

TALLINNA POLÛTEHNILISE
INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО
ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

СЕРИЯ А

№ 205

СБОРНИК СТАТЕЙ
ПО
ТЕПЛОЭНЕРГЕТИКЕ

Er. 6.7

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

СЕРИЯ А

№ 205

1963

УДК 621.18

СБОРНИК СТАТЕЙ
ПО
ТЕПЛОЭНЕРГЕТИКЕ

ТАЛЛИН 1963

Ep. 5540



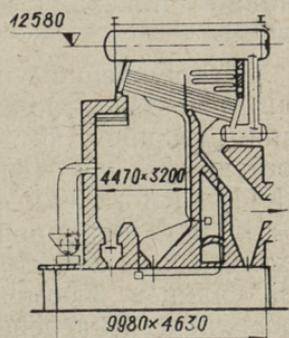
И. П. Эпик, В. И. Резник

РАЗВИТИЕ КОТЛОВ ДЛЯ ПЫЛЕВИДНОГО СЖИГАНИЯ СЛАНЦЕВ

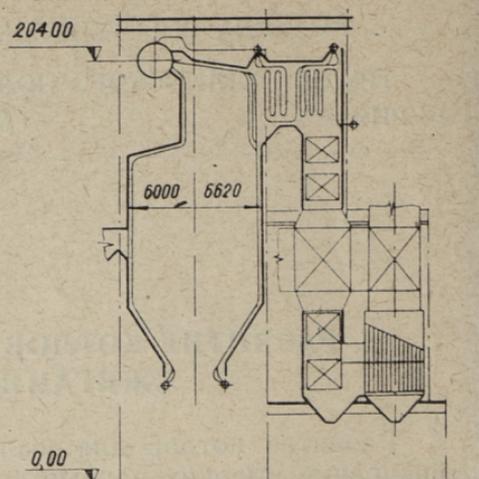
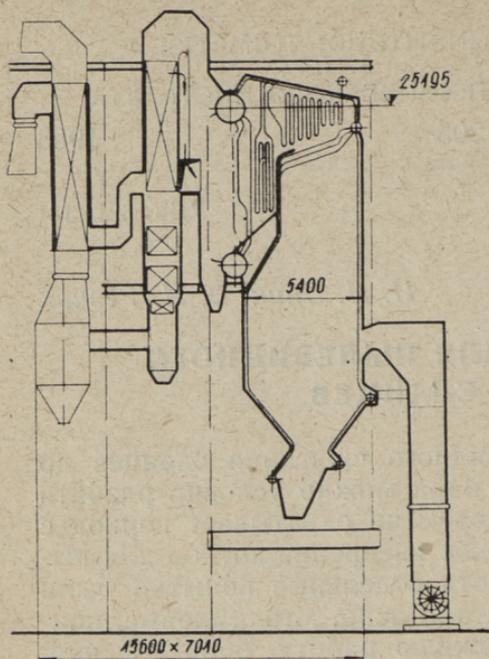
Развитие котлов для пылевидного сжигания сланцев до внедрения высоких параметров пара можно условно разбить на два этапа. Первый этап по времени охватывает период с 1948 года, когда началось широкое внедрение котлов для пылевидного сжигания сланцев, хотя отдельные попытки были раньше, и до 1953 года, когда стало ясно, что типовые конструкции не обеспечивают надежную работу оборудования. Второй этап по времени охватывает период от 1954 года, когда была выполнена полная реконструкция типовых котлов ЦКТИ-БКЗ 75-39Ф (Барнаульского котельного завода) и до 1959 года, когда были введены первые котлы высокого давления Таганрогского завода «Красный Котельщик» (ТКЗ) типа ТП-17, т. е. до начала внедрения высоких параметров пара. В течение этого периода происходила непрерывная модернизация котельных агрегатов, которая позволила повысить их надежность и экономичность.

Первые опыты по применению пылевидного сжигания сланцев в топках паровых котлов были проведены на паровозах Эстонской железной дороги в 1920 году и приблизительно в то же время на Таллинской электростанции. Эти опыты не дали положительных результатов, вследствие быстрого загрязнения и забивания поверхностей нагрева сланцевой золой.

В 1936 году проводились исследования первого котла малой мощности с шахтно-мельничной топкой (фиг. 1), сооруженного специально для сжигания сланцев на электростанции гдовских сланцевых шахт. Котел типа «Фицнер-Гампер» с поверхностью на-



Фиг. 1. Схема котла «Фицнер-Гампер» 250 м² с шахтно-мельничной топкой для сжигания гдовских сланцев



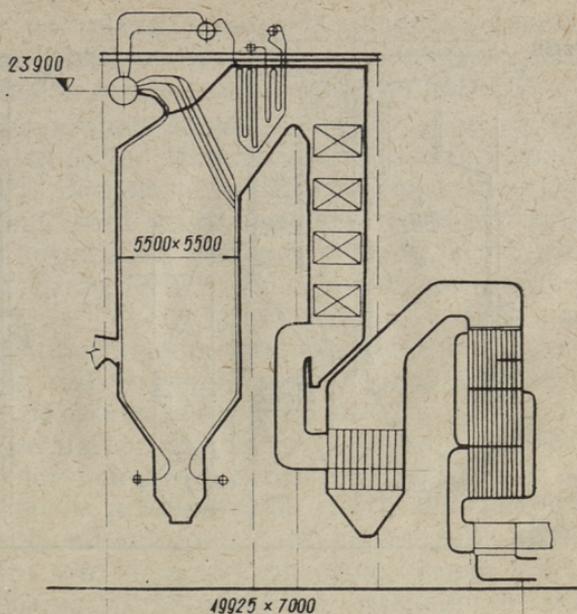
Фиг. 2 (слева). Схема котла «Рилей-Стокер»

Фиг. 3 (сверху). Схема котла ЦКТИ-БКЗ 75-39Ф

грева 250 м^2 имел производительность 7 т/ч , давление 16 бар , температуру перегретого пара 350°С и тепловую мощность $5,2 \text{ Мвт}$. При сжигании гдовских сланцев большие эксплуатационные затруднения были вызваны загрязнением и заносом конвективных поверхностей нагрева отчасти весьма плотными отложениями летучей золы. При работе без регулярной обдувки котел забивался после $2 \dots 3$ суточной работы. Проведенные там-же опыты с кашпирским сланцем показали интенсивное шлакование топочной камеры [1].

С сооружением первых более мощных котлов среднего давления с шахтно-мельничной топкой для пылевидного сжигания сланцев котлов «Рилей-Стокер» паропроизводительностью 65 т/ч (фиг. 2) на ТЭЦ Кохтла-Ярве, котлов ЦКТИ-БКЗ 75-39Ф паропроизводительностью 75 т/ч (фиг. 3) и «Буккау» паропроизводительностью 80 т/ч (фиг. 4) на ТЭЦ Ахтме, особенно остро проявились проблемы, связанные с золой сланцев. Кроме чрезвычайно интенсивного загрязнения поверхностей нагрева плотными «зацементированными» отложениями летучей золы, второй решающей серьезной проблемой оказался чрезвычайно интенсивный золовой износ труб экономайзера котлов ЦКТИ-БКЗ 75-39Ф и «Буккау», а также расположенного после пароперегревателя конвективного котельного пучка котлов «Рилей-Стокер». Из-за этих причин в

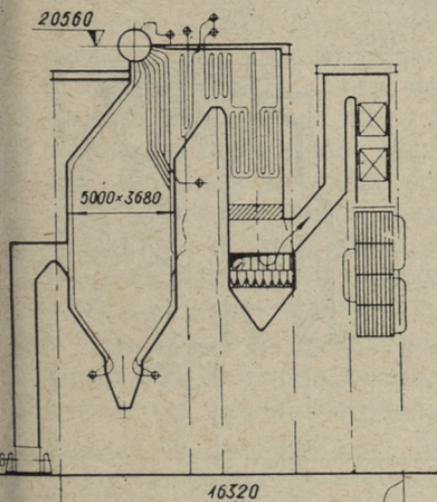
течение ряда лет пришлось ограничивать максимальную мощность котлов до 60...70% от проектной мощности и расходовать большие средства на текущие и аварийные ремонты, на разные поисковые реконструкции и т. д. Наиболее удачными оказались решения, принятые в котле «Буккау», именно одноступенчатая компоновка хвостовых поверхностей и вынесенный воздухоподогреватель.



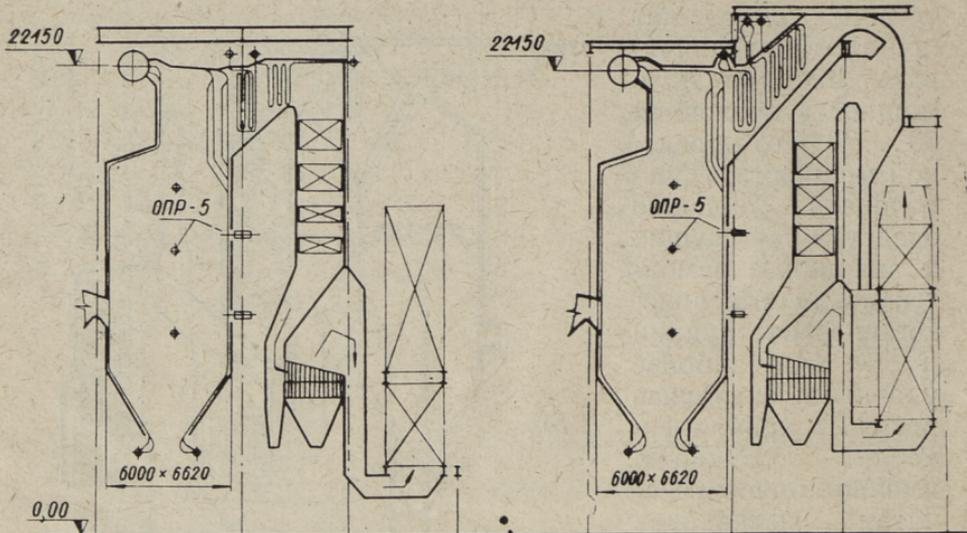
Фиг. 4. Схема котла «Буккау»

Относительно неплохие результаты были получены при эксплуатации котлов ТП-35-2 (фиг. 5) паропроизводительностью 35 т/ч, который был запроектирован заводом «Красный Котельщик» специально для сжигания эстонских сланцев [2]. Котел имеет особую компоновку конвективных поверхностей нагрева. Для уменьшения возможности заноса пароперегревателя летучей золой был

значительно увеличен шаг между трубами. Хотя при сжигании сланцев требуется пароперегреватель примерно той же поверхности нагрева, как при сжигании каменного угля, разместить этот пароперегреватель в обычном горизонтальном газоходе не удалось. Часть пароперегревателя была установлена в вертикальном газоходе при продольном омывании дымовыми газами, причем гибы змеевиков были защищены от золового износа чугунными накладками. Для предотвращения золового износа хвостовых поверхностей нагрева была предусмотрена

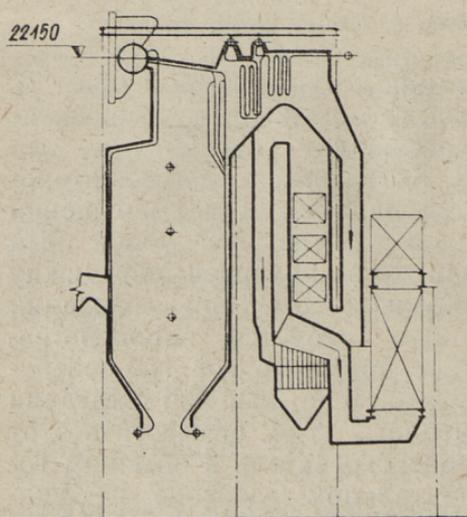


Фиг. 5. Схема котла ТП-35-2

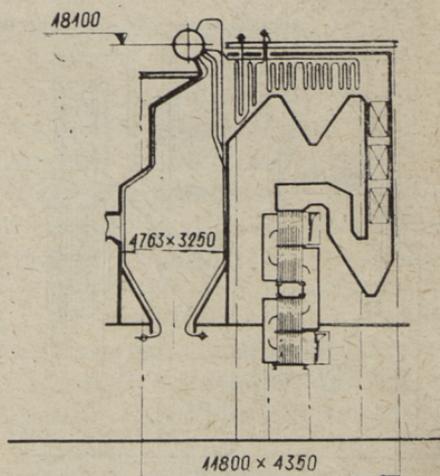


Фиг. 6. Схемы котлов БКЗ
75-39Ф

а (сверху слева) — обычная компоновка; *б* (сверху) — вариант с золоулавливающей камерой перед экономайзером; *в* (слева) — вариант с восходящим током газов в водяном экономайзере



золоулавливающая установка, размещенная до водяного экономайзера. Это повлекло за собой увеличение габаритов котла и отказ от обычной П-образной компоновки поверхностей нагрева. Золоулавливающая установка



Фиг. 7. Схема котла ТП-20

ка была первоначально построена в виде батарейного циклона, а затем, в процессе эксплуатации, из-за забивания элементов циклона превращена в простую осадочную камеру.

Учитывая опыт эксплуатации котлов, а также результаты научно-исследовательских работ Центрального котлотурбинного института (ЦКТИ), Всесоюзного теплотехнического института (ВТИ) и Таллинского политехнического института (ТПИ), Барнаульский котельный завод в течение 5...8 лет после поставки первого котла ЦКТИ-БКЗ 75-39Ф внес много существенных изменений в конструкцию котлов, предназначенных для сжигания прибалтийских сланцев. Новый тип котла, БКЗ 75-39Ф_{сл} (фиг. 6а) отличается от первоначального (фиг. 3) увеличенным объемом топочной камеры (с 350 м³ до 500 м³), увеличенным шагом между трубами пароперегревателя, отказом от двухступенчатого подогрева воздуха и на последних котлах, наличием инерционной золоулавливающей камеры перед водяным экономайзером для улавливания крупной золы (фиг. 6б). Все эти мероприятия существенно улучшили работу котлов Барнаульского завода, уменьшили скорость износа труб экономайзеров с 1...2·10⁻³ мм/ч до 0,2...0,5·10⁻³ мм/ч и увеличивали период между текущими ремонтами для чистки пароперегревателя от отложений золы до 1000 часов работы.

Экономайзер одного из котлов БКЗ 75-39Ф_{сл} был реконструирован по предложению инженера Б. П. Мгалобелова на восходящий ток газов (фиг. 6в). Как известно, абсолютная скорость частиц золы складывается из скорости газа и относительной скорости частиц в потоке газа, которая зависит от размера частиц. При нисходящем токе газов абсолютная скорость частиц золы больше скорости газов на величину относительной скорости, а при восходящем меньше на такую же величину. Исходя из этого положения предполагалось, что изменение направления движения газов позволяет снизить износ. По ряду местных условий реконструкция была выполнена неудачно. Интенсивный износ труб экономайзера продолжался. Вскоре котел с восходящим током газов в экономайзере был вновь переконструирован на нисходящий ток и на котле установлена золоулавливающая камера.

На одном из цементных заводов Эстонии был установлен котел ТП-20 паропроизводительностью 20 т/ч (фиг. 7), производства завода «Красный Котельщик». Принятая принципиальная компоновка поверхностей позволила выполнить пароперегреватель с большими поперечными шагами и вынесенный воздухоподогреватель. Необходимый опыт эксплуатации этих котлов в настоящее время еще не накоплен.

Большая заслуга в упорядочении работы котлов на сланцах принадлежит Таллинскому заводу «Ильмарине», начавшему с 1954 года, в сотрудничестве с ЦКТИ, выпуск обдувочных аппаратов для очистки поверхностей нагрева котлов от отложений золы. Применение обдувочных аппаратов ОПР-5 для очистки топочных экранов позволяет в котлах среднего давления в течение длительного периода поддерживать температурный режим топки в заданных пределах и тем самым создать более благоприятные условия работы для пароперегревателя и водяного экономайзера.

В процессе создания мощных котлов на высокие параметры пара, начавшего в 1955...1956 годах, перед конструкторами возникла необходимость в решении сложных технических задач, обусловленных увеличением единичной паропроизводительности и параметров, наличием вторичного перегрева пара и необходимостью резкого повышения надежности. Между тем, как показал многолетний опыт эксплуатации котлов, сжигающих эстонские сланцы, именно при освоении этого топлива возникают наибольшие трудности, которые с увеличением параметров пара значительно возрастают. До недавнего времени основное внимание при проектировании уделялось в основном количеству минеральной части топлива. Однако такой подход к выбору основных положений, предопределяющих профиль котла, приводил в целом ряде случаев к принятию ошибочных решений. Так, например, приведенная зольность кашпирских сланцев в 2...3 раза выше эстонских, между тем котельные агрегаты одинаковой конструкции, которые удовлетворительно работают на этих сланцах, в то же время оказались неработоспособными при сжигании эстонских сланцев. Это положение нашло свое подтверждение и при эксплуатации мазутных котлов, когда очень небольшое содержание золы и совсем незначительное количество в ней окислов некоторых металлов фактически определяют условия проектирования и эксплуатации котлов.

Стало ясно, что количество неорганической части топлива не играет такого решающего значения как ее качество и, что только на основании глубокого изучения свойств минеральной части топлива и процессов, происходящих с ней в газоходах котла, может вестись проектирование современных котельных установок. При выполнении проектов котлов для сжигания сланцев вышеназванные положения приобретают особое значение, так как в этом топливе сочетаются неблагоприятные для эксплуатации свойства минеральной части топлива с большим его количеством.

Имеющийся опыт эксплуатации также выявил, что знание таких обычных показателей минеральной части сланцев, как

общее содержание золы, количество карбонатной углекислоты, стандартные температурные характеристики золы, данные о химсоставе золы и т. д. не может обеспечить необходимую основу для проектирования. Такое положение сложилось в связи с тем, что при нагревании неорганической части топлива происходят различные процессы разложения и соединения минералов, вследствие чего, в зависимости от характера неорганической части и от условий ее нагревания, полученная зола может значительно отличаться от первоначальных минералов как по количеству, так и по качеству. Следует также отметить, что одному и тому же химическому составу золы могут соответствовать различные минералы, а следовательно и различное протекание процессов, происходящих с минеральной частью топлива при высоких температурах. Идентичные примеры, иллюстрирующие несовершенство существующих показателей свойств неорганической части топлива, можно привести и по другим характеристикам. С обострением влияния неорганической части на эксплуатацию котлов стало необходимым как можно глубоко изучить ее свойства.

Имеющиеся в настоящее время опыты эксплуатации котлов с пылевидным сжиганием сланцев показывают, что при освоении сланцев мы сталкиваемся с комплексной золошлаковой проблемой, оказывающей влияние практически на все вопросы проектирования и эксплуатации котлов на сланцевом топливе.

Эта проблема сланцевой теплоэнергетики охватывает следующие основные вопросы.

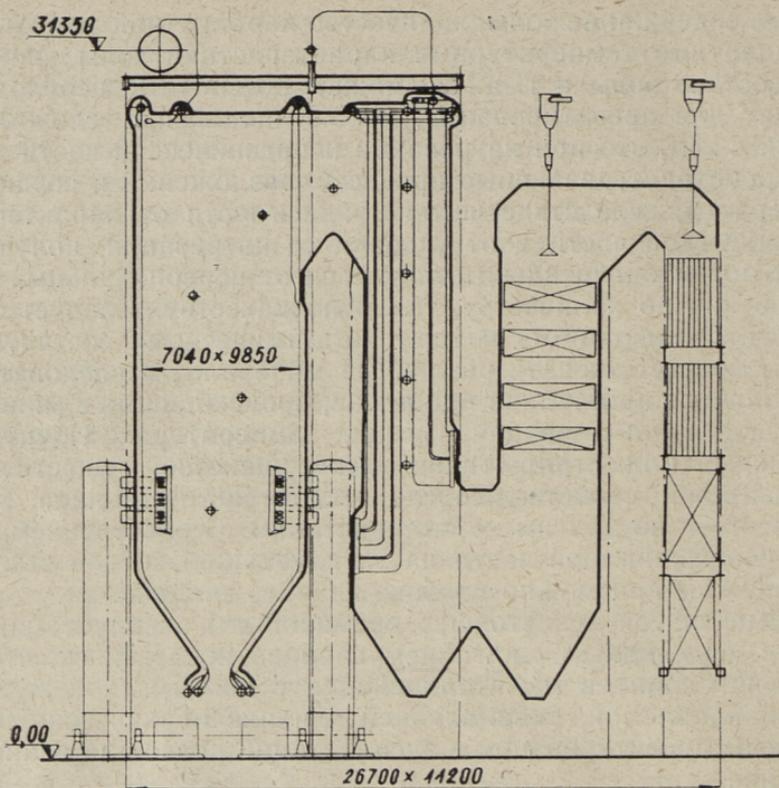
1. Поведение неорганической части сланцев в процессе размола и горения, определяющее характер и причины шлакования топочной камеры.

2. Особенности загрязнения конвективных поверхностей нагрева.

3. Коррозия и золовой износ поверхностей нагрева.

4. Улавливание и утилизация минеральных остатков топлива.

