



Оценка теплопроводности сыпучих углеродистых материалов по величине удельного электрического сопротивления

Целью исследования является получение корреляционной зависимости между теплопроводностью и удельным электрическим сопротивлением для сырой и графитированной каменноугольной коксовой мелочи фракционным составом до 8 мм. Измерения проведены при температурах до 1000 °С и приложенном давлении 27 кПа. Полученные многочлены второго порядка позволяют осуществлять экспрессную оценку теплопроводности по удельному электрическому сопротивлению в зависимости от температуры и диаметра гранул. Ил. 6. Табл. 1. Библиогр.: 8 назв.

Ключевые слова: эффективная теплопроводность, удельное электрическое сопротивление, каменноугольная коксовая мелочь, давление, корреляционная зависимость

The purpose of research is to obtain the correlation between the thermal conductivity and electrical resistivity of the raw and graphitized carboniferous coke breeze with fractional composition of up to 8 mm. Measurements were carried out at temperatures up to 1000 °C and pressure of 27 kPa. Obtained second-order polynomials allow to carry out express evaluation of the thermal conductivity on the electrical resistivity depending on the temperature and the diameter of the granules.

Keywords: effective thermal conductivity, electrical resistivity, carboniferous coke breeze, pressure, correlation

Введение

Цель работы – установление корреляционной связи между теплопроводностью и электропроводностью сырого и графитированного коксов гранулометрическим составом до 8 мм в диапазоне температур 100–1000 °С.

Известно, что в металлах существует взаимная связь между электропроводностью и теплопроводностью, которая объясняется тем, что эти свойства в основном обусловлены движением свободных электронов. Закон Видемана-Франца устанавливает для металлов отношение теплопроводности к удельной электропроводности пропорционально температуре. Пропорциональность этого отношения термодинамической температуре устанавливается за счет коэффициента Лоренца.

Учитывая то, что углеродные материалы по природе имеют более сложный механизм переноса энергии, нет оснований ожидать такой же простой связи как у металлов. В литературе приведены в значительном количестве исследования корреляционной связи теплопроводности и удельного электрического сопротивления (УЭС) как в графитах, так и в аморфных углеродных материалах [1–5]. Так на основе значений отношения Видемана-Франца Пауэл [2] показал, что корреляционная связь теплопроводности поликристаллических графитов с их электропроводностью при температурах выше комнатной имеет вид

$$\lambda \rho T^{-1} = 0,1229 T^{1,8}$$

где λ – теплопроводность материала, Вт/(м·К); ρ – удельное электрическое сопротивление, Ом·м; T – абсолютная температура, К.

Больше всего информации о взаимосвязи теплопроводности и УЭС можно получить, анализируя

произведение $\lambda \rho$ для углеродных материалов в зависимости от температуры [6].

При исследовании связи эффективных значений теплопроводности и УЭС для сыпучего углеродного материала следует учитывать, что кроме решеточной и электронной теплопроводности, существует контактная теплопроводность между частицами материала и радиационная составляющая в пространстве между гранулами, что определяет методическую сложность измерения теплопроводности сыпучего материала и ее высокую результирующую погрешность измерения. Актуальность исследований определяется возможностью установления корреляционной зависимости для оценки значений эффективной теплопроводности по эффективному удельному электрическому сопротивлению.

Результаты исследования

Произведение $\lambda \rho$ сыпучего углеродного материала значительным образом должно определяться не только температурой, но и размером частиц материала. Измерения эффективных значений УЭС и теплопроводности сырой и графитированной каменноугольной коксовой мелочи были проведены в условиях приложенного давления 27 кПа и в температурном диапазоне 100–1000 °С на установках, разработанных в КПИ [7, 8]. На основании опытов было установлено, что в диапазоне создаваемых давлений 27–50 кПа теплопроводность и УЭС практически не изменяются. Фракционный состав исследуемого сыпучего материала характеризуется размерами гранул, мм: 0–2, 2–4, 4–6, 6–8. Аппроксимированные результаты измерения теплопроводности сырой и графитированной коксовой мелочи представлены на графиках (рис. 1, 2).

