br>СПК - Сланци                 | 69,4                                   | 13,7                          | 16,9                       | 0,97                                | 6,06   | 6,35 | 6,25 | 6,60 | 0,21                         | 0,22  | 0,24  | 0,26  | 0,121                               | 0,135 | 0,149 | 0,173 |
| Газогенераторная<br>зола, СПК -<br>Кохтла-Ярве | 89,5                                   | 10,5                          | -                          | 1,08                                | 5,95   | 6,45 | 6,55 | 6,60 | 0,245                        | 0,250 | 0,266 | 0,285 | 0,150                               | 0,166 | 0,188 | 0,194 |
| Газогенераторная<br>зола, СПК -<br>Кохтла-Ярве | 88,8                                   | 10,0                          | -                          | 0,93                                | 6,60   | -    | 6,72 | 7,00 | 0,215                        | 0,218 | 0,22  | 0,232 | 0,167                               | 0,171 | 0,174 | 0,185 |
| Газогенераторная<br>зола, СХК -<br>Кивинли     | 89,7                                   | 9,8                           | -                          | 1,18                                | 6,17   | 6,40 | 6,60 | 6,72 | 0,198                        | 0,206 | 0,200 | 0,210 | 0,110                               | 0,112 | 0,113 | 0,124 |

П р и м е ч а н и е:  $\text{A}_{\text{пр}}^{\text{с}}$  - зола прокаливания в сухой массе

$\text{CO}_2^{\text{с}}$  - содержание углекислоты карбонатов в сухой массе

$\text{Г}^{\text{с}}$  - содержание горючих в сухой массе

СПК - Сланцегенераторный комбинат

СХК - Сланцехимический комбинат

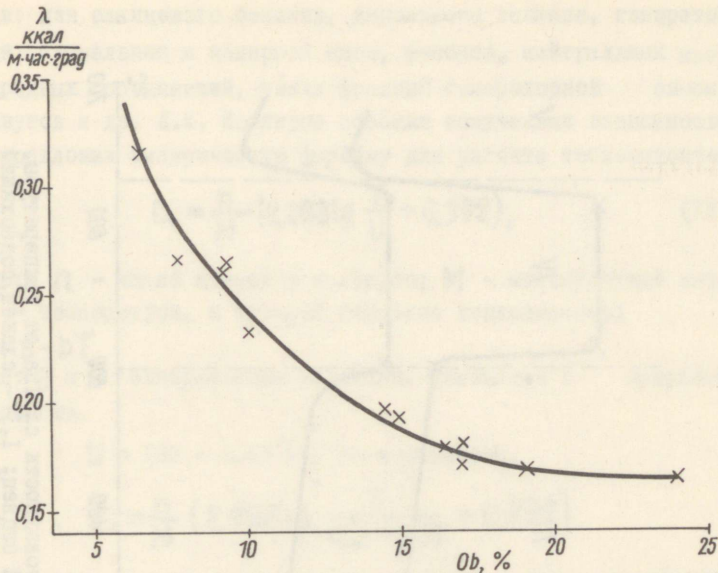


Рис. 7. Зависимость коэффициента теплопроводности полукокса при температуре 600–700°C от содержания органического вещества

## П. Теплофизические свойства жидких продуктов переработки сланцев

### а. Теплоемкость и теплота парообразования

В монографии Д.К. Коллерова [15] приводятся обширные опытные данные, полученные при изучении физико-химических и теплотехнических свойств различных продуктов термической переработки сланцев и углей. Многочисленные исследования были проведены Д.К. Коллеровым и Н.И. Матвеевой (15) по определению удельных теплоемкостей методом охлаждения навески и методом Кольрауша. В работе приводятся эмпирические уравнения, теплоемкость в зависимости от температуры для более чем 20 различных продук-