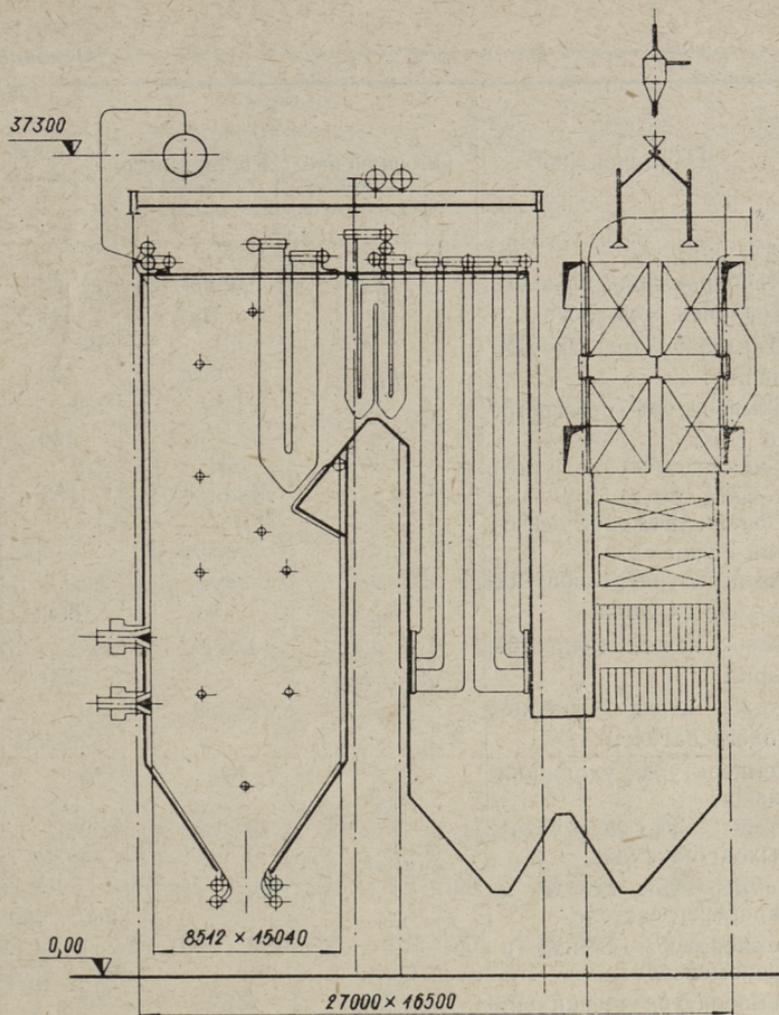
С золошлаковой проблемой тесно связан и вопрос выбора оптимального качества сланцев. Залежи эстонских сланцев имеют слоистое строение, при этом сравнительно тонкие слои, содержащие органическую часть, чередуются со слоями известняка. В этих условиях себестоимость сланцев, а следовательно и электроэнергии из-за значительной трудоемкости отбора породы, определяется теплоценностью топлива. Выполненные расчеты показывают, что даже без утилизации золы в качестве строительных материалов, экономически целесообразная теплотворная способность сланцев может быть принята равной до 1800...1900 ккал/кг. Однако возможность



Фиг. 8. Схема котла ТП-17

использования сланцев с такой калорийностью также зависит от того, насколько успешно будут решены основные аспекты золошлаковой проблемы сланцевой теплоэнергетики [3, 4].

Первый специальный сланцевый котел высокого давления ТП-17 (фиг. 8) паропроизводительностью 220 т/ч на давление 98 бар и температурой перегретого пара 540°С был спроектирован в 1957 г. на заводе «Красный Котельщик». При проектировании этого котла были учтены имеющиеся в то время данные о физико-химических свойствах сланцев [5, 6, 7, 8]. Котел ТП-17 был запроектирован по дубль-П-образной компоновке. Пароперегреватель выполнен только из ширм комбинированным продольно-поперечным обтеканием. Экономайзер запроектирован с восходящим током газов. Опыт проектирования и эксплуатации котлов ТП-17 на Прибалтийской ГРЭС позволил приступить на заводе «Красный Котельщик» к проектированию котельных агрегатов на еще более высокие параметры пара — 138 бар и 570/570°С, с большей единичной па-



Фиг. 9. Схема котла ТП-67

производительностью — 320 т/ч, для работы в блоке с турбинами 200 Мвт.

Следует подчеркнуть, что при эксплуатации первых котлов высокого давления возникли две новые проблемы, которые не имели места при работе котлов средних параметров. Это проблема загрязнения топочных экранных поверхностей и проблема высокотемпературной коррозии пароперегревателя.

При проектировании нового котла ТП-67 (фиг. 9) были приняты следующие основные положения, определяющие профиль котельного агрегата большой мощности для сжигания эстонских сланцев [3, 4, 9].

№№ пп	Наименование	Обозначение	Размерность	«Рилей- Стокер»	«Буккау»
1.	Паропроизводительность	D	$t/ч$	65	80
2.	Тепловая мощность	Q	$Mвт$	47,5	58,5
3.	Давление перегретого пара	$p_{п.п}$	$бар$	32	35
4.	Температура перегретого пара	$t_{п.п}$	$^{\circ}C$	420	420
5.	Теплонапряжение топочного объема	q_v	$Mкал/м^3 \cdot ч$	153	153
6.	Теплонапряжение сечения топki	q_F	$Гкал/м^2 \cdot ч$	1,7	2,0
7.	Температура газов на выходе из топki	ϑ''_m	$^{\circ}C$	1066	1030
8.	То-же перед экономайзером	$\vartheta'_{экII}/\vartheta_{экI}$	„	350	731
9.	То-же перед воздухоподогревателем	$\vartheta'_{в.п.II}/\vartheta_{в.п.I}$	„	519/250	328
10.	Температура уходящих газов	ϑ_{yx}	„	173	170
11.	Температура воздуха на выходе/на входе	$t_{ГВ}/t_{ХВ}$	„	379/30	248/30
12.	Температура стенки в пароперегревателе	$t_{мет}$	„	280...460	290...460
13.	Температуры стенки в экономайзере	$t_{мет}$	„	180...270	180...280
14.	Температура стенки экрана	$t_{мет}$	„	305	310
15.	Средняя скорость газа в сечении топki	w_T	$м/сек$	4,5	5,2
16.	То-же в поперечнообтекаемом участке пароперегревателя	$w_{пе\ поп}$	„	6,4/16,1	4,85/7,4
17.	То-же в продольнообтекаемом участке	$w_{пе\ пр}$	„	8,35/8,6	—
18.	То-же в экономайзере	$w_{экII}/w_{экI}$	„	6,6	7,65
19.	То-же в воздухоподогревателе	$w_{впII}/w_{впI}$	„	18,0/13,3	9,2

затели котлов

ТП-35-2	ТП-20	ЦКТИ-БКЗ 75-39Ф		БКЗ 75-39Ф _{сл}	ТП-17	ТП-67
		до реконст.	после реконст.			
35	20	75	75	75	220	320/280
26,5	15	56,5	55	55	156	264
39	39	39	35	35	99	138/22
450	450	450	420	420	540	570/570
156	138	150	114	107	100	90
1,3	1,05	1,55	1,5	1,5	2,34	2,16
1005	886	1026	989	950	1015	1080
611	558	717/344	650	647	603	592/443
353	316	460/251	293	309	309	285
175	165	175	175	165	152	148
277/30	256/30	310/30	210/75	251/50	265/50	240/50
295...490	295...490	295...490	290...460	290...460	360...580	385...600
180...285	180...285	180...285	180...280	180...280	245...350	260...375
315	315	315	310	310	380	405
3,4	2,7	3,9	3,8	3,8	5,9	5,5
5,1/4,6	3,7/6,2	8,1/9,6	4,5	5,7/6,7	5,4	3,3...5,0
4,6	—	—	—	—	7,9	5,0...6,0
7,6	7,9	11,6/8,3	4,5/5,6	7,5/6,6	6,6/6,5	5,8/6,0
11,7	10,7	11,6/9,1	8,7	9,0	13,0	9,8

1. Для уменьшения загрязнения топочной камеры и конвективных поверхностей нагрева значительно снижен уровень массообмена потоков с поверхностью нагрева.

В проектах котлов ТП-67 как и в котле ТП-17 конвективный пароперегреватель выполнен только из ширм с широким применением «ленточных» поверхностей с продольным обтеканием газов. Скорости газов при поперечном обтекании поверхностей нагрева и в топочной камере приняты невысокими: 5...6 м/сек.

2. Для уменьшения высокотемпературной коррозии труб пароперегревателей приняты умеренные максимальные температуры стенки, равные 590°С для первичного и 600°С — для вторичного. Вместо паровой обдувки пароперегревателей, ускоряющей коррозию труб, принят вибрационный способ очистки ширм.

3. Для снижения влияния загрязнения на перегрев пара первичный пароперегреватель запроектирован с высокой степенью радиационности, а вторичный пароперегреватель — с максимальной степенью продольного омыwania поверхности нагрева газами.

С этой же целью принят увеличенный диапазон регулирования температуры перегретого пара: от —30 до +50°С по первичному пару и от —15 до +15°С по вторичному.

Запроектирована также установка для подачи в топочную камеру 10..15% дымовых газов, отбираемых перед воздухоподогревателем.

4. Выбор многоходной компоновки котла взамен П-образной обусловлен необходимостью предотвращения попадания спекшихся отложений золы с пароперегревателя в газоход экономайзера, выполнения пароперегревателя из ширм и требованием максимальной степени продольного омыwania последних.

Характерной особенностью экономайзера котла ТП-67 является выполнение второй степени в виде ширм с шагом 300 мм. Такое решение повышает эксплуатационную надежность первой (по ходу газов) ступени экономайзера, выполненной, как у котла ТП-17, с подъемным током газа. Нижняя часть экономайзера котла ТП-17 забивается плотными отложениями, а в то-же время не подвергается коррозионному золовому износу (как это имеет место в котлах среднего давления).

Для удаления шлака и золы из-под топочной камеры, первые котлы ТП-17 были оборудованы скребковыми транспортерами в сочетании с дробилками. В процессе доводки этого узла на станции было опробовано несколько конструкций, из

которых наиболее положительно зарекомендовала себя установка барабанного типа.

Особенности котлов ТП-17 и ТП-67 привели к некоторому увеличению металлоемкости котла и его габаритов по сравнению с котлами для других топлив. Эти котлы большой мощности для сжигания эстонских сланцев являются самыми крупными котлами в мире для сжигания сланцев.

Опыт, накопленный при проектировании и эксплуатации котлов ТП-67, даст возможность приступить к проектированию еще более мощных котлов для сжигания сланцев.

Для выполнения этих работ необходимо также дальнейшее глубокое изучение всех сторон золошлаковой проблемы сланцевой теплоэнергетики.

В таблице приведены расчетные данные котлов для пылевидного сжигания сланцев.

От небольших установок для винокуренных заводов до современных блоков, таков путь сланцевой теплоэнергетики менее чем за полвека. Особенно примечательны успехи Советской Эстонии за последние 15 лет. От турбин 12 Мвт в 1948 году до турбин 200 Мвт в 1963 году, от котлов 75 т/ч в 1948 году до котлов 320 т/ч в 1963 году.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Д. Моисеев. Топки с шахтными мельницами. ОНТИ НКТИ, 1938.
2. М. В. Мейкляр и А. И. Стенинг. Паровые котлы ТКЗ. Госэнергоиздат, 1957.
3. И. П. Эпик. Влияние минеральной части сланцев на условия работы котлоагрегатов. Эстгосиздат, Таллин, 1961.
4. И. П. Эпик и В. И. Резник. «Энергомашиностроение» № 12, 1961.
5. И. П. Эпик. О проектировании котельных агрегатов с учетом процессов спекания летучей золы сланца-кукерсита. Труды ТПИ, сер. А № 64, 1955.
6. В. С. Патыченко, В. И. Резник и С. И. Зарайский. «Энергомашиностроение» № 7, 1957.
7. И. П. Эпик. «Электрические станции» № 2, 1958.
8. И. П. Эпик и И. Р. Микк. «Изв. вузов — Энергетика» № 3, 1958.
9. В. С. Патыченко, В. И. Резник и В. И. Железняк. «Энергомашиностроение» № 2, 1962.

УДК 621.182.91—662

Г. К. Саар

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА ЭСТОНСКОГО СЛАНЦА-КУКЕРСИТА И КОЛИЧЕСТВА ОБРАЗУЮЩЕЙСЯ ЗОЛЫ ПО ДАННЫМ ПРОМЫШЛЕННОГО АНАЛИЗА

1. Постановка проблемы

Для характеристики качества твердого топлива широко применяются данные упрощенного химического или так называемого промышленного анализа. Эти данные приняты за основу и в государственных стандартах. По существу они характеризуют следующие величины:

W — содержание влаги в топливе без гидратной воды минеральной части (определяется по потере веса при нагревании проб топлива до 105°C),

Y — содержание углекислоты карбонатов (определяется путем обработки измельченной пробы разбавленной соляной кислотой),

A — остаток после прокаливания (прокаливается измельченная проба до постоянного веса в лабораторной муфельной печи при температуре $800 \pm 25^{\circ}\text{C}$),

G — кажущаяся горючая часть (разность, получаемая при вычитании суммы $W + Y + A$ от 100%, именуемая в ГОСТ 2926-45 и ГОСТ 6389-52 горючей частью).

В результате изменения веса минеральной части топлива в процессе прокаливания часть, обозначаемая через G , не соответствует истинному содержанию горючей части $G_{\text{испр}}$ в первоначальном топливе. В горючих сланцах, направляемых в Эстонской ССР потребителям, кажущаяся горючая часть примерно на $1/4 \dots 1/15$ меньше истинной, и следовательно необходимо исправить и значения величин W и A .

Исходя из вышеуказанного положения, автор поставил перед собой задачу установить зависимость всех величин, характеризующих истинный состав и процессы озолоения эстонского сланца-кукерсита от величин W , Y и A , определяемых при промышленном анализе.

2. Статистическая характеристика составных частей сланца

В соответствии с генезисом природных топлив, добываемые топлива состоят из следующих составных частей:

R — органическая часть (остатки первоначальных растений и животных микроорганизмов),

M — минеральная часть (всякие примеси),

W — влага (в соответствии с предыдущим определением).

Основной породой сланцевых пластов Эстонской ССР является известняк. Исходя из этого, минеральную часть горючих сланцев можно рассматривать как состоящую из двух основных компонентов: карбонатной части M_k , которая разлагается при прокаливании с выделением углекислоты карбонатов и некарбонатной части $M_{сп}$, в состав которой входят, наряду с другими веществами, гипс и глинистые вещества, содержащие гидратную воду W_r .

Гидратная вода W_r не выделяется при нагревании проб топлива до 105°C . Выделение гидратной воды, содержащейся в гипсе, происходит в интервале температур от 107 до 210°C , в каолините в пределах температур от 450 до 700°C и в гидрослюдах по ступеням в пределах температур $100 \dots 250^\circ\text{C}$ и $500 \dots 700^\circ\text{C}$. В случае монтмориллонита, мусковита и иллита в выделении гидратной воды имеется еще одна ступень и окончательное выделение происходит при более высокой температуре, а именно при $750 \dots 1000^\circ\text{C}$.

Учитывая эти явления, наблюдающиеся при разложении, состав минеральной части топлива может быть выражен следующим образом:

$$M = W_r + M' = \underbrace{W_r + \underbrace{M'_c + M'_п}_{M_{сп}}}_{M_{сп}} + \underbrace{MO_k + (CO_2)_k}_{M_k} \quad \%, \quad (1)$$

где в дополнение к ранее принятым обозначениям:

M' — минеральная часть топлива без гидратной воды,

M_c — силикатная минеральная часть с гипсом и глинистыми веществами,

M'_c — силикатная минеральная часть без гидратной воды,

$M_п$ — колчеданная-пиритная минеральная часть (в случае сланца-кукерсита марказит) FeS_2 ,

$M'_{сп}$ — некарбонатная минеральная часть без гидратной воды,

MO_K — окислы металлов, связанные в карбонатах,
 T — минеральная часть без углекислоты карбонатов.

Исходя из такого подразделения и учитывая то, что органическая часть R и минеральные примеси M_K и $M_{сп}$ топлива одного и того же месторождения, из-за одинаковых условий образования имеют более или менее постоянный состав, в рабочем топливе в зависимости от условий его добычи, хранения и сортировки изменяется лишь соотношение между относительно постоянными составными частями.

Для получения средне-статистической характеристики составных частей эстонского сланца-кукерсита автор переработал, придерживаясь вышеуказанной схемы (1), данные полного химического анализа сухого вещества 16 проб сланца-кукерсита, исследованных в Таллинском политехническом институте [1, 23]. Пробы отбирались на шахтах сланцевого бассейна Эстонской ССР и характеризуют средние составы сланцевых пластов $D-E-F$, $B-C-D-E-F$, $A-B-C-D-E$ и $A-B-C-D-E-K_n-F-G-H$, причем одна из этих средних проб хранилась перед проведением анализа в течение 3 лет.

В результате переработки были найдены для эстонского сланца-кукерсита следующие соотношения между составными частями минеральной части и пиритной серой и органической частью:

$$\frac{MO_K}{Y} = 1,257 \pm 0,003; \quad \frac{W_r}{M_{сп}} = 0,0245 \pm 0,0005; \quad \frac{S_n}{R} = 0,042 \pm 0,013.$$

Эти соотношения показывают, что составные части минеральной части сланца почти однородны, а их соотношения с органической частью сильно колеблются. Однородность органической части доказана уже раньше [1]. Поэтому в горючей части сланца следует рассматривать отдельно составляющие R и S_n .

Соотношение двухвалентных окислов, связанных в карбонатах и входящих в состав MO_K :

по весу

окись кальция $CaO = 92,7 \dots 97,6\%$, в среднем $96,04\%$,
 окись магния $MgO = 2,4 \dots 5,6\%$, в среднем $3,62\%$,
 закись железа (II) $FeO = 0 \dots 1,7\%$, в среднем $0,34\%$,

всего $100,0\%$,

Средний расчетный состав некарбонатной

$M'_{\text{сн}}$ — без гидратной воды.

- I ряд — в заголовке наименование молекулярных групп, ниже —
 II ряд — молекулярный вес $кг/кмоль$,
 III ряд — весовое количество в % в обыкновенных пробах,
 IV ряд — то-же в хранившейся 3 года пробе (только сравнительные)

Состав → ↓ минералогический	химический	K_2O 94,203 $6,3 \pm 0,6$ (6,2)	Na_2O 61,979 $0,8 \pm 0,1$ (0,7)	CaO 56,08 $0,7 \pm 0,4$ (2,6)	MgO 40,311 $0,4 \pm 0,4$ (1,8)	FeS_2 119,975 $12,3 \pm 2,1$ (9,2)
Марказит 119,98 12,3	FeS_2					1 119,98 12,3
Лимонит 177,71 2,89	$(FeOOH)_2$					
Гипс 172,17 1,01	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$			1 56,08 0,3		
Ортоклаз 556,67 28,8	$(KAlSi_3O_8)_2$	1 94,20 4,9				
Албит 524,45 6,0	$(NaAlSi_3O_8)_2$		1 61,98 0,7			
Анортит 278,21 1,4	$CaAl_2Si_2O_8$			1 56,08 0,3		
Гидромусковит $[K_{1-x}(H_3O)_xAl_3Si_3O_{10}(OH)_2]_2$ 776,54 23,51 ($x = 0,5$)		$1 - x =$ $= 0,5$ 47,10 1,4				
Роговая обманка $[NaCa_2Mg_4(Fe, Al)Si_8O_{22}(OH)_2]_2$ 1653,71 2,04 ($z = 0$) 1595,98 ($z = 1$)			1 61,98 0,1	2 112,16 0,1	8 322,49 0,4	
Кварц 60,08 23,8	SiO_2					
Рутил 79,90 0,7	TiO_2					

минеральной части эстонского сланца-кукериита

M_{nc} — с гидратной водой,
их относительное количество,

данные в заголовке).

Fe_2O_3	Al_2O_3	TiO_2	SiO_2	SO_3	Всего	H_2O	Минеральная часть вместе с гидратной водой
159,692 $2,8 \pm 1,0$ (4,1)	101,9612 $16,3 \pm 1,7$ (13,9)	79,90 $0,7 \pm 0,1$ (0,6)	60,085 $59,2 \pm 1,4$ (59,6)	80,062 $0,5 \pm 0,3$ (1,3)	$M_{сп} =$ $= 100$	18,0153 $2,45 \pm 0,05$	$M_{сп} = 100,0\%$
					119,98 12,3		12,0
1 159,69 2,6					159,69 2,6	1 18,02 0,29	2,8
				1 80,06 0,5	136,14 0,8	2 36,03 0,21	1,0
	1 101,96 5,3		6 360,51 18,6		556,67 28,8		28,1
	1 101,96 1,2		6 360,51 4,1		524,45 6,0		5,8
	1 101,96 0,5		2 120,17 0,6		278,21 1,4		1,4
	3 305,88 9,3		6 360,51 10,9		713,49 21,6	$2 + 3x =$ $= 3,5$ 63,05 1,91	23,0
1 — z 159,69 0,2	$z \approx 0$ 101,96 0,0		16 961,36 1,2		1617,68 2,0	2 36,03 0,04	2,0
			1 60,08 23,8		60,08 23,8		23,2
		1 79,90 0,7			79,90 0,7		0,7

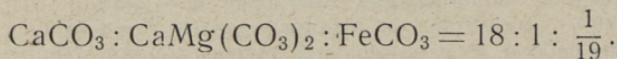
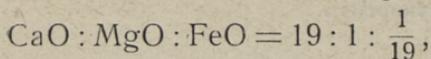
Простые
соедине-
ния серы
и железа
15,8%

Полевые
шпаты
35,3%

Гидро-
слюды и
амфибо-
лы
25,0%

Свобод-
ные окси-
ды
23,9%

в молярном соотношении



Карбонатная минеральная часть M_k состоит главным образом из кальцита и доломита [19] и незначительного количества сидерита, в среднем по весу 90,5% : 9,2% : 0,3%.