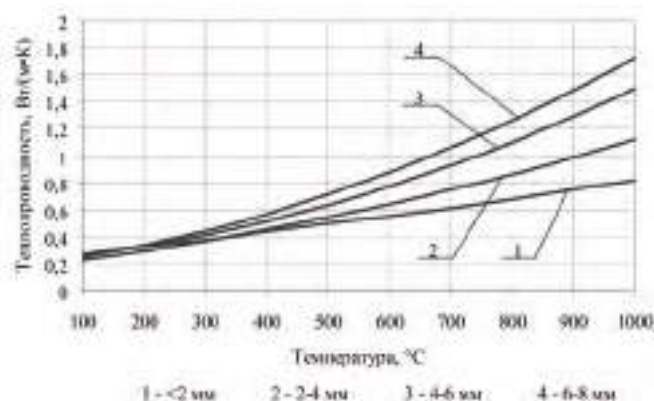


Рис. 1. Теплопроводность сырой коксовой мелочи

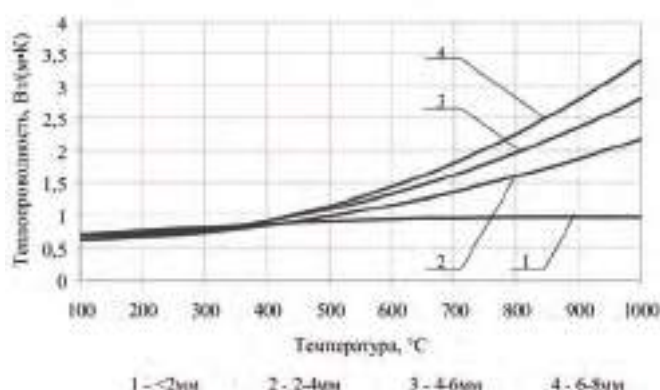


Рис. 2. Теплопроводность графитированной коксовой мелочи

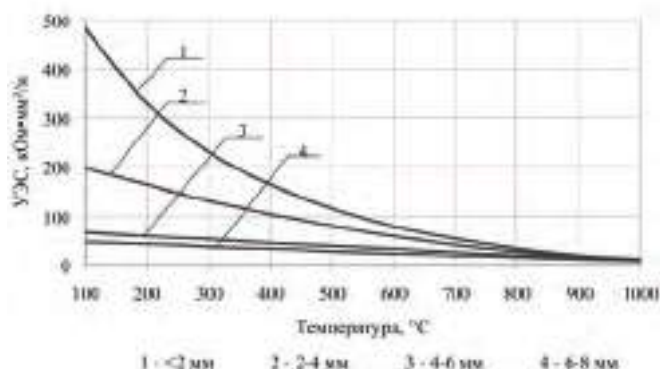


Рис. 3. Удельное электрическое сопротивление сырой коксовой мелочи

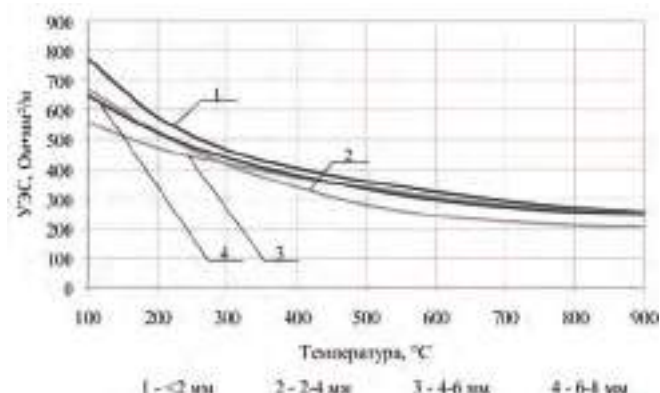


Рис. 4. Удельное электрическое сопротивление графитированной коксовой мелочи

Теплопроводность сырой коксовой мелочи в диапазоне температур 100–1000 °C изменяется от 0,25 до 1,73 Вт/(м·К). Теплопроводность графитированного материала имеет подобный сырому коксу характер

температурной зависимости, но отличается количественно. В диапазоне температур 100–1000 °C теплопроводность графитированной коксовой мелочи изменяется от 0,62 до 3,39 Вт/(м·К).

Аппроксимированные результаты измерений УЭС сырой и графитированной коксовой мелочи приведены на рис. 3, 4.

