

К вопросу об аккумулирующей способности талько-хлоритовых сланцев

Ю. К. Кукелев¹

Петрозаводский государственный университет

АННОТАЦИЯ

Рассматривается возможность использования талько-хлоритовых сланцев в качестве теплоаккумулирующего твердотельного материала.

Ключевые слова: *тепловое аккумулирование энергии, теплоемкость.*

SUMMARY

The possibility make use of talc-chlorite shall in the capacity of hit accumulation solid body is devoted.

Keywords: *hit accumulation of energy, hit capacity.*

СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА

Под тепловым аккумулированием понимают физические и химические процессы, посредством которых происходит накопление теплоты в аккумуляторе.

Аккумулирование теплоты является промежуточным этапом между ее производством и потреблением, целесообразность которого определяется, прежде всего, характеристиками источника энергии и потребления.

Известны следующие способы аккумулирования теплоты:

1. аккумулирование явной теплоты;
2. аккумулирование скрытой теплоты фазовых переходов;
3. химическое аккумулирование теплоты.

Аккумулирование явной теплоты осуществляется за счет использования теплоемкости твердого или жидкого теплоаккумулирующего материала (ТАМа) при его нагревании.

Данный способ аккумулирования наиболее распространен и широко применяется в энергетике, промышленности, на железнодорожном транспорте и т. д. Это связано главным образом с использованием недорогих природных ТАМов и простых, проверенных технических решений.

Типичным примером таких теплоаккумуляторов являются электроаккумулирующие приборы, которые потребляют электроэнергию только в периоды снижения других электрических нагрузок. Такие приборы, выравнивающие суточное потребление электро-

энергии, повышают эффективность работы энергосистемы.

Эффективным теплоаккумулирующим материалом считается карбонат магния SMgO_3 (магнезит), технические показатели которого:

- рабочая температура – 70–600 °С;
- удельная теплоемкость – 1,13 кДж/(кг·°С);
- накопленная теплота – 603 кДж/кг;
- объемная накопленная теплота – 1745 кДж/м³.

В перечень ТАМов для теплоаккумуляторов включены талько-хлоритовые сланцы как перспективный ТАМ.

Республика Карелия является потенциальной минерально-сырьевой базой талька и талькового камня в Северо-Западном экономическом регионе России.

В институте геологии КарНЦ РАН опробованы следующие направления использования талько-хлоритовых сланцев:

- применение сланцев в качестве композиционных материалов (керамика, бетон);
- изготовление обожженных прессованных изделий из сланцев;
- лабораторные и промышленные испытания сланцев в футеровке катодного устройства алюминиевых электролизеров;
- промышленные испытания сланцев в футеровке обжиговых вращающихся печей, кроме того, некондиционные для получения микроталька сланцы типа талькокарбонатных руд можно использовать в качестве штучного камня и в дробленном (размолотом) виде как накопитель.

Направление использования талько-хлоритовых сланцев в качестве ТАМа практически не рассматривалось, хотя наиболее изученным теплофизическим параметром является теплопроводность породы.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Теплоаккумулирующая способность породы обусловливается химическим составом, концентрацией минералов (табл. 1, [2]), фазовыми переходами первого и второго ряда и другими физическими свойствами материалов.

Учитывая характер процессов, протекающих в тепловых аккумуляторах (нагревание, охлаждение), наиболее значимыми термодинамическими функциями являются удельная теплоемкость, энергия Гиббса, химический потенциал [1].

С практической точки зрения обычно необходимы численные значения теплоемкости и энтальпии. Знание химического потенциала требуется при протекании в породе химических превращений. Методами динамического разогрева и мгновенного источника теплоты изучены теплофизические свойства сланцев,

¹ Автор – доцент кафедры энергообеспечения предприятий и энергосбережения.

обожженных в интервале температур 100–1300 °С (табл. 2).

Анализ рентгенографических исследований [2] подтверждает изменение в химическом составе сланцев в зависимости от температуры обработки: были отмечены экзоэффекты при температурах ~ 200–300 °С, возможно, связанных с окислением железа в тальке ($3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), количество которого в сланцах ~ 50 % и с окислением железа в хлорите; распад талька начинается при температуре 850 °С. Однако изменение химического состава с повышением темпера-

туры практически не оказало влияния на вид зависимости теплоемкости от температуры. Возможно, это связано с низкой точностью определения опытных данными динамического разогрева и мгновенного источника, при обжиге до температуры ~ 600 °С составляет 20–30 %. Таким образом, представляется целесообразным для практических расчетов тепловых аккумуляторов с теплоаккумулирующим материалом – талько-хлоритовые сланцы – оценка удельной теплоемкости сланцев и сравнение ее с теплоемкостью других ТАМов, в частности с магнезитом.