Средний состав некарбонатной части сланца-кукерсита M_c приведен в предыдущей таблице на стр. 20...21.

Кроме указанных в таблице минералов в сланце найдены в незначительных количествах циркон, гранат, лейкоксен, турмалин, глауконит, титанит, авгит и др. [10, 11]. Самым сложным оказалось правильное учитывание комплекса гидрослюд и нерастворимого остатка, так как о них в литературе [2, 4, 7, 20, 28] имеется очень мало данных.

Таблица показывает, что при хранении сланца-кукерсита происходит как бы медленное окисление пирита-марказита. После трехлетнего хранения сланца содержание в пробе FeS_2 уменьшилось, а содержание SO_3 и Fe_2O_3 возросло свыше средних пределов колебания состава. Одновременно увеличение содержания MgO и CaO в некарбонатной минеральной части и уменьшение содержания одного из ее основных компонентов Al_2O_3 указывают на медленное разложение карбонатов при хранении сланца-кукерсита.

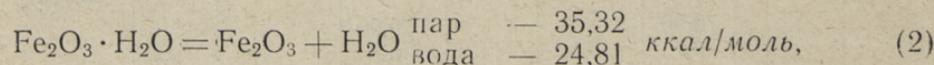
Изменения в составе сланца-кукерсита, происходящие при его хранении, не превышают в случае любого из компонентов 0,5% от веса $M_{\text{сп}}$ в год. При хранении сланца меньше года эти изменения можно не учитывать, так как состав сланца-кукерсита остается тогда еще в обычных пределах колебания.

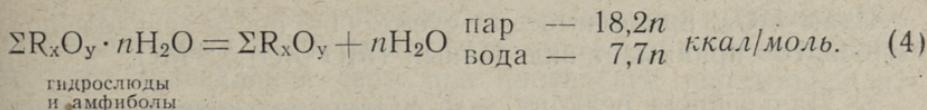
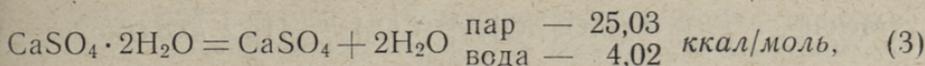
3. Изменения, происходящие в минеральной части сланца в ходе анализа

В ходе промышленного анализа изменения в минеральной части топлива происходят при прокаливании пробы топлива в температурном интервале от 107 до 800° С.

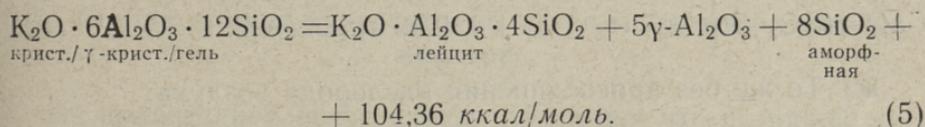
По приведенным в литературе данным [3, 8, 9, 12, 13, 18, 19, 21, 22, 23, 24, 25, 31, 32] процессы, протекающие при этом в минеральной части сланца-кукерсита, можно характеризовать следующим образом, причем тепловые эффекты учтены по наилучшим совпадающим значениям для 25° С.

а) Выделение гидратной воды (дегидратация):

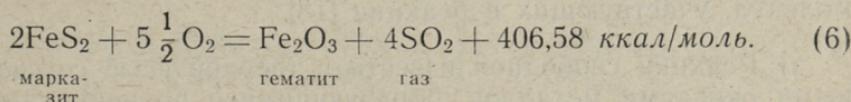




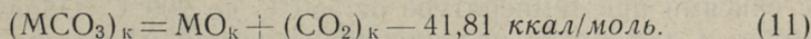
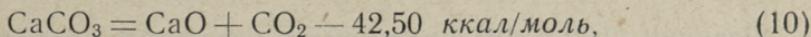
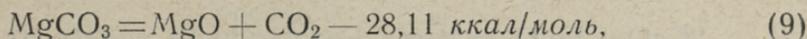
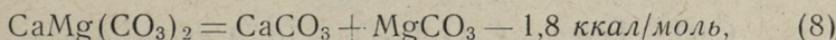
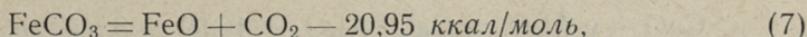
б) Перекристаллизация гелеобразного остатка дегидратации гидрослюд (наличие щелочных металлов благоприятствует процессу):



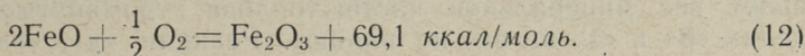
в) Переход марказита (ромбического) при 400°С в пирит (кубический) и дальнейшее сгорание пирита по суммарному уравнению:



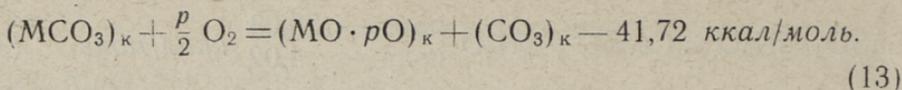
г) Разложение карбонатной части M_k с выделением углекислоты:



д) Переход закиси железа (II) в окись (III):

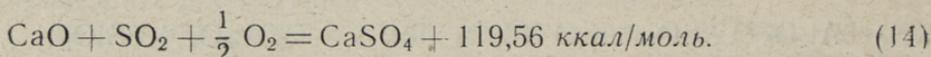


Реакция (12) начинается сразу после разложения сидерита при 400°С и ее роль в молярном отношении при среднем составе карбонатов по отношению к реакции (11) равна $p = 1/(2 \cdot 19^2) = 1/762$. Исходя из такого ее значения и суммируя с реакцией (11), реакцию разложения карбонатов можно изобразить в окончательном виде таким образом:

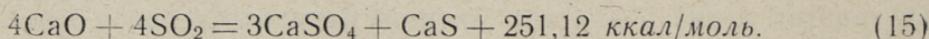


Итак MO_k , приводимое в схеме (1), после разложения карбонатов принимает вид равный $(\text{MO} \cdot p\text{O})_k > \text{MO}_k$.

е) Дальнейшая реакция газа SO_2 , образующегося в процессе «в» при горении пирита-марказита, в количестве ξ от общего с известью, освобождающейся при разложении карбонатов, с присоединением кислорода воздуха:

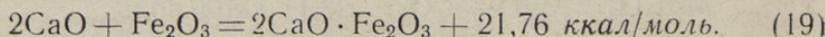
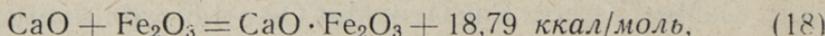
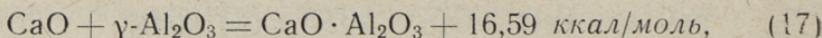
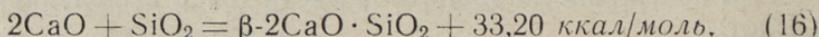


ж) То же без присоединения кислорода воздуха:



Реакция (15) возможна в интервале температур 650... 850°С, но ее вероятность незначительна из-за большого числа молекул, участвующих в реакции [18].

з) Реакции свободной извести в твердой фазе со свободными окислями металлов, образующимися по реакциям (5) и (12):



Реакции (16... 19) протекают в указанных соотношениях с окисями при температуре от 550°С до 900°С. Образование моно- и диферрита кальция происходит в молярном соотношении 7 : 4 [19].

Процессы, упомянутые в разделах «а», «в» и «г», уменьшают вес минеральной части топлива, упомянутые в разделах «б» и «з» на вес не влияют. Реакции «д», «е» и «ж» повышают вес минеральной части топлива.

Из реакций, влияющих на вес минеральной части, протекают при прокаливании в лабораторных условиях до конца описанные в разделах «а», «в», «г» и «д». Суммарную степень ξ протекания процессов «е» и «ж» по присоединению SO_2 , происходящих условно от «в», из-за малого значения процесса «ж» можно назвать степенью сульфатизации кол-

чеданной-пиритной серы. Наименование является условным, так как в сульфат может перейти и сера S_0 органической части сланца-кукерсита.

На основании переработанных автором данных, упомянутых в разделе 2, вероятное среднее значение степени сульфатизации колчеданной серы при проведении промышленного анализа сланца-кукерсита равно

$$\xi_{\text{лаб}} = 0,85 \pm 0,07 \approx 0,85.$$

4. Состав сланца-кукерсита по данным промышленного анализа

Из приведенной выше схемы (1) видно, что истинной минеральной части T без углекислоты карбонатов соответствует после проведения промышленного анализа остаток после прокаливания A .

Изменение веса можно выразить следующим образом:

$$A - T = \underbrace{\left(\frac{\mu_{\text{SO}_3}}{\mu_{\text{S}}} \xi + \frac{1,5\mu_{\text{O}_2}}{4\mu_{\text{S}}} - 1 \right)}_{\substack{\text{процесс «е»} \\ \text{и «ж» при} \\ \text{рассмотрении} \\ \text{его как «е»}} S_{\text{п}} + \underbrace{\frac{\mu_{\text{O}_2}}{4\mu_{\text{FeO}}}}_{\text{процесс «д»}} \text{FeO} -$$

$$- \underbrace{\frac{2\mu_{\text{O}_2}}{\mu_{\text{CaS}}}}_{\substack{\text{избыток от} \\ \text{учета «ж»} \\ \text{как «е»}} \text{CaS}_{\text{A}} - \underbrace{W_{\text{r}}}_{\substack{\text{про-} \\ \text{цесс} \\ \text{«я»}}}$$

$$= (2,4969 \xi - 0,6258) S_{\text{п}} + 0,1113 \text{FeO} - 0,8871 \text{CaS}_{\text{A}} - W_{\text{r}} \approx \\ \approx (2,4969 \xi - 0,6258) S_{\text{п}} - W_{\text{r}} \%, \quad (20)$$

$$T' = T - W_{\text{r}} = A - (2,4969 \xi - 0,6258) S_{\text{п}} - 0,1113 \text{FeO} + \\ + 0,8871 \text{CaS}_{\text{A}} \approx A - (2,4969 \xi - 0,6258) S_{\text{п}} \%, \quad (21)$$

где μ_Z — молекулярный вес вещества Z , в кг/моль,
 $S_{\text{п}}$ — содержание колчеданной-пиритной серы, в %,
 FeO — содержание $\text{FeO} = 0,0034$ $\text{MO}_{\text{к}} = 0,0043$ $Y \approx 0,1\%$,
 CaS_{A} — содержание CaS в золе по отношению к составу исходного сланца = 0 ... 0,04%,
 T' — минеральная часть без углекислоты карбонатов и без гидратной воды, в %.

Члены в выражениях (20) и (21), учитывающие процессы «д» и избыток от учета процесса «ж» как «е» очень малы, имеют противоположные знаки и компенсируют друг друга. Следовательно, весь процесс сульфатизации колчеданной серы можно условно считать протекающим по реакции (14).

Принимая за основу упрощенные зависимости (20) и (21), приведенные в разделе 2 средне-статистические данные о составах минеральной части горючих сланцев Эстонской ССР и усредненное значение степени сульфатизации колчеданной серы $\xi_{\text{лаб}}$, указанное в конце предыдущего раздела, истинные составные части горючих сланцев могут быть теперь выражены по данным промышленного анализа. Например, некарбонатная минеральная часть выражается следующей:

$$M'_{\text{сп}} = \frac{M_{\text{сп}}}{1,0245} = (0,91 \pm 0,02) (A - 1,257Y) \% \quad (22)$$

Учитывая отдельные составляющие последней, можно выразить исправленные данные промышленного анализа:

$$\begin{aligned} W_{\text{испр}} &= W + W_{\Gamma} = W + (0,022 \pm 0,001) (A - 1,257Y) \approx \\ &\approx W + 0,37S_{\text{п}} \% \end{aligned} \quad (23)$$

$$Y_{\text{испр}} = Y \% \quad (24)$$

$$\begin{aligned} A_{\text{испр}} &= T' - S_{\text{п}} = A - (0,150 \pm 0,033) (A - 1,257Y) \approx \\ &\approx A - 2,5S_{\text{п}} \% \end{aligned} \quad (25)$$

$$\begin{aligned} \Gamma_{\text{испр}} &= R + S_{\text{п}} = \Gamma + (0,128 \pm 0,034) (A - 1,257Y) \approx \\ &\approx \Gamma + 2,13S_{\text{п}} \% \end{aligned} \quad (26)$$

всего 100%.

Отдельные элементарные компоненты последнего составляющего — истинной горючей части сланца-кукерсита — следующие:

$$S_{\text{п}} = (0,060 \pm 0,009) (A - 1,257Y) \approx 0,06 (A - 1,257Y) \% \quad (27)$$

$$S_{\text{o}} = (0,015 \pm 0,001) R \approx 0,015 (\Gamma + 1,13S_{\text{п}}) \% \quad (28)$$

$$C = (0,774 \pm 0,004) R \approx 0,774 (\Gamma + 1,13S_{\text{п}}) \% \quad (29)$$

$$H = (0,0965 \pm 0,0015) R \approx 0,0965 (\Gamma + 1,13S_{\text{п}}) \% \quad (30)$$

$$Cl = (0,0075 \pm 0,0015) R \approx 0,0075 (\Gamma + 1,13S_{\text{п}}) \% \quad (31)$$

$$N = (0,0035 \pm 0,0005)R \approx 0,0035(\Gamma + 1,13S_{\text{п}}) \%, \quad (32)$$

$$O = (0,1035 \pm 0,0035)R \approx 0,1035(\Gamma + 1,13S_{\text{п}}) \%, \quad (33)$$

$$\text{всего } S_{\text{п}} + R = \Gamma_{\text{испр}} \quad \%$$

Пренебрегая в выражении (27) влиянием поправки от колебания состава и вычисляя содержание колчеданной серы по приближенному среднестатистическому значению, вероятная погрешность ее в случае общей массы ископаемых пластов на основании переработанных автором данных анализов эстонского сланца-кукерсита в пересчете на сухое вещество меньше 0,1%.

При использовании соотношения (27) для характеристики отдельных пластов *A, B, C, D, E* и т. д. и отдельных прослоев из-за неравномерного распределения пирита необходимо учитывать возможности \pm поправки, так как последние указывают на незакономерные и в случае общей массы уравнивающие отклонения друг друга от среднестатистических значений составов отдельных слоев.

По сравнению с данными промышленного анализа сланец-кукерсит имеет следующий истинный состав:

$$R = \Gamma + (0,068 \pm 0,025)(A - 1,257Y) \approx \Gamma + 1,13S_{\text{п}} \%, \quad (34)$$

$$T = A - (0,068 \pm 0,025)(A - 1,257Y) \approx A - 1,13S_{\text{п}} \%, \quad (35)$$

$$Y = Y \quad \%$$

$$W = W \quad \%$$

$$\text{всего} \quad 100\%$$

Показатель, характеризующий качественные возможности образования в золе вяжущих соединений — так называемый гидромодуль *m*, выражается по средним данным состава отдельных компонентов минеральной части сланца-кукерсита следующим соотношением

$$m = \frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + 0,6655\text{FeS}_2 + 1,1113\text{FeO}} \approx \frac{1,235 \frac{Y}{A}}{0,8 - \frac{Y}{A}} \quad (36)$$

В соответствии с переработанными данными анализов эстонского сланца-кукерсита найдено, что отношение *Y/A* колеблется в пределах $0,4 \pm 0,09$. Этому соответствуют пределы гидромодуля $0,78 < m < 1,95$.

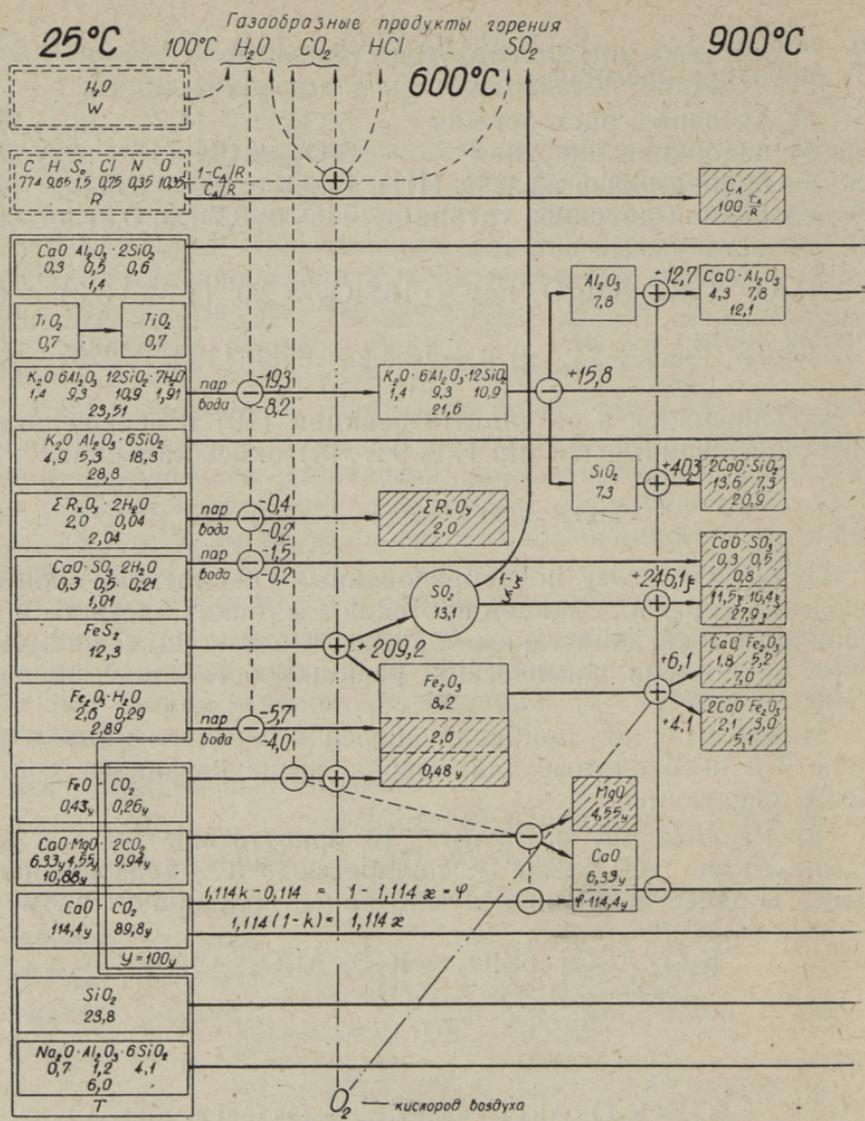
5. Процессы озоления, протекающие при сжигании сланца-кукерсита в промышленных топках

Процессы озоления минеральной части топлива, проходящие в соответствии с реакциями (10) и (14), протекают в промышленных топках из-за большей ее крупности и меньшей продолжительности прокаливания в меньшем объеме, чем в процессе проведения анализа. Соответственно степень разложения карбонатов по выделяющейся части углекислоты $k = 1 - \chi$ равна в слоевых топках $0,71 \pm 0,06$ и в топках пылевидного сжигания $0,95 \pm 0,03$ и аналогично $\xi < \xi_{\text{лаб}}$.

С другой стороны, в результате более высокой температуры прокаливания в промышленных топках возникают новые условия химического равновесия. Дополнительно протекают новые реакции между окислами металлов в твердой фазе [12] и судя по анализам золы слоевого и пылевидного сжигания сланцев [10, 15, 16, 19], протекают относительно конечных результатов более или менее в одинаковом объеме.