Зависимость УЭС сырой и графитированной коксовой мелочи является обратно пропорциональной температуре. Наибольшее значение УЭС сырого материала при температуре 100 °C соответствует фракции меньше 2 мм и составляет 482 Ом·мм²/м, а наименьшее – фракции 6–8 мм со значением 47,2 Ом·мм²/м. С ростом температуры кривые УЭС для всех фракций приобретают асимптотический характер. При температуре 1000 °C значения УЭС равны 5,7 и 9,6 Ом·мм²/м для фракций 6–8 мм и меньше 2 мм, соответственно. УЭС графитированной коксовой мелочи разных фракций имеет характер температурного изменения подобный сырой коксовой мелочи. Наибольшее значение УЭС при 100 °C принадлежит фракции меньше 2 мм и составляет 774 Ом·мм²/м, наименьшее значение у фракции 4–6 мм – 557 Ом·мм²/м. При температуре 900 °C УЭС разных фракций лежит в диапазоне от 205 до 257 Ом·мм²/м.

С целью установления связи между теплопроводностью и УЭС были рассчитаны произведения $\lambda\rho$ для разных фракций сырого и графитированного кокса и в виде графиков температурной зависимости представлены на рис. 5, 6.

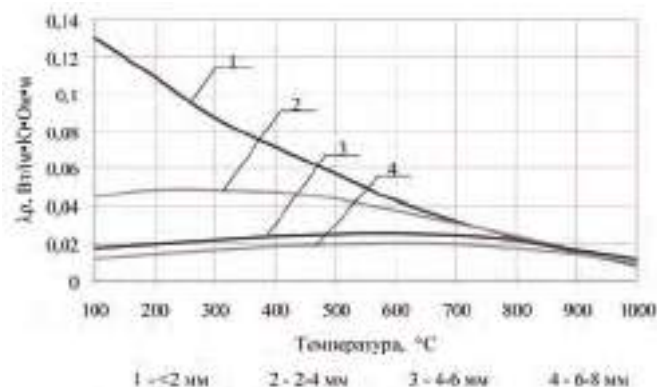


Рис. 5. Графики корреляционной зависимости между УЭС и теплопроводностью для разных фракций сырого кокса

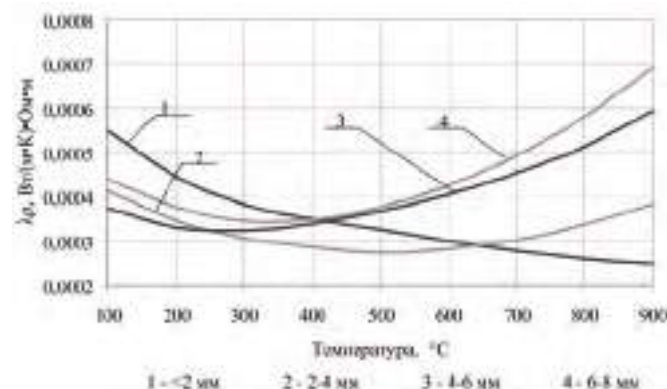


Рис. 6. Графики корреляционной зависимости между УЭС и теплопроводностью для разных фракций графитированного кокса

Для практического использования результатов в таблице приведены коэффициенты уравнения полинома второй степени от температуры, °C:

$$\lambda_p = a_0 + a_1 \cdot t + a_2 \cdot t^2.$$

Из анализа приведенных графиков видно, что для сырой коксовой мелочи в диапазоне температур 100–1000 °C уменьшается величина λ_p от 0,13 до 0,008 Вт/(м·К)·Ом·м. Графитированная коксовая мелочь в диапазоне температур 100–900 °C имеет значения $2,7 \cdot 10^{-4}$ – $7 \cdot 10^{-4}$ Вт/(м·К)·Ом·м. У сырой коксовой мелочи кривая температурной зависимости величины λ_p имеет выпуклость, а у графитированного материала – вогнутость. Следует отметить, что корреляционная зависимость для фракции менее 2 мм имеет отличный характер по сравнению с более крупными фракциями, это обусловлено влиянием значительным разбросом процентного состава порошкообразной доли, которая играет определяющую роль. Поэтому фракцию 0–2 мм нужно рассматривать как отдельный случай с более тщательно отобранным грансоставом.

Анализируя характер изменения теплопроводности и удельного электрического сопротивления от температуры, определен вклад составляющих произведения λ_p . Теплопроводность сырого углеродного материала в диапазоне температур 100–1000 °C увеличивается почти в 7 раз, тогда как УЭС уменьшается в 50 раз. Таким образом, характер кривой произведения λ_p определяет УЭС. У графитированного углеродного материала в температурном диапазоне 100–900 °C теплопроводность увеличивается в 6 раз, а удельное электрическое сопротивление уменьшается почти в 2,5 раза. Таким образом, порядок величин изменения теплопроводности и УЭС графитированной коксовой мелочи практически одинаковый, что говорит о равно определяющем влиянии на характер кривой λ_p . Величина λ_p описывается полиномами второй степени для каждой фракции сыпучего углеродного материала.