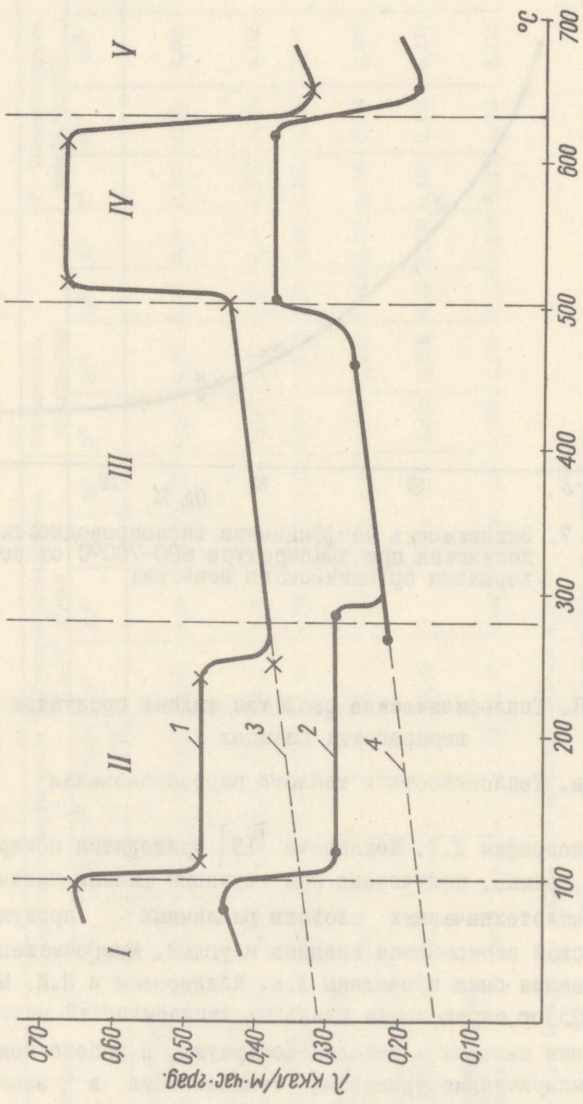


Рис. 8. Зависимость коэффициента теплопроводности сланца от температуры.  
 1, 2 - влажный сланец; 3, 4 - сухой сланец; 1, 3 - сланец, содержащий 2% ОВ; 2, 4 - сланец содержащий 60% ОВ.

тов: для сланцевого бензина, дизельного топлива, генераторной, туннельной и камерной смол, фенолов, нейтральных кислородных соединений, узких фракций генераторной смолы, мазутов и др. Д.К. Коллеров обобщил полученные зависимости и предложил эмпирическую формулу для расчета теплоемкостей

$$C_t = \frac{n}{M} (2,288 \lg \frac{T}{U} + 0,992), \quad (12)$$

где:  $n$  - число атомов в молекуле;  $M$  - молекулярный вес;  $T$  - температура, к которой отнесена теплоемкость;

$$U = a - bT$$

где:  $a$  и  $b$  эмпирические величины, связанные с природой жидкости.

$U = 122 - 0,15 T$ , следовательно,

$$C_t = \frac{n}{M} (2,288 \lg \frac{T}{122 - 0,15T} + 0,992)$$

В работе даются специальные диаграммы для нахождения среднего числа атомов в молекуле и средних молекулярных весов.

Показано, что величины теплоемкостей, рассчитанные по уравнению (12) и диаграммам и уравнениям, составленным по калориметрическим измерениям, сходятся с точностью, достаточной для технических расчетов для температур от 0 до 300°. Расхождения составляют  $\pm 4\%$ .

Для тяжелых продуктов коксования сланцев предлагается уравнение вида:

$$C_t = \frac{n}{M} (2,288 \lg \frac{T}{110 - 0,133T} + 0,992)$$

Результаты измерений хорошо подтверждают данные, полученные по уравнению (расхождения  $\pm 4\%$ ).

Для расчета теплоемкости фенолов применялось уравнение Пари и Вайнриха

$$C_t = \frac{0,5}{\sqrt{p}} - 0,0229 - 0,000692 t, \quad (13)$$

предложенное ими для касторового масла. Оказалось, что для фенолов сланцевых смол расхождение между опытными и рассчитанными данными достигает 8%.

#### б. Теплопроводность жидких сланцевых продуктов

Для определения теплопроводности жидкости имеется много различных теоретических и эмпирических формул, но коэффициент теплопроводности по многим формулам не соответствует опытным данным даже для индивидуальных жидкостей.

Из опубликованных за последние годы работ наибольший интерес представляет работа А.С. Предводителя [16, 18] и Н.Б. Варгафтика [17].