Принимая первоначальную $M_{\text{сн}}$ равной 100%, средний состав минеральной части золы при обоих способах сжигания эстонского сланца-кукерсита следующий (в скобках пределы колебания):

1. β -двухкальциевый силикат	$\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 = 20,9$ (19...24) %,
2. алюминат кальция	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 = 2,6$ (1,7...3,4) %,
3. карбонат кальция	$\text{CaCO}_3 \approx 162,4 \chi m$ %,
4. сульфат кальция	$\text{CaSO}_4 = 0,8 + 27,9 \xi$ %,
5. сульфид кальция	$\text{CaS} = 0$ (0...0,2) %,
6. хлорид кальция	$\text{CaCl}_2 = 0$ (0...0,9) %,
7. свободная известь	$\text{CaO} \approx (86,8 - 91,0 \chi) m - 11,5 \xi - 33,9$ %,
8. периклаз	$\text{MgO} \approx 3,3$ %,
9. псевдоволластонит	$\alpha\text{-}\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 = 8,9$
10. феррит кальция	$\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 = 7,0$
11. двухкальциевый феррит	$2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 = 5,1$ 61,2
12. калий-кальциевый силикат	$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 = 7,1$ (52...63,3) %,
13. геленит	$2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 = 16,4$
14. анортит	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 = 10,7$
15. албит	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 = 6,0$



Тепловой эффект 1 этап H₂O - пар + 182,3 // 2 этап + 79,0 + 246,1 ккал/кг М'сн
 [ккал/кг М'сн] H₂O - вода + 196,6

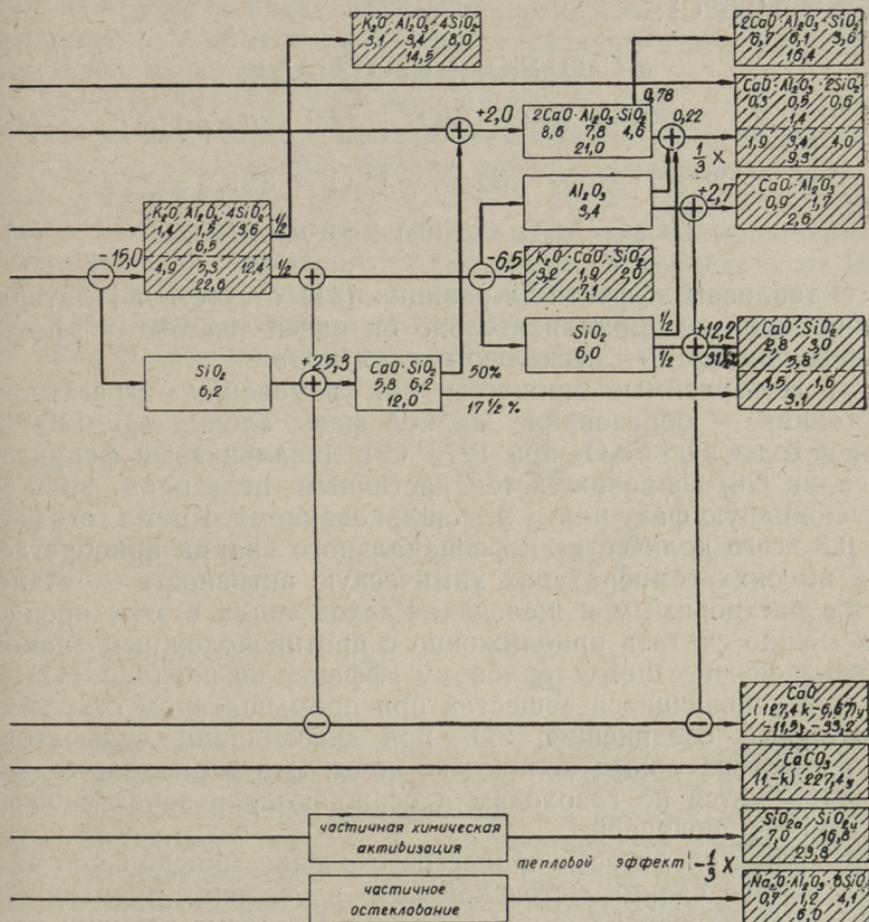
Схема озоления сланца-кукерсита Эстонской ССР

Цифры, приведенные в прямоугольниках, показывают количества отдельных компонентов в процентах при $M'_{сн} = 100,0\%$, за исключением прямоугольников R и C_A, где $R = 100\%$. Количества веществ карбонатного происхождения отмечены индексом y и выражены относительно $y = 100\%$.

Цифры, расположенные между прямоугольниками, выражают тепловые эффекты реакций некарбонатной минеральной части в ккал/кг М'сн

1100°C

1250°C



III этап + 12,3 ккал/кг Мсн IV этап + 8,4 ккал/кг Мсн Всего 282,0
296,3 + 246,1f

в условиях промышленных топок

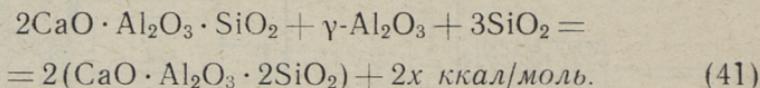
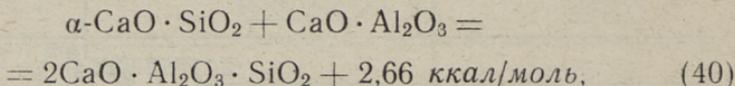
Под схемой приведены суммарные тепловые эффекты по отдельным температурным этапам.

Цифры, расположенные рядом с прямоугольниками, показывают относительное весовое распределение соответствующего исходного вещества между последующими реакциями с этим веществом.

Образующиеся твердые продукты горения на конечном этапе заштрихованы, лейцит в количестве $6,5 + 22,6\%$ и на промежуточном этапе.

Освободившаяся в реакции (37) SiO_2 реагирует по (39) дальше полностью, а освободившаяся в реакции (38) — наполовину.

к) Образование геленита и анортита (начинается при 1050...1100° С):



О тепловом эффекте $2x$ реакции (41) отсутствуют литературные данные. Приблизительно он равен тепловому эффекту реакции (40) — нескольким ккал/моль.

л) Необратимые процессы при изменении агрегатного состояния — образование жидкой фазы албита при 1100° С и переход $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ при 1216° С в дикальциевый феррит и в сплав [26] сопровождается частичным переходом золы в стекловидную фазу или т. н. «ошлакованием». Кроме того около 0,3 всего количества первоначального кварца приобретает при высоких температурах химическую активность — становится растворимым в щелочах. Расход тепла в этих процессах можно считать приближенно с противоположным знаком равным неизвестному тепловому эффекту по реакции (41).

Улетучивающиеся вещества при промышленном сжигании (щелочные соединения, SO_3 при диссоциации сульфатов) не влияют на общее количество золы. Эти вещества только передвигаются по газоходам и осаждаются в зонах с более низкой температурой.

Сводная схема всех процессов озолоения минеральной части горючего сланца Эстонской ССР в условиях промышленных топков приведена на стр. 30...31. На схеме реакции подразделены по температурным уровням на четыре этапа: 25...600° С, 600...900° С, 900...1100° С и 1100...1250° С.

6. Зола, образующаяся при сжигании горючего сланца-кукерсита в промышленных топках

В качестве общей золы, образующейся при сжигании сланца-кукерсита в промышленных топках, следует рассматривать все твердые продукты горения. Они скапливаются в шлаковых бункерах, оседают в виде окаменелостей на стенках топки, газоходов и поверхностях нагрева, частично выде-

ляются из дымовых газов специальными уловителями (циклонная зола, зола электрофильтров) и улетучиваются через трубу.

Если все места, где накапливаются твердые остатки горения, обозначить последовательно символом i , то в качестве последнего z -го места накопления следует считать улетучивающиеся через трубу твердые частицы.

Учитывая таким образом состав ($A'_i + Y'_i + \Gamma'_i = 100\%$) и количество твердых продуктов сгорания во всех местах i и включая их в общий баланс пропорционально весу, получаем средний состав ($A' + Y' + \Gamma' = 100\%$) общей золы промышленной топки. Символами A_i и $A_{\text{общ}}$ выражаются ниже следующие соответственно их количество в процентах от веса первоначального топлива, а символами a_i относительного количества твердых продуктов сгорания по местам накопления.

Получаются следующие зависимости:

$$\sum_{i=1}^z a_i A'_i = A' \%, \quad (42)$$

$$\sum_{i=1}^z a_i Y'_i = Y' \%, \quad (43)$$

$$\sum_{i=1}^z a_i \Gamma'_i = \Gamma' \%, \quad (44)$$

$$\sum_{i=1}^z A_i = A_{\text{общ}} \%, \quad (45)$$

$$a_i = \frac{A_i}{A_{\text{общ}}}, \quad (46)$$

$$\sum_{i=1}^z a_i = 1. \quad (47)$$

В соответствии с протеканием процессов озолоения, которые описаны в предыдущей главе и изображены на схеме, количественное отличие твердого остатка промышленной топки $A_{\text{общ}}$ от твердого остатка A , полученного при промышленном анализе первоначального топлива, вызвано различием в степени сульфатизации колчеданной серы по сравнению с условиями лабораторного анализа ($\xi < \xi_{\text{лаб}}$), неполным разложением карбонатов ($k < 1$) и наличием несгоревшего углерода $C_A = \Gamma' A_{\text{общ}} / 100\%$ в шлаке, золе и саже.

Математически это соотношение может быть выражено следующим образом:

$$\begin{aligned} A_{\text{общ}} &= A - \frac{\mu_{\text{SO}_2}}{\mu_{\text{S}}} (\xi_{\text{лаб}} - \xi) S_{\text{п}} + (1 - k) Y + C_A = \\ &= A - 2,4969 (0,85 - \xi) S_{\text{п}} + \kappa Y + C_A \approx A + \kappa Y \%. \end{aligned} \quad (48)$$

Если образующийся при горении дым бесцветен, то в выражении (44) отпадает последний член, т. к. $\Gamma'_z = 0$ и C_A вы-

ражается процентуальным соотношением между суммарным весом горючей части золы со всех мест ее накопления $i < z$ и весом израсходованного топлива. Если дым хоть немного окрашен, то это указывает на наличие в нем летучей сажи и в этом случае значение C_A соответственно больше. Тогда C_A может быть определено путем сравнения результатов точного анализа дымовых газов с составом топлива.

Из равенства $\kappa Y = Y' A_{\text{общ}} / 100$ следует:

$$\kappa = 1 - k = \frac{A - 2,4969(\xi_{\text{лаб}} - \xi) S_n + C_A}{Y} \cdot \frac{Y'}{100 - Y'} \approx \frac{AY'}{Y(100 - Y')} , \quad (49)$$

Выражение (49) очень удобно для определения степени разложения карбонатов k . При предыдущем определении величины Y' зависимостью (43) члены, обозначающие отложения, окаменелости и летучую золу, ничтожно малы и их можно не учитывать.

Определение степени сульфатизации колчеданной серы ξ не так просто. Значительная часть сульфатов входит в состав летучей золы и отложений в газоходах, точное количество которых остается всегда неустановленным. При определении ее по степени улетучивания κ_s общей серы $S_o + S_n$ требуется проведение дополнительно специальных газовых анализов.

Исходя из вышеуказанного положения, более целесообразно оценивать ξ по эмпирическому соотношению по степени разложения карбонатов, так как именно при разложении карбонатов образуется CaO , участвующая в реакциях (14) и (15).

Согласно переработанным данным анализов золы всех существующих видов топок и данным об определении степени улетучивания общей серы [30], автором выведена следующая эмпирическая формула, которая справедлива для эстонского сланца-кукерсита при пылевидном и слоевом сжигании его и охватывает также ряд режимов озоления, наблюдающихся в опытных топках при сжигании топлив в кипящем слое:

$$\xi = \left(1 + \frac{S_o}{S_n}\right) (1 - \kappa_s) = 1,7(k - 0,5) \pm 0,7 \approx 1,7(0,5 - \kappa) . \quad (50)$$

Только золы, полученные в результате продолжительного прокаливании мелкозернистого топлива во взвешенном состоянии (часть режимов в топках с кипящим слоем, зола из аэрофонтанной топки опытной установки с твердым теплоносителем) дают отклонения от линейной зависимости (50) в сторону завышенных значений ξ .

7. Заключение

В настоящей статье показано, как на основе результатов сравнительно просто осуществимого промышленного анализа можно определить все необходимые для проведения теплотехнических расчетов процессов горения исходные данные о составе эстонских горючих сланцев и твердо-зольных остатков при их сжигании.

Основными зависимостями, выведенными в статье, можно считать следующие:

а) зависимости (23... (33) — определяющие исправленный состав горючих сланцев,

б) зависимости (34) и (35) — определяющие составные части по генезису,

в) зависимость (36) — определяющую гидромодуль сланцевой золы,

г) зависимость (48) — определяющую общее количество твердого остатка, образующегося в промышленных топках,

д) зависимости (49) и (50) — определяющие степень разложения карбонатов и сульфатизации колчеданной серы, исходя из данных промышленных анализов золы.

На прилагаемой схеме, исходя из приближенного минералогического состава эстонских сланцев и их золы, дано качественное и количественное описание процессов озоления минеральной части сланца-кукерсита.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сборник статей по химии и технологии горючего сланца. Труды Таллинского политехнического института, серия А, № 57. Эггосиздат, Таллин, 1954.
2. А. И. Августинник. Керамика. Промстройиздат, Москва, 1957.
3. А. И. Августинник. Физическая химия силикатов. Госхимиздат, Ленинград—Москва, 1947.
4. А. Г. Бетехнин. Минералогия. Госгеолиздат, Москва, 1950.
5. Э. В. Брицке, А. Ф. Капутинский и др. Термические константы неорганических веществ. Институт металлургии им. А. А. Байкова. Изд. АН СССР, Москва—Ленинград, 1949.
6. Е. А. Галибина. Роль сульфатной серы в процессе твердения сланцевольных вяжущих. Известия АН ЭССР, серия техн. и физико-мат. наук, том VI № 1, 1957.
7. N. L. Glinka. Üldine keemia. Eesti Riiklik Kirjastus, Tallinn, 1962.
8. W. Gumz. Kurzes Handbuch der Brennstoff- und Feuerungstechnik. Springer-Verlag, Berlin, 1953.
9. W. Gumz, H. Kirsch, M. T. Mackowsky. Schlackenkunde. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1958.
10. Сланцевольные материалы в строительстве. ИСиСМ АН ЭССР. Эггосиздат, Таллин, 1955.

11. Н. Л. Дилакторский и Е. А. Галибина. К вопросу о природе процессов затвердевания сланцевых зол. Труды совещания по экспериментальной и технической минералогии и петрографии 23—31 марта 1956. Изд. АН СССР, Москва, 1958.
12. К. С. Евстропьев и Н. А. Торопов. Химия кремния и физическая химия силикатов. Издание второе. Промстройиздат, Москва, 1956.
13. Т. А. Зикеев и А. И. Корелин. Анализ энергетического топлива. Госэнергоиздат. Москва—Ленинград, 1948.
14. М. А. Кийлер. — Кристаллизация расплава золы кукуерита. Известия АН ЭССР, серия техн. и физико-мат. наук, том V № 4, 1956
15. V. Kikas, E. Kogermaa. Uusi teid põlevkivituhk-sideainete kvaliteedi parandamiseks ja nende kasutusala laiendamiseks. «Eesrindlikke ehituskogemusi Eesti NSV-s», artiklite kogumik nr. 2. ENSV MN juures asuv Arhitektuuri Valitsus, Tallinn, 1958.
16. Сборник трудов по изучению золы сланца-кукуерита 1. Труды Таллинского политехнического института, серия А, № 166, 1959.
17. Landolt-Börnstein. Physikalisch-chemische Tabellen. Fünfte umgearbeitete und vermehrte Auflage. Verlag von Julius Springer, Berlin. 1923—1927—1931.
18. K. Luts. Der Estländische Brennschiefer-Kukersit, seine Chemie, Technologie und Analyse. K. Mattiesens Buchdruckerei Akt.-Ges., Tartu, 1934.
19. Х. Я. Мяндрметс. Основные факторы, определяющие вяжущие свойства золы горючего сланца-кукуерита. «Исследования по строительству», сборник II. ИСЦМ АН ЭССР, Таллин, 1961.
20. Справочник химика I, II и III. Госхимиздат, Ленинград—Москва, 1951—1951—1952.
21. A. Petzold. Chemie und Technologie der Bindemittel. Bergakademie Freiberg, Fernstudium 1960.
22. Р. С. Прасолов. Наружные отложения на поверхностях нагрева котлоагрегатов. ЦКТИ обзор № 3. Машгиз, Москва—Ленинград, 1958.
23. Х. Рaudsepp. О методе определения органической массы прибалтийских сланцев. Труды Таллинского политехнического института, серия А, № 46. Эстгосиздат, Таллин, 1953.
24. H. Raudsepp. Orgaanilise aine määramisest põlevkivis. «Tehnika ja Tootmine» nr. 6, 1957.
25. Н. Труу. ENSV kohalikud kütused ja nende energeetilise kasutamise. RK «Teaduslik Kirjandus», Tartu, 1947.
26. F. Harders und S. Kienow. Feuerfestkunde. Springer-Verlag. Berlin—Göttingen—Heidelberg, 1960.
27. Handbook of Chemistry and Physics, 37-th edition. Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland-Ohio, 1955—1956.
28. А. И. Цветков и Е. П. Вальяшихина. Материалы по термическому исследованию минералов III (сланцы). Труды Института геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии АН СССР, выпуск 4. Изд. АН СССР, Москва, 1956.
30. И. П. Эпик. Влияние минеральной части сланцев на условия работы котлоагрегатов. Эстгосиздат, Таллин, 1961.
31. В. Н. Юнг. Основы технологии вяжущих веществ. Промстройиздат, Москва, 1951.
32. В. Н. Юнг, Ю. М. Бутт, В. Ф. Журавлев, С. Д. Огороков. Технология вяжущих веществ. Промстройиздат, Москва, 1952.

Г. К. Саар

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТВОРНОЙ СПОСОБНОСТИ ЭСТОНСКОГО СЛАНЦА-КУКЕРСИТА

1. Постановка проблемы

Теплотворная способность топлива зависит в значительной степени от ряда внутренних и внешних факторов, влияние которых в случае сланцев учитывалось до сих пор лишь приблизительно и частично.

К внутренним факторам относится состав топлива и зависящий от этого ряд химических процессов, происходящих при горении. Например, в случае сланцев характерно то, что водород входит в продукты горения не только в виде H_2O , а также и в виде HCl , который растворяется при конденсации водяного пара. Кроме того необходимо правильно учитывать влияющие химические процессы, происходящих в минеральной части сланца, тепловой эффект которых равен примерно 5% от его общей теплотворной способности.

Внешними факторами являются условия протекания химических процессов, т. е. то, образуются и охлаждаются ли продукты горения при постоянном объеме или давлении, каково содержание кислорода в окислительной среде, каков расчетный уровень температуры исходных и получаемых веществ, продолжительность и температура прокаливания минеральной части топлива при его горении, а также мелкозернистость топлива и т. д.

Автор настоящей статьи поставил перед собой задачу изучить все эти факторы, влияющие на теплотворную способность эстонского сланца-кукерсита и дать обоснованные формулы для расчета его теплотворной способности в целом и теплотворной способности минеральной и органической частей отдельно.

В первую очередь рассматривается влияние процессов минеральной части на общий тепловой эффект, а затем подводятся итоги в соответствии с разработанными данными кало-

риметрических определений. То обстоятельство, что процессы горения протекают в промышленных условиях при постоянном давлении, а в калориметрической бомбе при постоянном объеме, не учитывается, так как разность в объемах газовых продуктов горения и потребляемого воздуха в случае сжигания эстонского сланца-кукерсита незначительна. Уменьшение объема при горении на $0,01 \text{ нм}^3/\text{кг}$ [4] дало бы поправку на теплотворную способность сланца лишь $+ 0,264 \text{ ккал/кг}$.

Расчетный уровень температуры тепловых эффектов при описании химических реакций и калориметрических определений стандартный 25°C . При составлении теплового баланса котельного агрегата по нормативному методу за расчетный уровень принимается 0°C . В связи с этим тепловые эффекты выведены для обеих температур.

2. Тепловой эффект от реакций, происходящих при озолении минеральной части сланцев

На основании выработанной автором схемы, приведенной в настоящем сборнике стр. 30...31, тепловой эффект реакций, протекающих в некарбонатной минеральной части при сжигании эстонского сланца-кукерсита, выражается при 25°C следующим образом (в статье применяются те же обозначения, как и в предыдущей статье настоящего сборника):

I этап — до 600°C — низшая		
теплотворная способность	$+ 182,3$	$\text{ккал/кгМ}'_{\text{сп}}$,
II этап — $600 \dots 900^\circ\text{C}$ —	$246,1 \xi$	$+ 79,0 \text{ ккал/кгМ}'_{\text{сп}}$,
III этап — $900 \dots 1100^\circ\text{C}$ —		$+ 12,3 \text{ ккал/кгМ}'_{\text{сп}}$,
IV этап — $1100 \dots 1250^\circ\text{C}$ —		$+ 8,4 \text{ ккал/кгМ}'_{\text{сп}}$,

всего низшая теплотворная способность	$246,1 \xi$	$+ 282,0 \text{ ккал/кгМ}'_{\text{сп}}$,
теплота конденсации гидратной воды,		
выделяющейся на I этапе		$+ 14,3 \text{ ккал/кгМ}'_{\text{сп}}$,

итого высшая теплотворная способность	$246,1 \xi$	$+ 296,3 \text{ ккал/кгМ}'_{\text{сп}}$.
---------------------------------------	-------------	---

Из вышеприведенных данных выясняется, что при процессах озоления минеральной части эстонского сланца-кукерсита реакции, происходящие в твердой фазе при высших температурах, не оказывают существенного влияния на суммарный тепловой эффект процессов озоления. Это сближает золы, образующиеся при пылевидном и слоевом сжигании сланцев и

не требует чрезмерной точности при анализе реакций высокотемпературных процессов.

При отсутствии IV этапа реакций, общий тепловой эффект в части $M'_{\text{сн}}$ изменяется лишь на 2%.

В топках, где озоление происходит при более низких температурах — в пределах I и II этапов (некоторые режимы при сжигании в кипящем слое, аэрофонтанная топка установки переработки сланца с твердым теплоносителем), необходимо учитывать поправку на отсутствие высших этапов.

В случае топок с жидким шлакоудалением приведенная схема должна быть дополнена тепловыми эффектами плавления золы и кристаллизации новых соединений из расплавленной золы [10].