Обобщая зависимости с графиков (рис. 5, 6), можно получить корреляционные эмпирические уравнения поверхностей λ_p для диапазона давлений (27–50 кПа), что определяются параметрами температуры (t , °C) и размерами гранул материала (d , мм), причем корреляционная связь является таковой, что требует учета взаимодействия между выше перечисленными параметрами:

– сырой кокс

$$\lambda_p = 0,219 - 3,95 \cdot 10^{-4} \cdot t + 1,83 \cdot 10^{-7} \cdot t^2 -$$

$$-7,13 \cdot 10^{-2} \cdot d + 5,87 \cdot 10^{-3} \cdot d^2 + 1,71 \cdot 10^{-4} \cdot t \cdot d -$$

$$-1,54 \cdot 10^{-5} \cdot t \cdot d^2 - 9,85 \cdot 10^{-8} \cdot t^2 \cdot d + 9,42 \cdot 10^{-9} \cdot t^2 \cdot d^2;$$

– графитированный кокс

$$\lambda_p = 7,425 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-6} \cdot t + 3,98 \cdot 10^{-10} \cdot t^2 - 1,28 \cdot 10^{-4} \cdot d + 1,36 \cdot 10^{-5} \cdot d^2 + 1,9 \cdot 10^{-7} \cdot t \cdot d - 2,43 \cdot 10^{-8} \cdot t \cdot d^2 + 5,63 \cdot 10^{-11} \cdot t^2 \cdot d + 7,9 \cdot 10^{-12} \cdot t^2 \cdot d^2.$$

Отклонение результатов используемых корреляционных зависимостей не превышает 20 % (среднее значение отклонения не превышает 6 %). Зависимость λ_p описывается разложением ряда Тейлора с квадратичными членами и коэффициентами детерминации $R^2 = 0,97$ для сырого кокса и $R^2 = 0,87$ для графитированного кокса.

Выводы

Измерение теплопроводности сыпучего материала характеризуется методической сложностью и высокой результирующей погрешностью измерения. Установление корреляционной зависимости позволяет осуществить оценку величины теплопроводности по удельному электрическому сопротивлению.

В результате измерений на коксовом материале размерами до 8 мм в температурном диапазоне 100–1000 °C получены температурные зависимости, которые для теплопроводности являются прямо пропорциональными, а для УЭС – обратно пропорциональными. Результирующие кривые произведения λ_p определяются величинами производных его составляющих величин, т.е. большей по значению производной функции теплопроводности и УЭС принадлежит основной вклад в характер корреляционной зависимости. Дополнительно получены функциональные зависимости произведения λ_p от температуры и размера гранул сыпучего углеродного материала.

Библиографический список

1. Шулепов С.В. Физика углеграфитовых материалов. - М.: Металлургия, 1972. - 256 с.
2. Powell R.W. Industr. Carbon a. Graphite, L., 1958. - 46 p.
3. Blackman L.C.F. Research, 1960. - V. 13, № 11. 441 p.
4. Tyler W.W., Wilson A.C. Phys., Rev., 1953. - . V. 89, № 4. 870 p.
5. Bowman J.C. a.o. Indust. Carbon a. Graphite. - L., 1958. - 42 p.
6. Лутков А.И. Тепловые и электрические свойства углеродных материалов. - М.: Металлургия, 1990. - 175 с.

Таблица. Произведение λ_p для сырой и графитированной коксовой мелочи

Материал	Фракция, мм	Плотность, кг/м³	Диапазон температур, °C	Произведение λ_p , Вт/(м·К)·Ом·м, коэффициенты уравнения полинома второго порядка		
				a_0	a_1	a_2
Сырая коксовая мелочь	< 2	740	100-1000	0,153	$-2,41 \cdot 10^{-4}$	$9,7 \cdot 10^{-8}$
	2-4	590		0,044	$3,16 \cdot 10^{-5}$	$-6,92 \cdot 10^{-8}$
	4-6	490		0,011	$5,31 \cdot 10^{-5}$	$-5,2 \cdot 10^{-8}$
	6-8	500		0,006	$4,96 \cdot 10^{-5}$	$-4,56 \cdot 10^{-8}$
Графит. коксовая мелочь	< 2	730	100-900	$6,05 \cdot 10^{-4}$	$-8,14 \cdot 10^{-7}$	$4,80 \cdot 10^{-10}$
	2-4	540		$4,80 \cdot 10^{-4}$	$-7,93 \cdot 10^{-7}$	$7,67 \cdot 10^{-10}$
	4-6	560		$3,99 \cdot 10^{-4}$	$-4,37 \cdot 10^{-7}$	$7,28 \cdot 10^{-10}$
	6-8	560		$5,06 \cdot 10^{-4}$	$-8,58 \cdot 10^{-7}$	$1,19 \cdot 10^{-9}$