А.С. Предводитель вывел уравнение теплопроводности для жидкостей:

$$\lambda = A C_p \rho^{1/3} M^{-1/3}, \quad (14)$$

где:  $A$  — инвариантная величина, зависящая от температуры, но не зависящая от природы вещества,  $A = 3,58 \cdot 10^{-3}$  при  $t = 30^\circ\text{C}$ ;  $C$  — теплоемкость,  $M$  — молекулярный вес,  $\rho$  — плотность.

Уравнение (14) дает удовлетворительное соответствие с опытными данными для теплопроводности капельных жидкостей при комнатных температурах.

Н.Б. Варгафтик [17] на основании большого экспериментального материала по теплопроводности видоизменил формулу Предводителя, применил ее к любым жидкостям (структурные и бесструктурные) и установил зависимость теплопроводности от температуры

$$\lambda = \frac{1}{a} \beta \rho^t; \quad \beta = A \cdot C_p M^{-1/3} \rho^{1/3}, \quad (15)$$

где:  $a$  — фактор, учитывающий степень упорядоченности молекул (степень ассоциации).

Варгафтик изменил коэффициент  $A = 3,58 \cdot 10^{-3}$  на  $A = 4,28 \times 10^{-3}$ , при этой замене получается лучшее соответствие с экспериментальными данными для 12 исследованных им веществ. Средние расхождения опытных и расчетных данных составляют 3%.

Последними работами А.С.Предводителя [18] для капельных жидкостей теоретически доказана зависимость коэффициента теплопроводности от температуры через плотность в первой степени

$$\lambda = \frac{A C_v \rho}{Z^2 M^2}; \quad \text{при } Z=1; \quad \lambda = \beta \rho \quad (16)$$

где:  $A$  - постоянный множитель;

$C_v$  - величина, сходная с теплоемкостью при постоянном объеме, но не зависящая от температуры;

$Z$  - фактор, учитывающий ассоциацию;

$\rho$  - плотность;

$M$  - молекулярный вес.

В 1951 г. Д.К. Коллеров [15] предложил графический метод расчета коэффициента  $\beta$  формулы Предводителя - Варгафтика, однако экспериментальных данных, подтверждающих диаграмму для жидких сланцевых продуктов, тогда не имелось.

В 1954 г. Г.Н. Скрынниковой [19] опубликована работа по экспериментальному определению коэффициентов теплопроводности для различных жидких продуктов переработки сланцев (фракции генераторной смолы, камерной смолы, широкой фракции нейтральных кислородных соединений, фракции кашпирской смолы (высокосернистые соединения). Применялся метод нагретой нити. С учетом вводимых поправок погрешность измерений оценивалась в 2-3%. Одновременно проводились определения теплоемкости, плотности в зависимости от температуры в интервале до  $100^\circ\text{C}$  для тех же фракций. Исследовались и другие физико-химические свойства. На основании проведенного комплексного исследования получены эмпирические зависимости теплопроводности, теплоемкости и плотности от температуры.

В работе показано, что для расчета теплопроводности жидких сланцевых продуктов при различных температурах вплоть до  $100^{\circ}\text{C}$  может быть использован модуль расширения вместо температурного коэффициента теплопроводности, что делает возможным быстрее и проще получить необходимые данные для теплопроводности. Отклонения при расчетах при такой замене не превышают 2,7-3%.

На основании экспериментально полученных данных показано, что для жидких сланцевых продуктов для расчета теплопроводности может быть использовано уравнение [15] Н.Б.Варгафтика. Коэффициент А, рассчитанный по экспериментальным полученным нами данным для 8 фракций жидких сланцевых продуктов при  $30^{\circ}\text{C}$ , равен  $4,27 \cdot 10^{-3}$ . Варгафтик для этой же температуры рекомендует  $4,28 \cdot 10^{-3}$ .