Исходя из того, что наиболее распространенные методы сжигания эстонских горючих сланцев (слоевое и пылевидное) находятся по процессам озоления в середине двух последних отклоняющихся случаев, тепловые эффекты процессов озоления, протекающие в некарбонатной минеральной части сланцев, можно учесть для слоевого и пылевидного сжигания точно и для других видов приближенно по приведенной схеме. Для нахождения значения ξ целесообразно пользоваться эмпирическим соотношением (50) предыдущей статьи настоящего сборника.

Неполное разложение карбонатной части горючих сланцев M_k происходит в промышленных топках главным образом только в части кальцита и углекислоты неразложившимся карбонатом κU от общего количества U остается связанной в кальците. Это обстоятельство необходимо учесть при выводе общего теплового эффекта разложения карбонатов по уравнениям (10) и (13) предыдущей статьи.

Общий тепловой эффект реакций, происходящих в минеральной части горючих сланцев, выражается алгебраической суммой тепловых эффектов реакций, происходящих в его некарбонатной и карбонатной частях, следующий:

$$\begin{aligned} (Q_{\text{м.в}})_{25^\circ\text{C}} &= (2,963 + 2,461 \xi) M'_{\text{сн}} - (9,657 k - 0,177) U = \\ &= (44,89 + 37,29 \xi) S_{\text{n}} - (9,480 - 9,657 \kappa) U \approx \\ &\approx 4,59 A - 15,26 U + \kappa(14,44 U - 3,80 A) \text{ ккал/кг}, \quad (1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (Q_{\text{м.в}})_{0^\circ\text{C}} &= (2,968 + 2,461 \xi) M'_{\text{сн}} - (9,660 k - 0,177) U = \\ &= (44,97 + 37,29 \xi) S_{\text{n}} - (9,483 - 9,660 \kappa) U \approx \\ &\approx 4,60 A - 15,27 U + \kappa(14,44 U - 3,80 A) \text{ ккал/кг}, \quad (2) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (Q_{M,н})_{25^{\circ}C} &= (2,820 + 2,461 \xi) M'_{\text{сн}} - (9,657 k - 0,177) Y = \\
 &= (42,73 + 37,29 \xi) S_{\text{п}} - (9,480 - 9,657 \chi) Y \approx \\
 &\approx 4,46 A - 15,10 Y + \chi(14,44 Y - 3,80 A) \text{ ккал/кг}, \quad (3)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (Q_{M,н})_{0^{\circ}C} &= (2,822 + 2,461 \xi) M'_{\text{сн}} - (9,660 k - 0,177) Y = \\
 &= (42,76 + 37,29 \xi) S_{\text{п}} - (9,483 - 9,660 \chi) Y \approx \\
 &\approx 4,46 A - 15,10 Y + \chi(14,44 Y - 3,80 A) \text{ ккал/кг}. \quad (4)
 \end{aligned}$$

Здесь $Q_{M,в}$ высшая и $Q_{M,н}$ низшая теплотворная способности минеральной части сланца, а $k = 1 - \chi$ является степенью разложения карбонатов.

При сравнении отношений (3) и (4) видно, что низшая теплотворная способность минеральной части практически не зависит от температуры от $0 \dots 25^{\circ}C$.

3. Процесс горения горючих сланцев в калориметрической бомбе

В условиях калориметрической бомбы атмосфера кислорода обуславливает более интенсивное и глубокое протекание процессов окисления, чем на воздухе.

В качестве исходного положения для сравнения можно пользоваться схемой, приведенной на стр. 30...31, принимая $\xi = 0$ и $k = 1$, так как образования сульфатов при сжигании в атмосфере кислорода не происходит и разложение карбонатов в калориметрической бомбе протекает до конца. Соответствующий исходный тепловой эффект минеральной части сланца на основе соотношения (1):

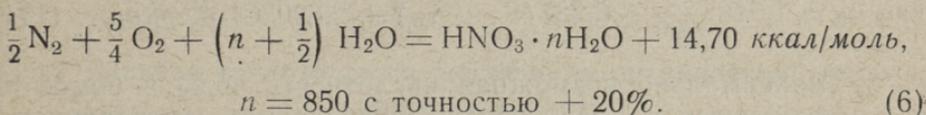
$$\begin{aligned}
 Q_M = (Q_{M,в})_{25^{\circ}C} \Big|_{\substack{\xi=0 \\ k=1}} &= 2,963 M'_{\text{сн}} - 9,480 Y = 44,89 S_{\text{п}} - 9,48 Y = \\
 &= 2,69 A - 12,87 Y \text{ ккал/кг}. \quad (5)
 \end{aligned}$$

Кроме атмосферы кислорода необходимо учитывать и другие особенности процесса горения в бомбе: проба топлива помещена в тигель, висящий над водой в сосуде с охлаждающимися стенками.

Дополнительными реакциями, происходящими при сжигании сланца-кукерсита в калориметрической бомбе, по сравнению с реакциями, происходящими при сжигании его в атмосфере воздуха, являются главным образом следующие:

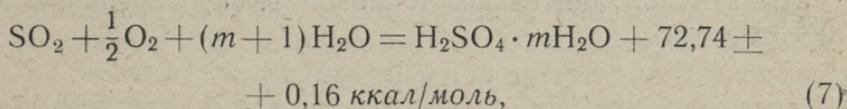
1. Реакция окисления азота, попадающего в бомбу вме-

сте с кислородом в качестве его примеси и дальнейшая реакция образовавшегося окисла с водой, помещенной на дно бомбы (10 см^3) и образующейся дополнительно в процессе горения топлива. В результате получается разбавленная азотная кислота по суммарному уравнению:



Тепловой эффект реакции (6) Q_1 составляет 0,15% от общего количества теплоты Q_6 , освобождающейся при сжигании топлива в калориметрической бомбе [8].

2. SO_2 , образующийся в результате реакции горения органической и пиритной серы $S = S_o + S_n$, переходит в разбавленную серную кислоту:



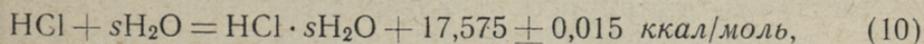
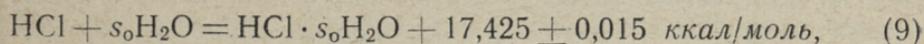
$m = 420$ с точностью $\pm 30\%$.

В пересчете на содержание серы тепловой эффект реакции выражается соотношением:

$$Q_2 = (22,68 \pm 0,05) (S_o + S_n) \approx 22,68S \approx$$

$$\approx 0,34R + 22,68S_n \text{ ккал/кг}. \quad (8)$$

3. Газообразный хлористый водород HCl , образующийся при термическом разложении органического вещества [2], переходит в более разбавленную соляную кислоту (молярное количество воды, находящейся в калориметрической бомбе: $s = 3800 \pm 1400$), чем в условиях высшей теплотворной способности, когда газовый HCl растворяется в воде, образующейся только в процессе горения ($s_o = 250 \pm 50$):



добавочный тепловой эффект $0,15 \text{ ккал/моль} = 4 \text{ ккал/кг Cl}$.

4. При попадании в собравшуюся на дне бомбы воду золы, выбрызгивающейся из тигля, под действием свободной изве-

сти происходит нейтрализация кислот. Тепловой эффект можно рассчитать по соотношению:

$$Q_4 \approx 2,5(\kappa_m - \kappa_f) \text{ ккал/моль}, \quad (11)$$

$$\text{где } \kappa_m = 1,018 \frac{Q_6}{1000} + 6,237(S_o + S_n) + 2,820 \text{ Cl дг-экв/кг}, \quad (12)$$

κ_m — максимально возможная кислотность воды в бомбе и κ_f — фактическая кислотность, определяемая титрованием, дг-экв/кг.

Если остаток от озоления пробы топлива, содержащий свободную СаО, остается полностью в тигле, $\kappa_f = \kappa_m$ и $Q_4 = 0$.

5. В случае щелочной реакции воды, собравшейся в калориметрической бомбе, вместе с золой в воду попадает больше свободной извести, чем требуется для полной нейтрализации кислот. Тогда в соотношении (11) следует считать $\kappa_f = 0$ и учитывать дополнительно тепловой эффект реакции гашения извести:

$$Q_5 \approx 0,8 \text{ щ}_f \text{ ккал/кг}, \quad (13)$$

где щ_f — щелочность собравшейся в калориметрической бомбе воды, определяемой титрованием, в дг-экв/кг.

Максимально возможным значением щ_f при попадании всей золы пробы сланца в воду является $(6 \dots 23) Q_6/1000$ дг-экв/кг. Если $\kappa_f > 0$, то отпадает возможность реакции (13).

Теплотворная способность пробы сланца-кукерсита, определенная в калориметрической бомбе, с учетом всех перечисленных реакций, выражается следующим образом:

$$\begin{aligned} Q_6 &= Q_R + Q_M + Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_5 = \\ &= Q_R + 2,963 M'_{\text{сн}} - 9,480Y + 0,0015Q_6 + 22,68(S_o + S_n) + \\ &\quad + 0,04\text{Cl} + 2,5(\kappa_m - \kappa_f) + 0,8 \text{ щ}_f = \\ &= 1,0015Q_R + 67,67S_n + 0,34 R - 9,494Y + q \approx \\ &\approx Q_R + 0,47 \Gamma + 4,09 A - 14,64 Y + q \text{ ккал/кг}, \quad (14) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} q &= 2,504 \kappa_m \left(1 - \frac{\kappa_f}{\kappa_m} + 0,32 \frac{\text{щ}_f}{\kappa_m} \right) = \\ &= \left(0,29 \Gamma + 0,96 A - 1,21 Y + 2,55 \frac{Q_6}{1000} \right) \left(1 - \frac{\kappa_f}{\kappa_m} + 0,32 \frac{\text{щ}_f}{\kappa_m} \right) \\ &\quad \text{ккал/кг}. \quad (15) \end{aligned}$$

Здесь $Q_R = qR$ — тепло, освобождающееся при полном сгорании органической части в атмосфере воздуха по высшей теплотворной способности при температуре 25°C . Поправка q при тщательно проведенном определении теплотворной способности (без выбрасывания золы, при $\kappa_\phi = \kappa_m$ и $\omega_\phi = 0$) не учитывается, так как тогда $q = 0$.

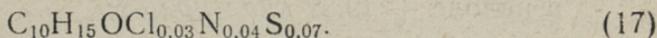
4. Высшая теплотворная способность органической части горючих сланцев

Так как органическая часть горючих сланцев Эстонской ССР имеет сравнительно однородный состав, то ее теплотворная способность любой пробы не должна много отличаться от среднестатистических результатов многих анализов.

Принимая за основу результаты калориметрических определений теплотворной способности горючих сланцев в обыкновенных пробах, в обогащенных пробах и в пробах с большим содержанием известняка, проведенных в Институте промышленных проблем АН Эстонской ССР, в химических лабораториях Таллинского политехнического института, во Всесоюзном теплотехническом институте (ВТИ), в Институте энергетики АН Эстонской ССР и самим автором, используя соотношение (14), выраженное относительно Q_R , средним статистическим значением высшей теплотворной способности горючей части эстонского сланца-кукерсита будет (указано вместе с вероятной ошибкой ее измерения):

$$(Q_{o,v})_{25^\circ\text{C}} = Q_R/R = 100 q = 8725 \pm 35 \text{ ккал/кг.} \quad (16)$$

Правильность полученного результата (16) пытались контролировать расчетным путем. Для этого автор исходил из эмпирической формулы керогена, которая по среднестатистическому составу органической части эстонского сланца-кукерсита выражается в следующем виде:



Левая часть этой формулы, в которую включено 99,46% от общего числа атомов, соответствует соединению типа $\text{C}_n\text{H}_m\text{O}_q$. Исходя из данных Кнорре [11], высшая теплотворная способность K_v такого соединения, при условии его самостоятельного существования, выражается следующим образом:

$$\begin{aligned} K_v &= \kappa_o \left(\frac{\mu_{\text{O}_2}}{\mu_{\text{C}}} \text{C} + \frac{\mu_{\text{O}}}{\mu_{\text{H}_2}} \text{H} - \text{O} \right) = \\ &= 85,17 \text{C} + 253,73 \text{H} - 31,97 \text{O} \text{ ккал/кг,} \end{aligned} \quad (18)$$

где $100 \kappa_0 = 3197$ ккал/кг — теплопоглощательная способность кислорода, соответствующая соотношению атомов $C_{10}H_{15}$.

Влияние правой части формулы (17) на общую теплотворную способность керогена вследствие ее незначительности невелико. Его можно оценить на основе энергии химической связи и выделяющейся теплоты сгорания соединения при полном выходе элементов хлора, серы и азота как поправку к теплотворной способности отстающего ядра $C_{10}H_{15}O$. Судя по продуктам разложения керогена [12, 24], сера и азот связаны с ядром циклически: S как в тиофене, азот как в пиридине или же в виде группы $>NH$ как в индоле.

Атомы хлора, аналогичны одновалентным атомам водорода, связаны с крупномолекулярным ядром волокнистыми многократными валентными связями.

Для выражения энергии химической связи автор исходил из частичных схем разложения молекулы ядра и перегруппировки химических связей вблизи рассматриваемых атомов, учитывая описанные Гердом возможные варианты [22] и из теплоты образования газообразных низкомолекулярных соединений с аналогичными химическими связями из газообразных элементов, опубликованными Паулингом [14], Гюккелем [23], Татьевским [16, 17, 18] и Бесковым [1].

Конечными продуктами, содержащими выделяемые элементы, рассматривались по хлору соляная кислота $HCl \cdot s_0 H_2O$, по сере через H_2S вода и SO_2 , по азоту — газ N_2 и сопровождающая его H_2O — вода.

Согласно этому найдено как поправка к формуле (18) следующее влияние микроэлементов на общую высшую теплотворную способность:

хлор — $23,68$ ккал/моль $HCl = -668$ ккал/кг Cl ,

сера + $50,42$ ккал/моль $SO_2 = +1572$ ккал/кг S ,

азот в пиридине — $5,60$ ккал/моль N_2 ,

в индоле + $19,82$ ккал/моль N_2 ,

средняя + $7,11$ ккал/моль $N_2 = +254$ ккал/кг N .

Так как весовое содержание азота в керогене имеет наименьшее значение, то от определения точного соотношения пиридино-образных и индоло-образных частей ядра можно отказаться и предположить примерно в равной мере наличие обеих форм связывания азота.

Дополняя соотношение (18) новыми членами согласно вышеизложенному принципу, высшую теплотворную способность органической части сланца можно вычислить следующим образом:

$$\begin{aligned}
 (Q_{o.v})_{25^{\circ}\text{C}} &= 85,17\text{C} + 253,73\text{H} - 31,97\text{O} + 15,72\text{S}_o + 2,54\text{N} - \\
 &- 6,68\text{Cl} = (6592 \pm 34) + (2448 \pm 38) - (331 \pm 11) + \\
 &+ (24 \pm 2) + 1 - (5 \pm 1) = \\
 &= 8729 \pm 52 \text{ ккал/кг} \text{ (среднее квадратичное отклонение)}.
 \end{aligned}
 \tag{19}$$

Полученный результат хорошо совпадает с опытными данными (16); те же средние квадратичные ошибки равны:

$$\frac{\pm 35}{0,6745} = \pm 52 \text{ ккал/кг}.$$

В дальнейших расчетах принято за основу для $(Q_{o.v})_{25^{\circ}\text{C}}$ округленное до трех знаков значение:

$$(Q_{o.v})_{25^{\circ}\text{C}} = 100Q = 8730 \text{ ккал/кг} \pm 0,6\%, \tag{20}$$

$$(Q_{o.v})_{0^{\circ}\text{C}} = 100Q' = 8742 \text{ ккал/кг} \pm 0,6\%. \tag{21}$$

5. Разность между высшей и низшей теплотворными способностями для сланцев

Низшая теплотворная способность топлива Q_n отличается от высшей теплотворной способности Q_v тем, что в продуктах горения условно не рассматривается конденсация водяного пара, и все зависящее от такого предположения. В случае сланцев разностью теплотворных способностей $Q_v - Q_n$ является скрытая теплота парообразования r ккал/кг воды, являющейся продуктом процесса горения и теплота растворения HCl по реакции (9). Из-за маленького содержания хлора в органической части сланца можно пренебречь зависимостью от температуры теплоты растворения HCl и разность теплотворных способностей для эстонского сланца-кукерсита выразится следующим образом:

$$\begin{aligned}
 (Q_v)_{25^{\circ}\text{C}} - (Q_n)_{25^{\circ}\text{C}} &= 5,832 \left(\frac{\mu_{\text{H}_2\text{O}}}{\mu_{\text{H}_2}} H + W_{\text{исп}} \right) + 4,91\text{Cl} = \\
 &= 52,12\text{H} + 4,91\text{Cl} + 0,159M_c + 5,83W = \\
 &= 52,12\text{H} + 4,91\text{Cl} + 2,16\text{S}_n + 5,83W \approx \\
 &\approx 5,07\Gamma + 0,47A - 0,59Y + 5,83W \text{ ккал/кг},
 \end{aligned}
 \tag{22}$$

$$\begin{aligned}
 (Q_{\text{в}})_{0^{\circ}\text{C}} - (Q_{\text{н}})_{0^{\circ}\text{C}} &= 5,973 \left(\frac{\mu_{\text{H}_2\text{O}}}{\mu_{\text{H}_2}} \text{H} + W_{\text{испр}} \right) + 4,91 \text{Cl} = \\
 &= 53,38\text{H} + 4,91\text{Cl} + 0,163M_{\text{с}} + 5,97W = \\
 &= 53,38\text{H} + 4,91\text{Cl} + 2,21S_{\text{п}} + 5,97W \approx \\
 &\approx 5,91\Gamma + 0,49A - 0,61Y + 5,97W \text{ ккал/кг.} \quad (23)
 \end{aligned}$$

$$\text{Здесь } M_{\text{с}} = M_{\text{сп}} - M_{\text{п}} = 0,9M'_{\text{сп}} \approx 0,82 (A - 1,257Y) \%. \quad (24)$$

В случае органической части сланца-кукерсита $M_{\text{с}} = W = 0$.
 Формулы (22) и (23) соответственно упрощаются:

$$\begin{aligned}
 (Q_{\text{о. в}})_{25^{\circ}\text{C}} - (Q_{\text{о. н}})_{25^{\circ}\text{C}} &= 52,12\text{H} + 4,91\text{Cl} = \\
 &= (503 \pm 8) + (4 \pm 1) = 507 \pm 9 \text{ ккал/кг,} \quad (25)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (Q_{\text{о. в}})_{0^{\circ}\text{C}} - (Q_{\text{о. н}})_{0^{\circ}\text{C}} &= 53,38\text{H} + 4,91\text{Cl} = \\
 &= (515 \pm 8) + (4 \pm 1) = 519 \pm 9 \text{ ккал/кг.} \quad (26)
 \end{aligned}$$

Так как разность теплотворных способностей при переходе от 25°C на 0°C увеличивается для органической части сланца в том же размере (на 12 ккал/кг), как и высшая теплотворная способность по ранее указанным значениям (20, 21), то низшая теплотворная способность органической части сланца в данном температурном интервале не зависит от температуры:

$$(Q_{\text{о. н}})_{25^{\circ}\text{C}} = (Q_{\text{о. н}})_{0^{\circ}\text{C}} = 100Q'' = 8223 \text{ ккал/кг} \pm 0,58\%. \quad (27)$$

В конце раздела 2 указано, что практически и теплотворная способность минеральной части сланца-кукерсита не зависит от температуры. Следовательно не зависит от температуры и низшая теплотворная способность сухой массы сланца.

6. Определение теплотворных способностей на основе калориметрических данных

Калориметрическим данным теплотворных способностей является теплота сгорания аналитической пробы топлива в калориметрической бомбе, составные части которой указаны в выражении (14). Составные части высшей теплотворной способности при той-же расчетной температуре 25°C отличаются от этого выражения (14) только по членам, не содержащим Q_{R} , влияние которых описывается в выражении (1). Кроме того, $1,0015Q_{\text{R}} \approx (Q + 0,13)R$ и необходимо учитывать разные содержания влаги в аналитической пробе и рабочем топливе.