7. Установка для дослідження питомого електричного опору вуглецевих матеріалів / Є.М. Панов, Г.М. Васильченко, Т.В. Чирка // Вісник НТУУ «КПІ». Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження: зб. наук. праць. - 2011. - № 1(6). - С. 18-20.

8. Установка для измерения теплопроводности углеродных зернистых и порошковых материалов /

Е.Н. Панов, Г.Н. Васильченко, Т.В. Чирка, В.М. Голчанская // Вісник НТУУ «КПІ». Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження: зб. наук. праць. - 2011. - № 1(7) додаток. - С. 58-63.

Поступила 05.06.2013

УДК 662.749:067.5

Коверя А.С. /к.т.н./
НМетАУ

Наука

Взаимосвязь спекающей способности углей и их смесей с внешней удельной поверхностью

Предложено при составлении угольных шихт для коксования использовать новый показатель, основанный на соотношении внешней удельной поверхности хорошо и плохо спекающихся углей. Установлены и проанализированы взаимосвязи предлагаемого показателя со спекающей способностью угольных смесей. Исследована возможность расчетного определения величины внешней удельной поверхности угольных смесей. Ил. 1. Табл. 6. Библиогр.: 2 назв.

Ключевые слова: угольная шихта, внешняя удельная поверхность, воздухопроницаемость, аддитивные свойства, спекающая способность, метод Рога

It is suggested to use new index based on the ratio of external specific surface of well and bad caking coals while making up coal charge for coking. The relations of proposed index with coal caking power and both coal mixtures have been defined and analyzed. The possibility of calculating the size of external specific surface of coal mixtures has been examined.

Keywords: coal charge, external specific surface, air permeability, addition properties, caking power, method Roga

Введение

Удельная поверхность (УП) характеризует уровень дисперсности материалов и имеет большое значение в технологических процессах их переработки. Так, при термической деструкции углей без доступа воздуха их спекание происходит по поверхности, величина которой имеет большое значение при физических и химических процессах взаимодействия компонентов угольной загрузки и как следствие, при формировании свойств кокса. Известно, что при чрезмерном измельчении углей наблюдается эффект «самоотощения», когда для смачивания большой поверхности угольных частичек не хватает жидкой фазы пластической массы. При достаточно крупном измельчении углей ухудшается однородность структуры получаемого кокса в результате того, что процессы термической деструкции углей и образования полукокса и кокса в значительной степени происходят обособленно в угольных частицах.

Современные угольные шихты являются многокомпонентными и при этом включают угли разных месторождений, что требует изучения влияния отдельных компонентов шихты на процесс термической деструкции, а также усложняет прогнозирование качества кокса.

По сути, угольную шихту можно рассматривать как двухкомпонентную смесь, которая состоит из

спекающей и отошающей части. Соотношение этих групп углей в смеси и уровень их измельчения должно обеспечивать хорошее взаимодействие угольных частиц на стадии пластического состояния. Учитывая то, что процесс спекания углей является поверхностным, можно предположить, что для хорошего взаимодействия угольных частиц при их термической деструкции и для получения кокса хорошего качества необходимо выполнение условия, согласно которому угольной пластической массы должно хватить для спекания как основных спекающих компонентов шихты, так и плохо спекающейся и неспекающейся её части. Исходя из этого, соотношение внешней УП хорошо спекающихся углей к плохо спекающимся должно равняться или быть больше единицы.

Различают понятия внешней и внутренней УП углей. Под внешней УП понимают суммарную поверхность всех угольных частиц, приходящуюся на единицу их массы. Внутренней считают поверхность всех пор и микротрещин единицы массы угля.

Постановка задачи

Целью работы являлось установление возможности использования для составления угольных шихт и прогнозирования качества кокса показателя, который характеризует величину внешней УП компонентов шихты. Для этого необходимо было получить зависимости спекающей способности углей и их смесей, а также качества высокотемпературного кокса от из-