Таблица 1

Химический состав талько-хлоритовых сланцев месторождения Турган-Койван-Аллуста (масс., %)

Окислы	Номер пробы			
	53	65	71	78
SiO ₂	40,22	37,19	41,96	38,22
TiO ₂	0,20	0,20	0,23	0,18
Al ₂ O ₃	5,13	4,21	4,05	4,63
Fe ₂ O ₃	5,01	4,53	1,76	4,01
FeO	6,47	6,22	7,42	6,47
MnO	0,28	0,14	0,23	0,22
MgO	26,68	26,53	27,82	26,60
CaO	2,74	4,88	2,16	5,19
Na ₂ O	0,03	0,07	0,02	0,04
K ₂ O	0,02	0,03	0,02	0,02
H ₂ O	0,14	0,23	0,16	0,16
ппп	12,21	15,46	13,37	13,68
SO ₂	0,43	0,40	0,45	0,33
Сумма	99,56	99,69	99,65	99,75

Таблица 2

Результаты химического анализа продуктов обжига талько-хлоритового сланца (%)

Окислы	Температура обжига, °С										
	100	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300
SiO ₂	34,50	34,36	33,92	34,90	34,36	34,36	34,36	34,36	34,36	34,36	34,36
TiO ₂	0,19	0,18	0,18	0,20	0,18	0,18	0,18	0,18	0,18	0,18	0,18
Al ₂ O ₃	3,56	4,09	4,09	3,56	4,09	4,09	4,09	4,09	4,09	4,09	4,09
Fe ₂ O ₃	4,52	4,32	4,32	6,15	4,32	4,32	4,32	4,32	4,32	4,32	4,32
FeO	6,17	6,17	6,17	5,60	6,17	6,17	6,17	6,17	6,17	6,17	6,17
MnO	0,143	0,155	0,158	0,166	0,155	0,155	0,155	0,155	0,155	0,155	0,155
MgO	26,86	26,65	27,83	28,74	26,65	26,65	26,65	26,65	26,65	26,65	26,65
CaO	6,44	5,58	4,76	5,58	5,58	5,58	5,58	5,58	5,58	5,58	5,58
Na ₂ O	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
K ₂ O	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.
H ₂ O	0,09	0,04	0,08	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
ппп	17,17	16,67	18,11	16,67	16,67	16,67	16,67	16,67	16,67	16,67	16,67
Сумма	99,68	99,52	99,63	99,52	99,52	99,52	99,52	99,52	99,52	99,52	99,52

РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ

Допущения:

1. рабочий диапазон температур теплоаккумулирующего материала принимается равным 70–600 °С, т. е. диапазон температур эффективного ТАМа – магнезита;
2. состав талько-хлоритовых сланцев считается устойчивым;

3. скорость нагревания низкая, система остается в равновесии.

Экспериментальные данные по определению численного значения удельной теплоемкости образцов талько-хлоритовых сланцев (табл. 3) аппроксимируются уравнением:

$$C_{\text{рпх(опыт)}} = -3,4 \cdot 10^{-4} \cdot t^2 + 3,155 \cdot t + 580, \quad (1)$$

где t – температура нагревания, °С.

Теплоемкость смеси минералов, входящих в состав породы, определяется по правилу аддитивности Копа-Неймона [3]:

$$C_{pmx(meop)} = \sum_{i=1}^8 g_i \cdot C_{pi}, \quad (2)$$

где g_i – массовая доля i -го компонента смеси;

C_{pi} – массовая удельная теплоемкость i -го компонента.

Таблица 3

Экспериментальные данные по определению численного значения удельной теплоемкости образцов талько-хлоритовых сланцев

Температура	50	100	150	200	250	300	350	400
Теплоемкость, Дж/(кг × К)	830	860	1010	1090	1150	1170	1240	1290

Массовые доли компонентов смеси принимаем по таблице 2 в диапазоне температур 100–600 °С.

Для определения удельных массовых теплоемкостей материалов из состава сланцев используем их табулированные значения в виде аппроксимации

$$c_{p SiO_2} = -11,58 \cdot 10^{-4} \cdot t^2 + 1,54 \cdot t + 711, \quad (3)$$

$$c_{p Al_2O_3} = -8,995 \cdot 10^{-4} \cdot t^2 + 1,24 \cdot t + 79992, \quad (4)$$

$$c_{p MgO} = -5,62 \cdot 10^{-4} \cdot t^2 + 0,83 \cdot t + 971, \quad (5)$$

$$c_{p Fe_2O_3} = -3,63 \cdot 10^{-4} \cdot t^2 + 0,53 \cdot t + 749, \quad (6)$$

$$c_{p MnO} = -1,08 \cdot 10^{-4} \cdot t^2 + 0,25 \cdot t + 642, \quad (7)$$

$$c_{p CaO} = -3,62 \cdot 10^{-4} \cdot t^2 + 0,5 \cdot t + 784, \quad (8)$$

$$c_{p Na_2O} = -1,43 \cdot 10^{-4} \cdot t^2 + 0,6 \cdot t + 1123, \quad (9)$$

$$c_{p TiO_2} = -0,83 \cdot 10^{-4} \cdot t^2 + 0,36 \cdot t + 687. \quad (10)$$

Аппроксимация табличных значений удельной теплоемкости магнезита [3] дает выражение:

$$c_{p MgCO_3} = -3,73 \cdot 10^{-4} \cdot t^2 + 1,2 \cdot t + 922,2. \quad (11)$$

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Результаты определения численного значения удельных массовых теплоемкостей по уравнениям 1, 2, 11 представлены на рисунке 1.