Исходя из всех вышеприведенных положений и предполагая, что калориметрические определения проведены тщательно ($q = 0$), а также учитывая влияние температуры на тепловые эффекты, получают следующие результаты.

$$\begin{aligned}
 (Q_B)_{25^\circ\text{C}} - \frac{100 - W}{100 - W^a} Q_6^a &= -0,13C - 0,38H + 0,05O - 22,74S_o - \\
 - 0,03Cl + (37,29\xi - 22,76) S_n - 0,001M_c + (9,671 - 9,657k) Y &= \\
 = -0,47R + (37,29\xi - 22,78) S_n + (9,657\kappa + 0,014) Y &\approx \\
 \approx -0,47\Gamma + 0,50A - 0,62Y + \kappa(14,44Y - 3,80A) &\text{ ккал/кг.}
 \end{aligned} \tag{28}$$

$$\begin{aligned}
 (Q_B)_{0^\circ\text{C}} - \frac{100 - W}{100 - W^a} Q_6^a &= -0,01C - 0,03H + 0,09O - 22,72S_o - \\
 - 0,02Cl + (37,29\xi - 22,77) S_n + 0,005M_c + (9,671 - 9,66k) Y &= \\
 = -0,35R + (37,29\xi - 22,70) S_n + (9,66\kappa + 0,011) Y &\approx \\
 \approx -0,35\Gamma + 0,52A - 0,64Y + \kappa(14,44Y - 3,80A) &\text{ ккал/кг.}
 \end{aligned} \tag{29}$$

$$\begin{aligned}
 (Q_H)_{25^\circ\text{C}} - \frac{100 - W}{100 - W^a} Q_6^a &= -0,13C - 52,50H + 0,05O - \\
 - 22,74S_o - 4,94Cl + (37,29\xi - 22,76) S_n - & \\
 - 0,16M_c - 5,83W + (9,671 - 9,657k) Y &= \\
 = -5,54R + (37,29\xi - 24,94) S_n - 5,83W + (9,657\kappa + 0,014) Y &\approx \\
 \approx -5,54\Gamma + 0,03(A - Y) - 5,83W + & \\
 + \kappa(14,44Y - 3,80A) &\text{ ккал/кг.}
 \end{aligned} \tag{30}$$

$$\begin{aligned}
 (Q_H)_{0^\circ\text{C}} - \frac{100 - W}{100 - W^a} Q_6^a &= -0,01C - 53,41H + 0,09O - \\
 - 22,72S_o - 4,93Cl + (37,29\xi - 22,77) S_n - & \\
 - 0,158M_c - 5,97W + (9,671 - 9,66k) Y &= \\
 = -5,54R + (37,29\xi - 24,91) S_n - 5,97W + (9,66\kappa + 0,011) Y &\approx \\
 \approx -5,54\Gamma + 0,03(A - Y) - 5,97W + & \\
 + \kappa(14,44Y - 3,80A) &\text{ ккал/кг.}
 \end{aligned} \tag{31}$$

В случае менее тщательного калориметрического определения, при котором по формуле (15) получается $q > 0$, необходимо в выражениях (28 ... 31) Q_6^a заменить на $(Q_6^a - q^a)$.

Из последних рядов упомянутых выражений выясняется, что если $Y/A = 3,8/14,44 = 0,263$ (соответственно $Y/S_{II} = 6,55$), то теплотворные способности сланца не зависят от степени протекания процессов озоления, охарактеризованной при помощи множителя $\kappa = 1 - k \approx 0,5 - \xi/1,7$. Фактически в случае эстонских сланцев $Y/A = 0,4 \pm 0,09$ ($Y/S_{II} = 13,2 \pm 4$) и следовательно необходимо считаться с влиянием множителя κ .

Согласно многочисленным данным зольных балансов котлоагрегатов найдено, что при пылевидном сжигании эстонских сланцев $\kappa = 0,05 \pm 0,03$, а при слоевом сжигании — $\kappa = 0,29 \pm 0,06$.

По данным технического анализа тех-же сланцев сухое вещество сланца имеет в среднем следующий состав:

$$G^c = 33 \pm 6\%, \quad A^c = 48 \pm 3\% \quad \text{и} \quad U^c = 19 \pm 3\%.$$

Из этих данных вытекает, что при пылевидном сжигании сланцев высшая теплотворная способность сухой массы соответствует теплоте сгорания в бомбе $Q_B^c \approx Q_6^c$ с точностью $\pm 0,2\%$, а при слоевом сжигании из-за меньшей степени разложения карбонатов Q_B^c на $0,8 \pm 0,2\%$ больше, чем Q_6^c .

7. Определение теплотворных способностей горючего сланца по данным химического анализа

Этим же способом следует пользоваться в том случае, если отсутствуют данные калориметрических определений теплотворной способности, или если они не достоверны. В таком случае необходимо калориметрические данные выражать при помощи среднестатистических значений теплотворных способностей компонентов сланца, определяемых по данным полного или по меньшей мере промышленного химического анализа. В последнем случае множители q , q' и q'' следует заменить соответствующими среднестатистическими значениями по (20), (21) и (27) и не учитывать их колебания.

В конечном результате расчетные формулы теплотворных способностей примут следующий вид:

$$Q_6^c = qR + Q_M + \sum_{i=1}^5 Q_i = 85,30C + 254,11H - 32,02O + 38,46S_o +$$

$$\begin{aligned}
& + 2,54N - 6,65Cl + 56,00S_{\text{п}} + 0,854M_{\text{с}} - 9,494Y + q = \\
= & 87,77R + 67,67S_{\text{п}} - 9,494Y + q \approx 86,96\Gamma_{\text{испр}} - 9,494Y + q \approx \\
& \approx 87,77\Gamma + 10,01A - 22,08Y = c_1\Gamma \text{ ккал/кг.} \quad (32)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
(Q_{\text{в}})_{25^{\circ}\text{C}} = qR + (Q_{\text{м, в}})_{25^{\circ}\text{C}} = & 85,17C + 253,73H - 31,97O + \\
& + 15,72S_{\text{о}} + 2,54N - 6,68Cl + (33,24 + 37,29\xi)S_{\text{п}} + \\
& + 0,853M_{\text{с}} - (9,657k - 0,177)Y = \\
= & 87,30R + (44,89 + 37,29\xi)S_{\text{п}} - (9,48 - 9,657\kappa)Y \approx \\
& \approx 86,87\Gamma_{\text{испр}} - 9,48Y + \kappa(9,657Y - 63,39S_{\text{п}}) \approx \\
\approx & 87,30\Gamma + 10,51A - 22,70Y + \kappa(14,44Y - 3,80A) = \\
& = c_2\Gamma \text{ ккал/кг.} \quad (33)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
(Q_{\text{в}})_{0^{\circ}\text{C}} = q'R + (Q_{\text{м, в}})_{0^{\circ}\text{C}} = & 85,29C + 254,08H - 31,93O + \\
& + 15,74S_{\text{о}} + 2,54N - 6,67Cl + (33,23 + 37,29\xi)S_{\text{п}} + \\
& + 0,859M_{\text{с}} - (9,66k - 0,177)Y = \\
= & 87,42R + (44,97 + 37,29\xi)S_{\text{п}} - (9,483 - 9,66\kappa)Y \approx \\
& \approx 86,99\Gamma_{\text{испр}} - 9,483Y + \kappa(9,66Y - 63,39S_{\text{п}}) \approx \\
\approx & 87,42\Gamma + 10,53A - 22,72Y + \kappa(14,44Y - 3,80A) = c_3\Gamma \text{ ккал/кг.} \quad (34)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
(Q_{\text{н}})_{25^{\circ}\text{C}} = q''R + (Q_{\text{м, н}})_{25^{\circ}\text{C}} - 5,83W = & 85,17C + 201,61H - \\
& - 31,97O + 15,72S_{\text{о}} + 2,54N - 11,59Cl + (33,24 + \\
& + 37,29\xi)S_{\text{п}} + 0,694M_{\text{с}} - (9,657k - 0,177)Y - 5,83W = \\
= & 82,23R + (42,73 + 37,29\xi)S_{\text{п}} + (9,48 - 9,657\kappa)Y - 5,83W \approx \\
& \approx 81,92\Gamma_{\text{испр}} - 9,48Y + \kappa(9,657Y - 63,39S_{\text{п}}) - 5,83W \approx \\
\approx & 82,23\Gamma + 10,04A - 22,11Y + \kappa(14,44Y - 3,80A) - 5,83W = \\
& = c_4\Gamma - c_5W \text{ ккал/кг.} \quad (35)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
(Q_{\text{н}})_{0^{\circ}\text{C}} = q''R + (Q_{\text{м, н}})_{0^{\circ}\text{C}} - 5,97W = & 85,29C + 200,70H - \\
& - 31,93O + 15,74S_{\text{о}} + 2,54N - 11,58Cl + (33,32 + \\
& + 37,29\xi)S_{\text{п}} + 0,696M_{\text{с}} - (9,66k - 0,177)Y - 5,97W = \\
= & 82,23R + (42,76 + 37,29\xi)S_{\text{п}} - (9,483 - 9,66\kappa)Y - 5,97W \approx
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &\approx 81,92\Gamma_{\text{испр}} - 9,483U + \kappa(9,66U - 63,39S_{\text{п}}) - 5,97W \approx \\ &\approx 82,23\Gamma + 10,04A - 22,11U + \kappa(14,44U - 3,80A) - 5,97W = \\ &= c_4\Gamma - c_6W \text{ ккал/кг.} \end{aligned} \quad (36)$$

В упрощенных формулах коэффициенты c_i являются функциями отношений A/Γ и U/Γ . Они могут иметь по приведенному на стр. 48 составу сланца следующие значения в ккал/10г:

$$\begin{array}{l|l} c_1 = 89,8 \mp 2, & c_4 = 84,2 \mp 2 + (2,8 \pm 1,4)\kappa, \\ c_2 = 89,5 \mp 2 + (2,8 \pm 1,4)\kappa, & c_5 = 5,83, \\ c_3 = 89,6 \mp 2 + (2,8 \pm 1,4)\kappa, & c_6 = 5,97 \approx 6. \end{array}$$

Следует отметить хорошую совпадаемость указанных множителей с эмпирическими данными, которыми пользовались до сих пор для вычисления теплотворной способности горючих сланцев Эстонской ССР. По этим данным $c_2 = c_3 = 89$ и $c_4 = 84$ ккал/10г [6, 13, 19].

Эмпирические расчетные формулы ВТИ [7, 26], составленные Т. А. Зикеевым, дают результаты, немного отличающиеся от вышеприведенных. Причиной этого является то, что компоненты A и U учитываются в расчетных формулах Т. А. Зикеева с одинаковыми коэффициентами, что по физическим соображениям неверно. Поэтому данные, совпадающие с данными автора, можно получить только при наличии какого-то среднего состава сланцев. В случае сланцев отличных от этого среднего состава зависимость множителей c_1 и c_2 от изменения Γ^c в формулах, предложенных Т. А. Зикеевым, имеет по сравнению с данными автора даже противоположный знак.

Из составленных Т. А. Зикеевым формул следует:

$$c_1 = 95,45 - \frac{195}{\Gamma^c} = 89,5 \pm 1,0 \text{ ккал/10г,}$$

$$c_2 = 92,3 - \frac{115}{\Gamma^c} = 88,8 \pm 0,6 \text{ ккал/10г.}$$

Лучшее совпадение с данными автора имеет формула Р. Ууесоо [20], проверенная им калориметрическими определениями:

$$Q_{\text{н}} = 82,3\Gamma_{\text{испр}} - 9,7U - 6W \text{ ккал/кг.} \quad (37)$$

Эта формула хорошо совпадает с формулой (36), если принять во внимание, что

$$81,92\Gamma_{\text{испр}} + 0,217U + \kappa(9,66U - 63,39S_{\text{п}}) \approx 82,3\Gamma_{\text{испр}}.$$

Эмпирические формулы, применявшиеся до сего времени для расчета теплотворных способностей по точному химическому составу топлива, для эстонских сланцев не пригодны. Все они дают завышенные результаты. Повидимому эти формулы не учитывают правильно энергию связи между химическими элементами, присущую горючим сланцам Эстонской ССР.

Сравнение расчетных формул (19) и (33), предлагаемых автором для высшей теплотворной способности по точному химическому составу, с опытными данными и эмпирическими формулами, опубликованными до сих пор в литературе, применительно к органической части сланцев Эстонской ССР, приведены в прилагаемой таблице. Из этих данных видно, что высшая теплотворная способность керогена по формулам Менделеева и Вондрачека более чем на $+200$ ккал/кг больше фактической, а формула Дюлонга дает расхождение примерно на $+450$ ккал/кг или $+5\%$.

8. Выводы

Для определения теплотворных способностей эстонского сланца-кукерсита требуется уточнение расчетных формул, даже тогда, когда основой являются данные, получаемые в калориметрической бомбе. Без поправок теплотворная способность сухой массы сланца-кукерсита в бомбе соответствует приблизительно ее высшей теплотворной способности при пылевидном сжигании в атмосфере воздуха.

Предложенные автором расчетные формулы для определения теплотворных способностей по точному химическому составу, дают результаты, обладающие такой же точностью как и точность определения состава. В настоящей статье уточнены численные значения и физический смысл множителей перед отдельными компонентами. Вычисленные по этим формулам теплотворные способности хорошо совпадают с экспериментальными данными.

Меньшего совпадения с калориметрическими данными можно ожидать при определении теплотворной способности на основе промышленного анализа в части отдельных случайно отобранных проб сланцев. В случае средних данных нескольких проб совпадаемость улучшится.

Следует отметить, что контрольные определения, проведенные после первоначального опубликования в печати формул (31) и (35) предыдущей статьи и (32) и (36) настоящей статьи [26], не дали при определении теплотворной способности в калориметрической бомбе и по данным промышленного анализа ни в одном случае расхождения, превышающего 1% .

Сравнение расчетных формул высшей теплотворной способности
(применительно к органической части сланцев Эстонской ССР)

№№ III	Множитель перед числовым значением процентного состава учитываемого элемента (ккал/10 г)							Автор соответствующей расчетной формулы
	C	H	O	S	N	Cl		
1	85,17	253,73	-31,97	15,72	2,54	-6,68	Г. К. Саар (19)	G. Saar
2	81	300	-26	26			Д. И. Менделеев	D. Mendelejev
3	84,90	270	-27	25			Р. Вондрачек	R. Vondráček
4	81,3	297	-23,5	45,6	15		Р. Михель	R. Michel
5	81	345	-51,94	25			Л. Сюмеги	L. Sümeği
6	81	344	-43	25			П. Л. Дюлонг	P. L. Dulong
7	81	345	-30,56	25			В. Стойер	W. Steuer

№, № III	Влияние отдельных элементов керогена (дано содержание в весовых %-х) на высшую теплотворную способность (ккал/кг)					Получаемое значение высшей тепло- творной способно- сти (ккал/кг)	Пределы колебания получаемого значения (ккал/кг)	
	77,4 ±0,4	9,65 ±0,15	10,35 ±0,35	1,5 ±0,1	0,35 ±0,05		0,75 ±0,15	по сумме погрешно- стей
1	6592 ±34	2448 ±38	-331 ±11	24 ±2	1 ±0	8729	86	52
2	6269 ±32	2895 ±45	-269 ±9	39 ±3		8934	89	56
3	6571 ±34	2606 ±40	-279 ±9	38 ±2		8936	85	53
4	6293 ±33	2866 ±45	-243 ±8	68 ±5	5 ±1	8989	92	57
5	6269 ±32	3329 ±52	-538 ±18	38 ±2		9098	104	64
6	6269 ±32	3320 ±52	-445 ±15	38 ±2		9182	101	63
7	6269 ±32	3329 ±52	-316 ±11	38 ±2		9320	97	62
Арифметическое среднее калориметрических определений (16)						8725	178	52 вероятная ошибка
Принятое за основу округленное до трех знаков значение (20)						8730		35

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Д. Бесков. Техно-химические расчеты. ГИ «Высшая Школа», Москва, 1962.
2. K. Wickert. Heizflächenverschmutzung in Dampferzeugern. «Brennstoff-Wärme-Kraft» Heft 1, 1959.
3. М. П. Вукалович. Термодинамические свойства воды и водяного пара. Машгиз, Москва и VEB Verlag Technik, Berlin, 1958.
4. С. Г. Герасимов, Я. А. Каган, П. Д. Лебедев, В. В. Ликницкий, А. Е. Шейдлин. Теплотехнический справочник, том 1. Госэнергоиздат, Москва—Ленинград, 1957.
5. А. М. Гурвич и Н. В. Кузнецов. Тепловой расчет котельных агрегатов, нормативный метод, МЭС ВТИ и МТМС ЦКТИ. Госэнергоиздат, Москва—Ленинград, 1957.
6. Eesti NSV Tööstuse Teadusliku Uurimise Keskinstituut — Tehnika teatmik. RK «Teaduslik Kirjandus», Tartu, 1946.
7. Г. А. Зикеев. Справочник по качеству ископаемых и горючих сланцев Советского Союза. Углетехиздат, Москва, 1957.
8. Г. А. Зикеев и А. И. Корелин. Анализ энергетического топлива. Госэнергоиздат, Москва—Ленинград, 1948.
9. J. Ivand. Tehniline termodünaamika I. RK «Teaduslik Kirjandus», Tartu, 1947.
10. М. А. Кийлер. Кристаллизация расплава золы кукурсита. Известия АН ЭССР, серия техн. и физико-мат. наук, том. V; № 4, 1956.
11. Г. Ф. Кнорре. Топочные процессы. Госэнергоиздат, Москва—Ленинград, 1959.
12. P. Koger mann. Orgaaniline keemia I ja II. RK «Teaduslik Kirjandus», Tartu, 1945.
13. K. Luts. Der Estländische Brennschiefer-Kukersit, seine Chemie, Technologie und Analyse. K. Mattiesens Buchdruckerei Akt.-Ges., Tartu, 1934.
14. Л. Паулинг. Природа химической связи. Госхимиздат, Москва—Ленинград, 1947.
15. А. И. Скобло. Технический анализ топлив и минеральных масел. Гостоптехиздат, Москва—Ленинград, 1951.
16. В. М. Татевский. Химическое строение углеводов и закономерности в их физико-химических свойствах. Изд. Московского университета, Москва, 1953.
17. В. М. Татевский, В. А. Бендерский, С. С. Яровой. Методы расчета физико-химических свойств парафиновых углеводов. Гостопиздат, Москва, 1960.
18. В. М. Татевский. Физико-химические свойства индивидуальных углеводов (рекомендуемые значения). Гостоптехиздат, Москва, 1960.
19. H. Tiiu. ENSV kohalikud kütused ja nende energeetiline kasutamine. RK «Teaduslik Kirjandus», Tartu, 1947.
20. R. Uuesoo. Lihtsastatud meetodid põlemissaaduste temperatuuride määramiseks. ENSV TA Toimetised VII köide, tehn. ja füüsikalis-matem. teaduste seeria nr. 1, 1958.
21. C. D. Hodgman. Handbook of Chemistry and Physics, 37-th edition. Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland—Ohio, 1955—1956.
22. C. D. Hurd. The pyrolysis of carbon compounds. Book Department The Chemical Catalog Company, Inc., New-York, 1929.
23. W. Hüchel. Theoretische Grundlagen der organischen Chemie. Achte Auflage, I. und 2. Band. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Porting K. G., Leipzig, 1956 und 1957.
24. А. Е. Чичибабин. Основные начала органической химии, том. I и II. Госхимиздат, Москва, 1954 и 1958.
25. K. Schäffl. Der Heizwert der Kohle. «Brennstoff-Wärme-Kraft» Bd. 8, Heft 8, 1956.
26. И. П. Эпик. Влияние минеральной части сланцев на условия работы котлоагрегата. Эстгосиздат, Таллин, 1961.

П. И. Ансон

О ТЕХНИЧЕСКОЙ ЦЕЛЕСООБРАЗНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ЖИДКОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ТЕПЛОНОСИТЕЛЕЙ ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПОДОГРЕВА ВОЗДУХА

Одной из основных проблем, возникающих при сжигании в топках с жидким шлакоудалением горючих сланцев пониженного качества, является обеспечение в камере сгорания достаточно высоких температур. Значение этой температуры должно быть уточнено экспериментальным путем на соответствующих лабораторных и полупромышленных установках, однако по предварительным данным уже сейчас можно предполагать, что на выходе из предтопка камеры сгорания она должна быть в пределах $1800-2100^{\circ}\text{C}$, вследствие чего температура горения должна быть еще несколько выше.

Представляется три принципиальных возможности решения этой проблемы.

1. Обогащение сжигаемой смеси пониженного качества горючими элементами, например, в виде присадки мазута.

2. Обогащение необходимого для горения воздуха кислородом.

3. Применение высокотемпературного подогрева воздуха.

Целесообразность применения первых двух путей определяется только экономическими соображениями и принципиальных технических трудностей не вызывает.

Обеспечение указанных высоких температур в камере сгорания при сжигании весьма низкокалорийных сланцев за счет подогрева воздуха потребует нагрева его, по предварительным подсчетам, до $800-1100^{\circ}\text{C}$, в зависимости от тепловосприятия предтопка и температуры плавления шлака. Подогрев воздуха до столь высоких температур представляет весьма трудную техническую проблему.

В свою очередь высокотемпературный подогрев воздуха может быть осуществлен также тремя способами:

- 1) в рекуперативных трубчатых подогревателях продуктами сгорания;
- 2) в регенеративных подогревателях с твердым промежуточным теплоносителем;
- 3) в подогревателе с жидким промежуточным теплоносителем.

Два первых из названных способов разрабатывал Ленинградский филиал «Оргэнергостроя». Выполненные указанной организацией проектно-конструкторские проработки позволяют однако прийти к заключению, что обоим этим способам, наряду с достоинствами, присущи весьма существенные недостатки. Одним из серьезных недостатков рекуперативного трубчатого воздухоподогревателя являются очень низкие тепловые нагрузки его поверхности нагрева даже в случае размещения ее в зоне весьма высоких температур газа. Например, при подогреве воздуха от 350°C до 800°C и при температуре газа на входе 1000°C средняя тепловая нагрузка поверхности нагрева такого воздухоподогревателя составляет примерно $4800 \text{ ккал/м}^2 \cdot \text{ч}$, что почти в четыре раза меньше, чем в экономайзере и примерно в шесть раз меньше, чем в пароперегревателе. В результате этого только эффективная поверхность нагрева такого высокотемпературного воздухоподогревателя составит примерно 65% от всех поверхностей нагрева котла (без учета низкотемпературного воздухоподогревателя) в то время, как теплопередача через нее составляет только около 26% от общего количества воспринимаемого теми же поверхностями нагрева тепла*. Но несмотря на низкие тепловые нагрузки температура стенок труб таких воздухоподогревателей получается весьма высокой, что приводит к вынужденному применению большого количества дорогостоящей жаропрочной стали. Особенно важным является то обстоятельство, что огромные поперечноомываемые трубчатые поверхности нагрева такого воздухоподогревателя вынужденно размещаются в зоне температур, наиболее опасной с точки зрения возможности возникновения несудаваемых отложений.