Была проведена проверка применимости диаграммы Д.К.Коллерова для расчета теплопроводности сланцевых продуктов на основании экспериментально полученных данных. В основу диаграммы Д.К. Коллерова для коэффициента теплопроводности была положена формула (15) Н.Б. Варгафтика. Построение диаграммы проведено по данным стандартной плотности  $\rho_4^{20}$  и средним температурам кипения на основании взаимосвязи между этими величинами и другими свойствами жидкостей, представленными также в виде расчетных диаграмм (плотности, молекулярного веса, теплоемкости и модуля расширения). Для жидких сланцевых продуктов теплопроводность, рассчитанная по диаграммам, дает хорошую сходимость с опытными данными. Средние расхождения равны 2,7%, что дает возможность рекомендовать эту диаграмму для расчета теплопроводности жидких сланцевых продуктов.

## Л и т е р а т у р а

I. K.Luts. Der estländische Brennschiefer - Kukersit, seine Chemie, Technologie und Analyse, Tallinn, 1944.

2. H. Truu. ENSV kohalikud kütused ja nende energeetiline kasutamine, RK Tead.Kirjand, Tartu, 1947.

(Местные топлива Эстонской ССР и их энергетическое использование)

3. В.А. Холлер. Определение удельного расхода тепла на сухую перегонку топлив. Ученые записки МГУ. Вып.86, кн. 2, 1946.

4. В.В. Померанцев. Термические константы твердого топлива. Сб. "Исследование процессов горения натурального топлива". Госэнергоиздат, М.-Л., 1948.

5. Д.К. Коллеров, Н.И. Матвеева. Удельные теплоемкости технологического сланца, сланцевого кокса и сланцевого концентрата. Труды ВНИИПС, вып. 4. Гостоптехиздат, 1955.

6. Г.Н. Скрынникова, Е.С. Авдонина, М.М. Голянд, Л.Я. Ахмедова. К вопросу изучения теплофизических свойств сланца, породных прослоек, сланцевого кокса и золы сланца прибалтийского месторождения. Труды ВНИИПС, вып. 7, Гостоптехиздат, 1959.

7. Д.К. Коллеров. Теплоемкость минеральной части и коксозольных остатков прибалтийских горючих сланцев. Труды ВНИИПС, вып. 7, Гостоптехиздат, 1959.

8. Д.К. Коллеров. Теплофизические и физико-химические свойства прибалтийского горючего сланца. Труды ВНИИТ, вып.8. Гостоптехиздат, 1959.

9. А.Агроскин, Е.Гончаров. Определение теплоемкости эстонского сланца-кукерсита в процессе нагрева до  $900^{\circ}\text{C}$ . Известия АН ЭССР, т.ХУ, серия физ.-мат.и техн.наук, №1, 1966.

10. И.Л. Фарберов, Е.С. Авдонина, Н.П. Юрьевская. Влияние предварительного нагрева на температуропроводность целиков подмосковного угля и горючего сланца. Труды ИГи АН СССР, т. УП, 1957.

11. Н.Д. Шевкунов. О температуропроводности и теплопроводности прибалтийского сланца и сланцевого полукокса. Труды ВНИИТ, вып.12, Гостоптехиздат, 1963.

12. М.Я.Губергриц, К.А.Куйв К теории теплового расчета некоторых систем термической переработки сланца-кукерсита. Сб. "Горючие сланцы", Химия и технология, вып. 3, АН ЭССР, Таллин, 1959.

13. Р.Г. Валдек, О.Г.Киррет, Н.Л. Луцковская, Н.К. Пеликарпов. О некоторых физических и физико-химических свойствах сланца-кукерсита, его кокса и полукокса. Изв.АН ЭССР, Отд.техн.и физ.-мат.наук, т. УІ, №3, 1957.

14. Н.Д.Шевкунов. Исследование процессов сушки и полукоксования прибалтийского сланца в кусках. Труды ВНИИТ, вып.12, Гостоптехиздат, 1963.

15. Д.К. Коллеров. Физико-химические свойства жидких сланцевых и каменноугольных продуктов. Гостоптехиздат, 1951.

16. А.С. Предводителей. Ж. Физ.химия, XXII, №3, стр.339, 1948.

17. Н.Б. Варгафтик. Известия ВТИ, № 8, 1949.

18. А.С. Предводителей. ДАН. Новая серия, т. 72, № 2, 1950.

19. Г.Н. Скрынникова. Химия и технология продуктов переработки сланцев, стр.242, Гостоптехиздат, 1954.



Бесплатно

XI

1 A-1615

223939