Функции 1, 3 построены с использованием табличных данных, функция 2 построена по опытным данным с использованием результатов динамического метода определения в диапазоне температур 100–400 °С.

ВЫВОДЫ

1. Быстрый рост теплоемкости (кривая 2), возможно, является следствием отмеченных экзотермических эффектов при температурах ~ 200, 300 °С, тем самым допущение о постоянстве состава сланцев нарушается.
2. Возможно, метод динамического нагрева образца при опытном определении теплоемкости не гарантирует высокую точность измеряемого параметра.
3. Талько-хлоритовые сланцы относятся к классу недорогих природных материалов, наряду с высокими теплоаккумуляционными свойствами имеют большой коэффициент теплопроводности (для диэлектриков), огнеупорные и термостойкие материалы, являются эффективным теплоаккумулирующим твердофазным материалом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пригожин И. От тепловых двигателей до диссипативных структур / Пер. с англ. Ю. А. Данилова и В. В. Белого / И. Пригожин, Д. Кондепуди. М.: Мир, 2002. 461 с.
2. Соколов В. И. Талько-хлоритовые сланцы и пути их комплексного использования / В. И. Соколов. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 1995. 128 с.
3. Бабичев А. П. Физические величины: Справочник II / А. П. Бабичев, Н. А. Бабушкина, А. М. Бройковский и др.; Под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейликова. М.: Энергоатом издат., 1991.

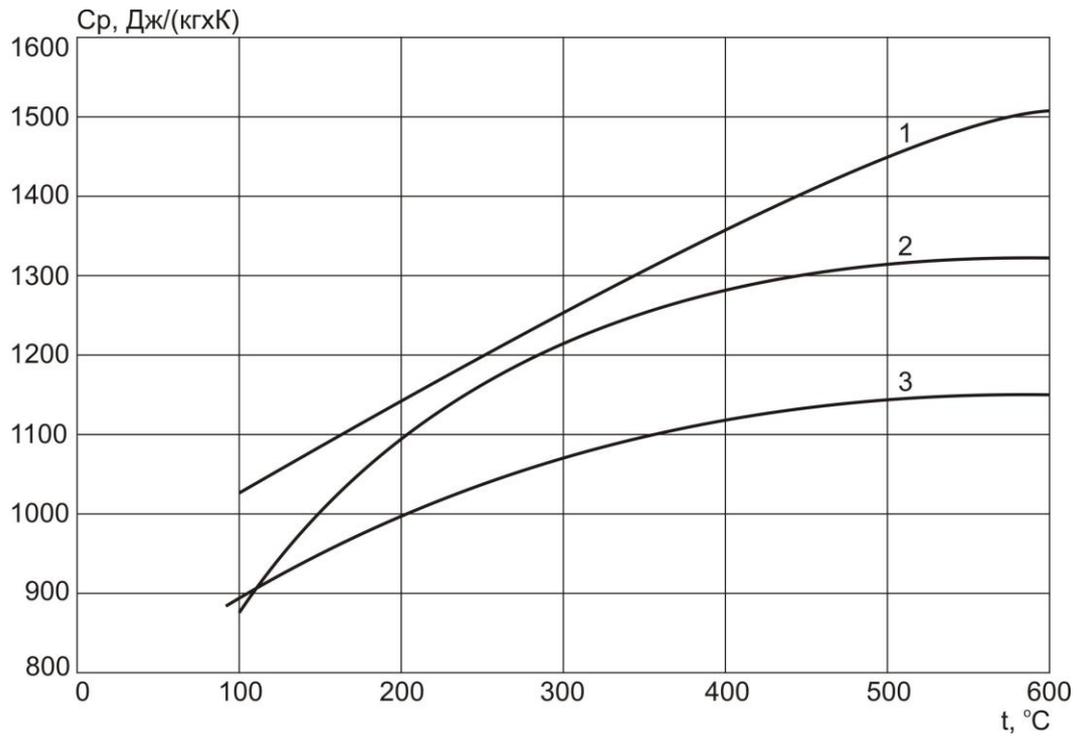


Рис. 1. Зависимость теплоемкостей сравниваемых вариантов от температуры:

$$1 - c_{p, MgCO_3} = f_1(t); \quad 2 - c_{p_{тх(опыт)}} = f_2(t); \quad 3 - c_{p_{тх(теор)}} = f_3(t)$$