Основные недостатки регенеративного воздухоподогревателя с твердым гранулированным промежуточным теплоносителем, связаны, в первую очередь, с возможностью слипания частиц теплоносителя, их значительным износом при больших относительных скоростях газового и воздушного потоков, трудностью и большим удельным расходом энергии на транспортировку теплоносителя и т. п. Все эти обстоятельства вызывают серьезные сомнения в работоспособности таких эле-

* Указание величины определено по данным разработок «Оргэнергостроя».

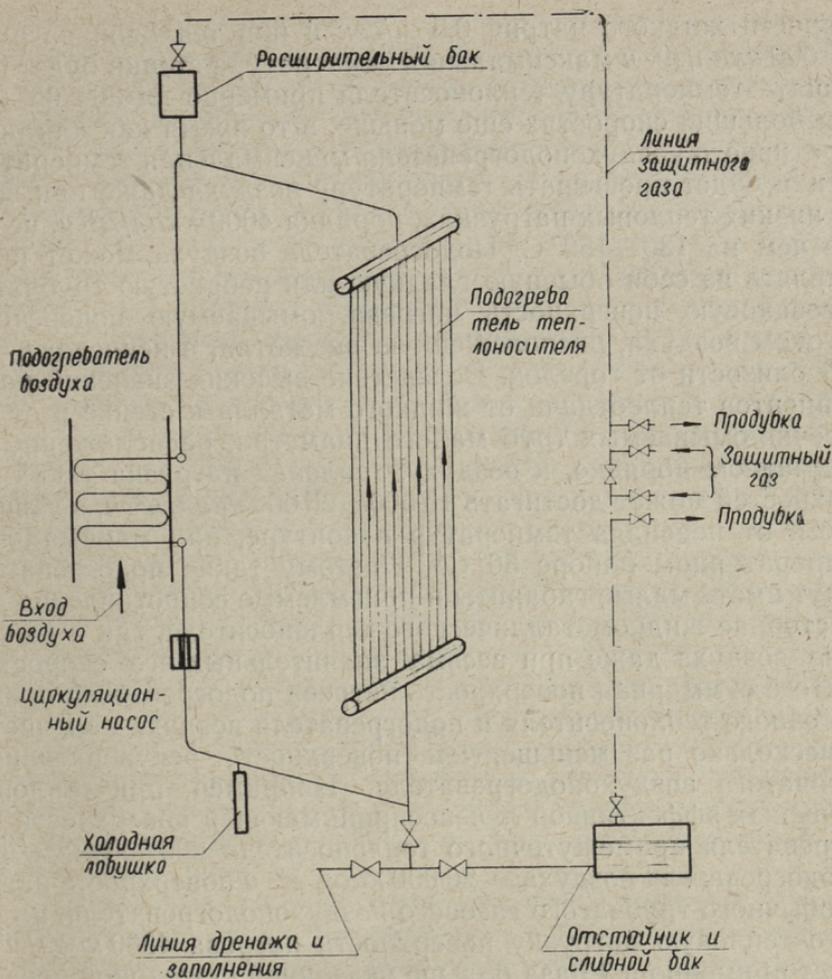
ментов в условиях сжигания сланцев с жидким шлакоудалением.

За последние годы во многих отраслях промышленности, где технологические процессы связаны с высокими температурами, все больше начинают внедряться жидкие промежуточные теплоносители, одним из основных достоинств которых является высокая интенсивность теплообмена, достигающая для жидких металлов до $500\,000 \text{ ккал/м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{град}$. Вследствие этого поверхности нагрева, охлаждаемые таким теплоносителем, могут быть размещены в зоне очень высоких температур, например, в топке паровых котлов, и работать с очень большими, практически неограниченными, тепловыми нагрузками, так как температура стенки в этом случае будет лишь незначительно превышать температуру теплоносителя, независимо от температуры греющего газа. Из всех применяемых газообразных, органических и неорганических теплоносителей при рабочих температурах выше 800°C могут быть применены только жидкометаллические натриевый (Na) или натриево-калиевый (Na-K) теплоносители, которые, наряду с высоким значением коэффициента теплоотдачи, обладают еще рядом существенных достоинств: термическая стойкость при высоких температурах; отсутствие корродирующего воздействия химически чистого Na или Na-K на легированные конструкционные стали, по крайней мере при температуре до 900°C ; низкая температура плавления (для Na $97,8^\circ \text{C}$, для сплава 23% Na и 77% K при $-12,3^\circ \text{C}$); высокая температура кипения (883°C для Na и 760°C для K при $p = 1 \text{ ата}$); довольно высокая теплоемкость ($0,3 \text{ ккал/кг} \cdot \text{град}$ для натрия при 700°C); малые удельный вес и вязкость, вследствие чего на их перекачивание расходуется незначительная мощность (примерно такая же, как для перекачки воды); хорошая электропроводность, что позволяет применять для их перекачки электромагнитные насосы, и т. п. Следует подчеркнуть, что в случае загрязнения указанных жидких металлов кислородом или окислами они оказывают сильное коррозионное воздействие на конструкционные стали. Однако, вследствие уменьшения растворимости окислов в жидком Na или Na-K при понижении температуры, эти окислы могут быть легко удалены из теплоносителя при помощи специальных фильтров, так называемых холодных ловушек, включаемых в циркуляционный контур, в котором часть жидкого металла непрерывно или периодически охлаждается до температуры, лежащей ниже точки насыщения металла окислами.

Основная трудность, которая возникает при применении жидких щелочных металлов в качестве теплоносителя, заключается в высокой реакционной способности их при соприкос-

новении с воздухом или влагой. Na и его сплавы с калием воспламеняются в атмосфере воздуха при температуре порядка 120°C и выше и горят спокойным пламенем, причем температура горящей массы достигает $800\text{--}900^{\circ}\text{C}$. При содержании кислорода в окружающей атмосфере менее 5%, Na и его сплавы гореть не могут, что дает возможность легко ликвидировать пожар, начавшийся в замкнутом пространстве при подаче туда инертного газа. Для предотвращения проникновения в контур жидкометаллического теплоносителя воздуха обязательным является создание в системе «подушки» инертного газа (азот или аргон). Наиболее серьезная опасность при применении щелочных металлов возникает в случае взаимодействия их с водой или с водяным паром. В этом случае реакция происходит с большой интенсивностью с выделением большого количества тепла. Однако в случае применения жидкометаллического теплоносителя для высокотемпературного подогрева воздуха возможность контакта теплоносителя с водой или водяным паром в самой установке практически исключена. Следует отметить, что к настоящему времени накоплен значительный опыт работы с жидкими щелочными металлами, который дает основание утверждать, что соблюдение надлежащих мер предосторожности обеспечивает безопасность работы с ними даже при высоких температурах и давлениях. Известна установка с тепловой мощностью $2 \cdot 10^6$ ккал/ч, эксплуатируемая в США в Нолльской лаборатории атомной энергии, предназначенная для производства пара, где в качестве промежуточного теплоносителя применялись натрий и натрий-калиевый сплав (56% K) при температуре до 650°C . В установке осуществлялся огневой подогрев натрия в специальном подогревателе, отапливаемом мазутом. Температура газов на выходе из экранированной топки подогревателя равнялась 1427°C . Установка проработала вполне надежно более 10 000 часов. Имеются сведения об экспериментальной установке мощностью $860 \cdot 10^3$ ккал/ч (США) для передачи тепла от продуктов сгорания топлива воздуху посредством жидкометаллического теплоносителя при температуре до 815°C . Подогрев теплоносителя (Na или Na-K) осуществлялся в радиационной трубчатой поверхности нагрева, установленной в специальной камере сгорания. Средние тепловые нагрузки труб составили около 74000 ккал/ $\text{м}^2 \cdot \text{ч}$, а температура труб не превышала 829°C .

Принципиальная схема для подогрева воздуха с применением промежуточного жидкометаллического теплоносителя приведена на фиг. 1. Подогрев теплоносителя целесообразно осуществить в радиационных поверхностях нагрева, расположенных в зоне максимальных температур газа, т. е. в камере



Фиг. 1. Принципиальная схема для подогрева воздуха с применением промежуточного жидкометаллического теплоносителя

сжигания, что обеспечит общий прямоточный принцип включения теплообменивающихся сред и, следовательно, максимальный средний температурный напор в поверхностях нагрева котлоагрегата. Тепловые нагрузки такой поверхности нагрева будут, даже при учете обратного излучения самой поверхности, во много раз превышать таковые для поверхности рекуперативного трубчатого воздухоподогревателя. Расчеты показывают, что при достаточной интенсивности циркуляции теплоносителя температура стенки поверхности нагрева такого радиационного подогревателя может оказаться на несколько десятков градусов ниже, чем у рекуперативного трубчатого воздухоподогревателя. Например, при диаметре труб около 30 мм и при

скорости жидкого натрия 0,5 м/сек и при тепловой нагрузке 200 000 ккал/м².ч максимальная температура стенки будет превышать температуру теплоносителя примерно на 30—35° С, а при больших скоростях еще меньше, в то время как для рекуперативного воздухоподогревателя максимальная температура стенки будет превышать температуру воздуха даже при весьма низких тепловых нагрузках, порядка 4000 ккал/м².ч, не менее чем на 130—150° С. Подогреватель воздуха может представлять из себя обычную гладкую или ребристую трубчатую змеевиковую поверхность нагрева, омываемую поперечным потоком воздуха, расположенную вне котла, в непосредственной близости от горелок. Вследствие высоких значений коэффициентов теплоотдачи от жидкого металла к стенке и от поперечно-омываемых труб малого диаметра, расположенных в шахматном порядке, к воздуху, тепловая нагрузка таких поверхностей может достигать 15 000—25 000 ккал/м².ч, в зависимости от перепада температур в контуре, при минимальном температурном напоре 50° С. Поэтому такие подогреватели будут иметь малые габариты и приемлемые сопротивления как на стороне жидкометаллического теплоносителя, так и на стороне воздуха даже при весьма значительных его скоростях. В итоге суммарная поверхность нагрева подогревателя промежуточного теплоносителя и подогревателя воздуха получается в несколько раз меньше, чем поверхность рекуперативного трубчатого воздухоподогревателя. Например, при тепловых нагрузках эффективной лучевоспринимающей поверхности подогревателя промежуточного теплоносителя 200 000 ккал/м².ч и подогревателя воздуха — 20 000 ккал м².ч поверхность нагрева обычного трубчатого газового воздухоподогревателя, имеющего тепловую нагрузку поверхности нагрева 4800 ккал/м².ч, будет примерно в 3 раза больше указанной суммарной поверхности в случае применения промежуточного жидкометаллического теплоносителя. При этом максимальная температура стенки в последнем случае также будет меньше. Например, при той же тепловой нагрузке радиационного подогревателя жидкого металла около 200 000 ккал/м².ч и при минимальном значении температурного напора в подогревателе воздуха в схеме с промежуточным теплоносителем в 50° С, максимальная температура стенки будет превышать температуру горячего воздуха на $50 + (30 - 35) = 80 - 85^\circ \text{С}$, в то время как в случае применения рекуперативного воздухоподогревателя это превышение будет составлять, как уже указывалось, 130—150° С, т. е. на 50—65° С выше. Циркуляция в контуре жидкометаллического теплоносителя может быть осуществлена, как известно, электромагнитными насосами. Предварительные расчеты однако показывают, что в правильно спроектированном

контуре, при отсутствии многочисленных значительных местных сопротивлений и при достаточно большом перепаде температур в контуре возникает довольно интенсивная естественная циркуляция, которая по-видимому может обеспечить надежность работы контура на рабочем режиме.

Нет необходимости останавливаться здесь на некоторых специфических особенностях работы с жидкими металлами, которые освещаются в специальной литературе*. Следует однако отметить, что в настоящее время еще не имеется достаточного опыта работы с жидкими металлами в качестве теплоносителя при очень высоких температурах. В частности, например, коррозионная стойкость конструкционных сталей в среде жидкого натрия и его сплавов исследована в лабораторных условиях лишь при температурах до 900°C . Для подогрева же воздуха до $1000\text{—}1100^{\circ}\text{C}$ температура поверхности нагрева должна быть не ниже $1050\text{—}1150^{\circ}\text{C}$. В связи с этим в Таллинском политехническом институте предполагается создание в ближайшее время экспериментального стенда, представляющего собой замкнутый циркуляционный контур с огневым подогревом теплоносителя в экранной поверхности нагрева, расположенной в топке. Охлаждение теплоносителя предполагается осуществить воздухом в специальном поверхностном теплообменнике. На установке предполагается исследовать специфические условия работы с жидкими металлами в условиях высоких температур, отработать элементы установки и контрольно-измерительной и защитной аппаратуры, изучать вопросы коррозии и загрязнения высокотемпературных поверхностей нагрева.

В заключение следует отметить, что в настоящее время имеется обоснованная уверенность о возможности успешного осуществления подогрева воздуха в схеме с промежуточным жидкометаллическим теплоносителем до $800\text{—}850^{\circ}\text{C}$, если конструкционные стали окажутся стойкими при этих температурах против газовой коррозии в среде продуктов сгорания сланцев. Соответствующие лабораторные работы в ТПИ в настоящее время начаты. Окончательный ответ о предельно возможной температуре подогрева воздуха в схеме с жидкометаллическим теплоносителем могут дать только экспериментальные исследования на вышеуказанном стенде. Возможно, что температура горячего воздуха не может быть поднята до желаемой величины. В этом случае наряду с высокотемпературным подогревом воздуха должно быть применено также частичное обогащение воздуха кислородом.

* См. например «Жидкометаллические теплоносители», перевод с английского под редакцией А. Е. Шейндлина, изд. ин. лит., Москва, 1958.

Краткие выводы

1. Для высокотемпературного подогрева воздуха в условиях пылесланцевого парового котла может быть успешно применена схема с жидкометаллическим натриевым или натриево-калиевым промежуточным теплоносителем.

2. Применение такой схемы приводит к многократному уменьшению расхода дорогостоящего жаропрочного металла по сравнению с рекуперативным трубчатым воздухоподогревателем и к некоторому понижению максимальной температуры стенки.

3. Применение для подогрева воздуха жидкометаллического промежуточного теплоносителя позволяет исключить из схемы котла огромные поперечноомываемые конвективные поверхности нагрева рекуперативного воздухоподогревателя, работоспособность которых в условиях жидкого шлакоудаления представляется весьма сомнительной.

4. До применения жидкометаллического промежуточного теплоносителя для сверхвысокого подогрева воздуха в полупромышленных или промышленных условиях требуется проведение предварительных экспериментальных исследований в условиях лабораторного стенда.

И. П. Эпик, Э. Я. Ратник, Х. П. Тааль

ВОПРОСЫ УНОСА МИНЕРАЛЬНОЙ ЧАСТИ ТОПЛИВА ПРИ СЖИГАНИИ ЭСТОНСКИХ СЛАНЦЕВ С ЖИДКИМ ШЛАКОУДАЛЕНИЕМ

В топке для сжигания сланцев с жидким шлакоудалением, развивающей температуру порядка 1500—2000° С, происходит улетучивание некоторых минеральных компонентов топлива. В первую очередь это относится к щелочным соединениям, но не исключено улетучивание и других компонентов (например по данным Шнейдер [1]). Сублимация таких компонентов на поверхностях нагрева, а также в газоходах котла за топкой, где температуры снижены, может привести к интенсивному загрязнению теплообменных поверхностей нагрева плотными отложениями. Кроме того, как показывают опыты пылевидного сжигания эстонских сланцев и данные некоторых зарубежных исследований, сложные сульфаты щелочных металлов могут быть причиной интенсивной коррозии высокотемпературных поверхностей нагрева котла [2, 3, 4, 5]. Следует также отметить, что даже при относительно небольшом уносе из топки концентрация минеральной части топлива в газах, при сжигании сланцев пониженного качества с обогащённым кислородом воздухом, является крайне высокой (например, при $a_{\text{уи}} = 10\%$ и содержание кислорода в дутьевом воздухе $O_2 = 30 - 40\%$, «запылённость» газов $\mu_{\text{и}} = 24 - 31 \text{ г/м}^3$).

Отсюда следует, что разработкам тепловой схемы котельного агрегата и конструкций отдельных его узлов, а также выбору параметров пара и установлению марки металла высокотемпературных поверхностей нагрева должно предшествовать исследование характера и интенсивности уноса из опытных топок.

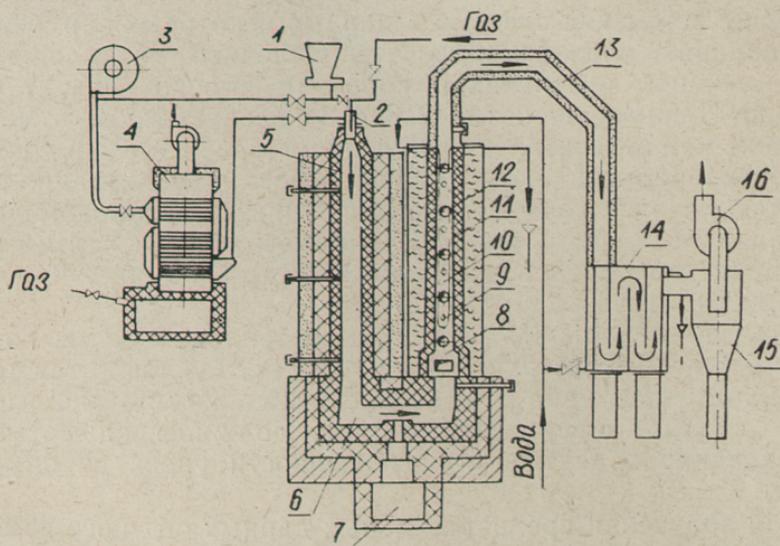
Для получения предварительных данных об уносе из высокотемпературной топки и о его отложениях на трубах были проведены соответствующие исследования при лабораторной топке с жидким шлакоудалением Института энергетики АН ЭССР, одновременно с опытами Института энергетики по сжиганию в ней сланцевой пыли.

Были также проведены поисковые лабораторные исследования по улетучиванию расплавленной сланцевой золы при высоких температурах.

Описание опытной установки с жидким шлакоудалением и методика проведения опытов

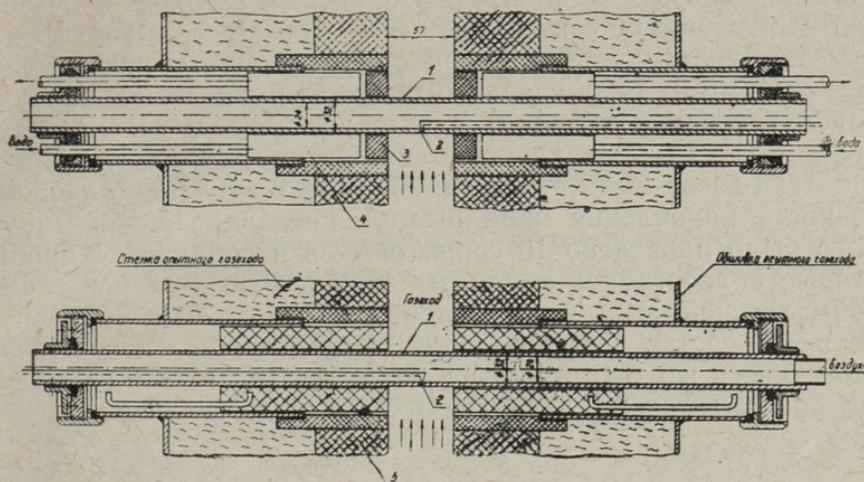
Опытная установка состоит из корундовой вертикальной пылевой топки высотой около 2,1 м, в котором развитие процесса горения происходит сверху вниз, из шлаковой ванны под горизонтальным газоходом и из вертикального опытного газохода с восходящим током газов (фиг. 1).

Для получения различных температур газов в опытном газоходе, в нем параллельно оси установлена охлаждаемая водой петля из трубы $\varnothing 25 \times 2,5$. Высота газохода 1550 мм, размеры его поперечных сечений 57×125 мм на входе и 57×108 мм — на выходе. Для размещения опытных поперечно оmyваемых труб, на поверхности которых происходит накопление отложений золы, в стенках газохода было устроено пять каналов диаметром 80 мм. В качестве опытных труб использовались трубы $\varnothing 32 \times 3$ мм из стали 20 и трубы $\varnothing 25 \times 2,5$ мм из стали X25T. В потоке газов находился от-



Фиг. 1. Схема опытной установки:

1 — питатель пыли; 2 — горелка; 3 — дутьевой вентилятор; 4 — воздухоподогреватель; 5 — камера сгорания; 6 — шлаковая ванна; 7 — шлаковый бункер; 8 — зона грануляции шлака; 9 — отверстия для термопар; 10 — опытный газоход; 11 — охлаждающая поверхность нагрева; 12 — отверстия для опытных труб; 13 — газоход; 14 — охладитель; 15 — золоуловитель; 16 — дымосос



Фиг. 2. Опытные трубы с воздушным (внизу) и комбинированным охлажденьями (вверху):

1 — опытная труба; 2 — термопара; 3 — керамическая шайба; 4 — охладитель водяной; 5 — керамическая гильза.

резок трубы длиной 57 мм. Для поддержания температуры стенки трубы в заданных пределах, опытные трубы были снабжены регулируемым воздушным или комбинированным воздушно-водяным охлажденьями (фиг. 2). Измерение температуры стенки производилось при помощи термопары, зачеканенной в лобовой точке поперечного сечения трубы в середине канала. Опыты производились при установке одной опытной трубы в газоход.

Температура газов в опытном канале измерялась голыми термопарами с поправкой на их излучение. Последняя была определена специальными тарировочными опытами.

Растворка опытной установки до достижения необходимых для опытов температур производилась на газе.

В качестве топлива использовалась сланцевая пыль с теплотой сгорания $Q_n^p = 4770$ ккал/кг и низкой температурой плавления золы ($t_3 = 1220-1230^\circ\text{C}$). Остаток пыли на сите размером 75 мкм составлял 11—23,6%.

Минеральная часть топлива (без учёта CO_2) содержала SiO_2 — 29,5%, Fe_2O_3 — 1,4%, Al_2O_3 — 10,0%, CaO — 39,4%, MgO — 3,8%, $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ — 4,1%, SO_3 — 0,5% ja FeS_2 — 11,40*.

Расход топлива при отдельных опытах был от 6,5 до 11,7 кг/ч, средняя максимальная температура в топке 1535—

* Характеристика топлива по данным Института энергетики АН ЭССР.

1630°С, температура на входе в опытный газоход — 1200—1340°С и на выходе из него — 550—750°С.

Изменением мест установки опытных труб и регулированием режима их охлаждения были собраны пробы в широких пределах средних температур газов (547—1145°С) и стенки трубы (305—1067°С). Средние скорости набегающего на трубу потока газов были в пределах 3,3—14,6 м/сек, а продолжительность накопления проб была в пределах 17—60 минут. Всего было проведено 10 серий опытов и собрано 54 пробы, которые подвергались анализам. При опытах брались также пробы летучей золы (уноса) при помощи отсосной трубки и измерялся состав дымовых газов. Концентрация золы в газах за опытным газоходом была 3,8—4,3 г/м³ ($\mu_n = 15,9—18,3$ г/м³) или, приблизительно, 27—31% от всей золы топлива.

Основные результаты опытов с жидким шлакоудалением

1. Гранулометрическая характеристика золы уносимой в опытный газоход

Фракционный состав уносимой из топки в опытный газоход летучей золы определялся оптическим методом, путем подсчета зерен золы под микроскопом при 500-кратном увеличении. Результаты определений приведены в табл. 1. Из таблицы видно, что большая часть зерен имеет размеры менее 2 мкм.

Таблица 1

Фракционная характеристика летучей золы, уловленной за опытным газоходом

Размеры зерен, мкм	Количество зерен, %	Объемное (весовое) количество, %
0—2	54,83	1,51
2—4	28,14	21,03
4—6	7,46	27,47
6—8	1,70	16,11
8—10	0,51	10,20
10—12	0,21	7,82
12—14	0,12	7,37
14—16	0,04	3,78
16—18	0,02	2,76
18—20	0,01	1,93
Агломераты 0—50 мкм	6,91	не учтены

а по весу около половины зерен имеют размеры не более 6 мкм. Произведенные цифры показывают, что минеральный

унос из топки при сжигании сланцев с жидким шлакоудалением является аэрозолем с огромной удельной поверхностью. Подавляющее количество частиц (85—90%) имеет форму расплавленных шариков.

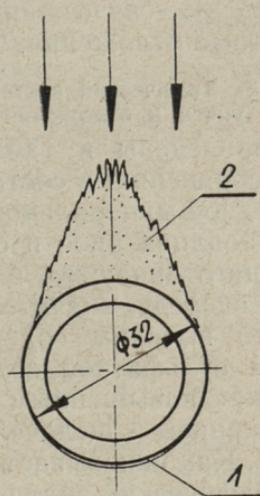
2. Внешний вид отложений и скорость их роста на трубах

Схема золовых отложений на опытной трубе представлена на фиг. 3. Основное отложение росло против потока газов. При всех опытах отложения на фронтальной стороне трубы увеличивались чрезвычайно быстро, в то время как на тыльной стороне трубы отложения образовывались медленно, или, при некоторых более кратковременных опытах, практически отсутствовали. Из фиг. 4 видно, что скорость роста гребня фронтальных отложений в первом приближении пропорциональна скорости газов. Можно предположить, что такая же зависимость имеет место и от концентрации пыли в газах.

Скорость роста тыльных отложений не превышала 10—15% от скорости роста фронтальных.

Отложения во всех диапазонах скорости и температур были слабо связанные с трубой и рыхлые. При температуре стенки опытной трубы ниже 500°C отложения столь слабо прилипали, что отваливались при слабых сотрясениях трубы. При температуре стенки выше 500°C отложения несколько прочнее прилипали к трубе, но и в этом случае их нетрудно было удалить с трубы.

Для сравнения на фиг. 4 приведены на основе ранее проведенных в ТПИ опытов скорости роста гребня фронтальных отложений при пылевидном сжигании сланцев в шахтно-мельничных топках (кривые 2 и 3). Несмотря на значительно более высокую концентрацию пыли в газах ($\mu = 6,8\text{—}16,4 \text{ г/м}^3$ или $\mu_n = 21,4\text{—}55,5 \text{ г/м}^3$), скорость роста этих отложений значительно меньше. Характерный для пылевидного сжигания переход рыхлых отложений в плотные при повышении скорости газов до 10—12 м/сек отсутствует при опытах сжигания с жидким шлакоудалением. Бурный рост отложений и их рыхлая структура даже при высоких скоростях потока при

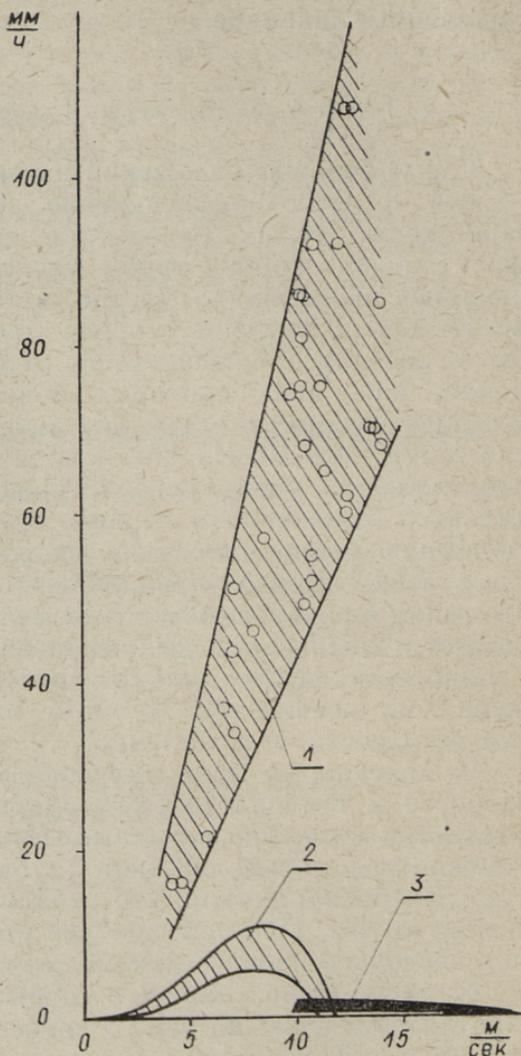


Фиг. 3. Схема отложений на опытной трубе:
1 — тыльное отложение.
2 — фронтальное отложение.

опытах могут объясняться отсутствием в летучей золе крупных фракций золы, которые обладают при движении достаточной кинетической энергией для оказания разрушающего воздействия на отложения, ограничивая скорость их роста за счет удаления, в первую очередь таких частичек золы, которые не имеют склонности к связыванию в плотные отложения.

3. Химический состав уноса и отложений

— приведены в табл. 2. По сравнению с составом исходной минеральной части топлива унос и отложения отличаются, в первую очередь, значительно более высоким содержанием сульфатной серы, а также повышенным содержанием щелочей и SiO_2 . Как показывает термографический анализ обработанных водою проб, при относительно низком содержании SO_3 в пробах, ниже 10%, в них имеется свободная известь (появляется эффект дегидратации $\text{Ca}(\text{OH})_2$). Такие пробы были собраны при высоких температурах газов ($1050\text{--}1150^\circ\text{C}$) с труб, имевших температуру стенки более 700°C . Частицы летучей золы проходят путь из топки до нижней части опытного газохода при высоких температурах, неблагоприятных для сульфатизации. Отсюда следует, что сульфатизация уноса происхо-



Фиг. 4. Скорость роста гребня фронтальных отложений в зависимости от скорости газов:

1 — поле расположения опытных точек при опытах с жидким шлакоудалением и при температурах газов $550\text{--}1150^\circ\text{C}$; 2—3 — скорости роста гребней при пылевидном сжигании сланцев в диапазонах образования рыхлых (2) и плотных (3) отложений при температурах $550\text{--}700^\circ$ и концентрациях золы в газах $6,8\text{--}16,4 \text{ г/м}^3$

дит в основном в опытном газоходе, за счет соединения сернистого газа со свободной известью золы. Высокое содержание SO_3 в пробах уноса, взятых аспиратором из газов за опытным газоходом при температуре газов $700\text{--}800^\circ\text{C}$, показывает, что при огромной удельной поверхности частиц золы процесс сульфатизации протекает очень быстро.

Таблица 2

Химические составы уноса, отложений, шлака и минеральной части топлива при опытах сжигания сланцев с жидким шлакоудалением, %

Соединение	Летучая зола из опытного газохода (8 анализов)	Фронтальные отложения с опытных труб (7 анализов)	Шлак из шлаковой ванны* (3 анализа)	Минеральная часть топлива, в пересчете на декарбонизированную массу (2 анализа)
SiO_2	27,2—31,5	31,6—36,5	29,8—37,5	24,9—26,5
Fe_2O_3	4,9—8,2	6,4—8,5	5,0—8,3	8,1—11,8
Al_2O_3	6,9—12,4	7,2—10,7	11,1—41,6	8,4—9,0
CaO	32,2—35,6	30,6—35,1	21,5—38,9	35,4—36,9
MgO	2,0—3,4	2,1—2,6	1,3—2,9	2,0—3,4
$\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$	4,0—6,9	3,2—5,0	0,8—0,9	3,7—4,1
SO_3 (общ.)	11,1—19,7	6,2—16,3	0,05—0,35	0,3—0,45
SO_3 (сульфиды)	—	—	—	10,2—11,3

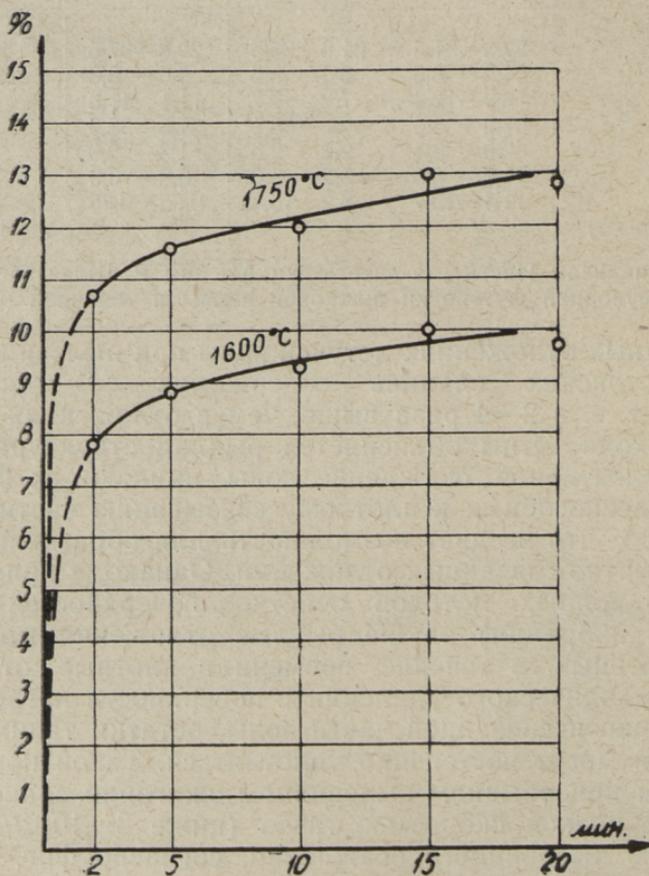
* По анализам Института энергетики АН ЭССР. Шлак засорен материалом огнеупорной футеровки шлаковой ванны и топочной камеры.

В плотных отложениях летучей золы при пылевидном сжигании эстонских сланцев содержание SO_3 составляет 30—45%, т. е. в 2—4 раза выше, чем в отложениях из опытного газохода. Этим объясняется рыхлая структура последних: неселективное осаждение золы приводит к большому перевесу неспособных к плотному связыванию частиц золы в отложениях, что не дает возможности для образования плотных сульфатно-связанных отложений. Однако, с применением эксплуатационных методов очистки поверхностей нагрева (обдувки, вибрации) также рыхлые отложения могут быть «переработаны» в течение времени в плотные отложения. Путем периодического удаления с поверхности нагрева преимущественно несвязанной части золы, остатки таких рыхлых отложений могут постепенно уплотняться. Такой процесс наблюдается при обычном пылевидном сжигании сланцев в газоходах с низкой скоростью газов (ниже $8\text{--}10$ м/сек), где в процессе пылевидного осаждения, согласно фиг. 4, также образуются рыхлые отложения. Для экспериментальной проверки возможности перехода первоначально рыхлых отложений в плотные в случае сжигания с жидким шлакоудалением,

требуются длительные опыты продолжительностью порядка 1000 ч и более.

Сравнение химического состава уноса при сжигании с жидким шлакоудалением и летучей золы при пылевидном сжигании сланцев показывает, что унос и зола из-под электрофильтров пылесланцевого котла весьма близки по химическому составу. В то же время опытами Таллинского политехнического института установлена большая коррозионная активность золы из-под электрофильтров в отношении стали при температурах свыше 450—500° С.

Ввиду этого необходимо провести соответствующие коррозионные исследования с уносом высокотемпературных топок, включая высокожаропрочные стали, необходимые для сооружения высокотемпературных воздухоподогревателей с температурой металла до 1000° С.



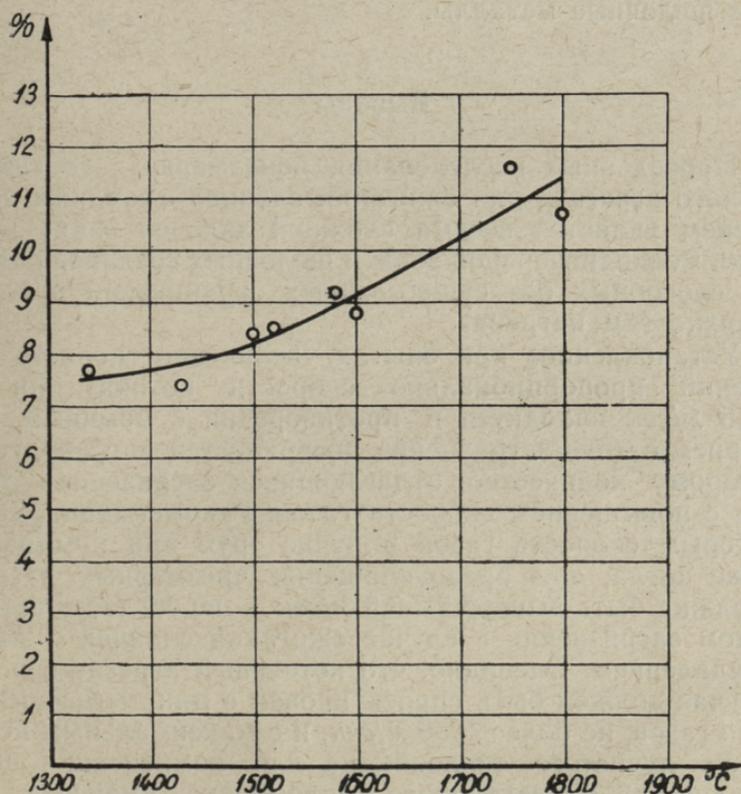
Фиг. 5. Потери в весе декарбонизированной сланцевой золы в зависимости от времени прокаливании при 1600 и 1750° С

Лабораторные исследования улетучивания расплавленной сланцевой золы

Плавление золы производилось в печи Таммана, среда внутри которой является восстановительной. В качестве сосудов для золы использовались конические молибденовые тигли диаметром 15 мм, вмещающие до 0,4—0,6 г золы. После резкого охлаждения тигля вместе с расплавленной золой, застывший расплав отделялся от тигля в виде целого куска. Поэтому потери веса золы при ее плавлении определялись путем взвешивания отделенной от тигля пробы.

В качестве материала для плавления использовалась сланцевая зола, полученная путем длительного прокаливания (до достижения постоянного веса) при 800°C . Исходное топливо содержало карбонатной углекислоты 17,1% и золы 41,0%.

Температура в печи измерялась оптическим пирометром.



Фиг. 6. Потери в весе декарбонизированной сланцевой золы в зависимости от температуры прокаливания. Время прокаливания 5 минут

На фиг. 5 представлена зависимость потери в весе золы от времени при температурах прокаливания 1600 и 1750° С. Основное улетучивание компонентов золы происходит быстро, уже в течение первых минут прокаливания. При дальнейшем прокаливании потеря в весе увеличивается относительно мало. Это дальнейшее увеличение потери в весе объясняется, во-первых тем, что часть газофицированных компонентов золы диффундирует медленно через вязкий расплав. Вторая причина может заключаться в постепенном восстановлении находящихся в золе металлов.

На фиг. 6 представлена зависимость потери в весе от температуры при прокаливании в течение 5 мин. Из этих данных выясняется, что в области температур 1300—1500° С потеря в весе исследуемой золы составляет приблизительно 7—8% и не зависит существенно от температуры. На основе спектральных исследований проб можно было заключить, что основными летучими компонентами золы в этой области являются щелочные металлы.

Выводы

1. Проведенные исследования показывают, что создание котельного агрегата для сжигания сланцев с жидким шлакоудалением является весьма сложной задачей ввиду выноса из топки мелкодисперсной золы и щелочных соединений в виде паров, способных без существенных ограничений прилипать к поверхностям нагрева.

2. Установленное при опытах увеличение скорости роста отложений пропорционально скорости потока при $w = 5—15$ м/сек находится в противоречии с обычным представлением о ходе загрязнения поверхностей нагрева, согласно которому количество отлагающихся загрязнений уменьшается с повышением скорости газов. Рекомендации, согласно которым скорость газов в пучке труб при номинальной нагрузке котла, для предотвращения чрезмерных загрязнений, должна быть выше 5,5—6,5 м/сек — не согласуются с механизмом загрязнения в случае сжигания сланцев с жидким шлакоудалением. Очевидно, что котельный агрегат в последнем случае должен быть спроектирован с минимальными скоростями газов, не более 4—6 м/сек, и с максимальным использованием лучистого теплообмена для компенсации низких коэффициентов конвективного теплообмена, имеющих место при малых скоростях газов.

3. Для выяснения физико-химического механизма загрязнения, а также вопросов высокотемпературной золовой кор-

розии в присутствии золы необходимо продолжать исследования по улетучиванию минеральных компонентов золы и по коррозионному влиянию сланцевой золы на различные стали при выхожих температурах.

ЛИТЕРАТУРА

1. B. Schneider. Glückauf, 1956, № 31/32.
2. Б. Горпан. Изв. вузов СССР — Энергетика.
3. K. Wickert. BWK, 1959, № 3.
4. W. Nelson, C. Cain. Trans. ASME, Series A, July 1960.
5. P. Sedor, E. K. Diehl, D. H. Barnhart. Trans. ASME, Series A, July 1960.

СОДЕРЖАНИЕ

1. И. П. Эпик, В. И. Резник. Развитие котлов для пылевидного сжигания сланцев. 3
2. Г. К. Саар. Определение состава эстонского сланца-кукерсита и количества образующейся золы по данным промышленного анализа. 17
3. Г. К. Саар. Определение теплотворной способности эстонского сланца-кукерсита. 37
4. П. И. Ансон. О технической целесообразности применения жидкометаллических промежуточных теплоносителей для высокотемпературного подогрева воздуха. 55
5. И. П. Эпик, Э. Я. Ратник, Х. П. Тааль. Вопросы уноса минеральной части топлива при сжигании эстонских сланцев с жидким шлакоудалением. 63



СБОРНИК СТАТЕЙ
ПО
ТЕПЛОЭНЕРГЕТИКЕ

Таллинский политехнический институт

Редактор Э. Ратник

Технический редактор Я. Мыттус

Сдано в набор 13 VI 1963. Подписано к печати 6 I 1964. Бумага 60×90^{1/16}. Печатных листов 4,75. Учетно-издательских листов 3,9. Тираж 600 экз. МВ 01402. Заказ № 5109.

Типография им. Х. Хейдеманна, Тарту,
ул. Юликооли 17/19 I

Цена 27 коп.

Опечатки

Стр.	Строка	Напечатано	Следует читать
30	1 снизу	M'_c	$M'_{сп}$
57	8 сверху	500 000	50 000

Зак. № 5109

Цена 27 коп.