

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Е. В. РАКОВСКИЙ и Н. А. КОВАЛЕНКО

О ФОРМУЛАХ, СВЯЗЫВАЮЩИХ ВЕЛИЧИНУ ТЕПЛОТВОРНОЙ СПОСОБНОСТИ ТОПЛИВА С ЕГО ЭЛЕМЕНТАРНЫМ СОСТАВОМ

(Представлено академиком Н. П. Чижевским 15 V 1948)

Определение количества органической массы многозольного топлива и установление его элементарного состава встречаются некоторое затруднение. Обычно определяют органическую массу топлива косвенно и судят по остатку золы после сжигания — $(100 - B)$, (где B — балласт — сумма воды и золы). Однако при сжигании топлива минеральная его часть, переходя в золу, всегда претерпевает более или менее глубокие изменения. При этом карбонаты и сульфаты частично диссоциируют и переходят в окислы; соли сложных силикатов теряют воду; закисные соли при прокаливании на воздухе переходят в окислы, сульфиды и дисульфиды (FeS_2), сгорая, переходят в окислы и т. д.

Таким образом, элементарный состав определяется по анализу зольного и водного топлива, а состав органической части топлива вычисляется из этих аналитических данных. Ошибки при определении минеральной части озолением приводят к неточности определения элементарного состава топлива.

Тепловой эффект сгорания топлива — калорийность — определяется, главным образом, составом органической части топлива. Тепловые процессы (теплота диссоциации солей минеральной части и др.), протекающие в минеральной части, на величину теплотворной способности оказывают очень малое влияние.

Современные методы определения теплотворной способности много проще, требуют гораздо меньше времени и дают более точные и надежные величины, чем определение элементарного состава. Поэтому элементарный состав приходится контролировать величиной его теплотворной способности.

Как известно, одной из первых попыток связать эти два свойства топлива была формула, предложенная еще в 1830 г. Дюлонгом

$$Q = 81,4 C + 341 \left(H - \frac{O}{8} \right) + 25 S,$$

где C , H , O и S — процентное содержание органических элементов, а Q — теплотворная способность, отнесенная к единице массы. Дюлонг, предлагая свою формулу, считал, что элементы, образующие органическую массу топлива, при сгорании дают то же самое количество тепла, которое они дают при сгорании в свободном состоянии. Дюлонг в свое время не мог учесть теплоту образования соединений органической массы, составляющей топливо.

Второе положение, которое постулировал в своей формуле Дюлонг, — это то, что кислород органической массы целиком связан с водородом (8:1), и так как эта связанная часть водорода не прини-

мает участия при сгорании топлива и не дает тепла, то сгорает только $(H - (O/8))$ водорода. Первое время, когда предложенная Дюлонгом формула применялась для малозольного и геологически старого топлива, где мало золы, а в органической массе кислорода также мало, она давала удовлетворительные решения. Так как во времена Дюлонга данные элементарного анализа были надежнее определения теплотворной способности, то они и служили долгое время для вычисления теплотворной способности топлива по его элементарному составу.

По мере того как в промышленности стали применяться более молодые топлива: бурые угли, торфа, длиннопламенные каменные угли, сланцы, формула Дюлонга стала давать такие расхождения между теплотворной способностью и элементарным составом, что применение ее для молодого топлива было совершенно оставлено. К этому же времени методика определения теплотворной способности получила такое улучшение, что данные калорийности можно было получить с точностью ± 10 кал. Кроме того, калориметрическое сжигание требовало гораздо меньше времени, чем проведение элементарного анализа. Расхождение в $\pm 10,0$ кал. соответствовало примерно точности определения водорода $0,03\%$.

Совокупность всех приведенных выше соображений «обратила» задачу, и теперь величина теплотворной способности служит для проверки данных элементарного состава.

Так как применение формулы Дюлонга стало очень ограниченным, пришлось для каждого вида топлива искать ее улучшения, и почти все изменения сводились к установлению новых коэффициентов в формуле Дюлонга. Эти коэффициенты подбирались статистическим методом для каждой группы определенного топлива (бурые угли, жирные, длиннопламенные угли и т. д.). Достаточно указать из ряда формул хотя бы одну из последних — формулу, предложенную в 1940 г. Моттом и Спунером ⁽¹⁾:

$$Q = 80,3 C + 339 H - 34,7 O + 22,5 S, \quad (2)$$

$$Q = 80,3 C + 339 H - (36,6 - 0,172 O) O + 22,5 S. \quad (3)$$

Формула (3) предложена для топлив, содержащих более 15% кислорода.

В табл. 1 мы приводим данные, свидетельствующие о полной непригодности этих формул для топлив, содержащих значительное количество кислорода в органической массе (торфа).

Так же вызывает возражение формула, предложенная в самое последнее время для сланцев ⁽²⁾:

$$Q = 100 C + 0,1 (C - 55)^{3/4} + 210 + 22 S. \quad (4)$$

Едва ли в случае сланцев можно надежно по этой формуле выполнить вычисление элементарного состава органической массы сланца по его теплотворной способности, поскольку дается уравнение третьей степени. Кроме того, в этой формуле не дано водорода.

Совершенно иное положение для установления связи величины теплотворной способности с элементарным составом предложил акад. Д. П. Коновалов. В ⁽³⁾ автор пишет: «теплотворная способность топлива находится в зависимости от количества кислорода, пошедшего на сжигание единицы веса топлива» и дает на этой основе выражение

$$Q = 3050 K,$$

где K — кислородный коэффициент, т. е. количество кислорода, идущего на сжигание 1 г топлива. В формуле $Q = 3050 K$ множитель 3050

дан для старых топлив типа антрацит, каменные угли и др. У молодых топлив множитель 3050 меняется. У древесины, где еще осталось около 49 — 44% кислорода, нужно брать множитель 3250; для сланцев и бурых углей, где кислорода содержится меньше, но все же 25%, берется множитель 3160.

Таким образом, формула Д. П. Коновалова дает возможность определить содержание кислорода и возраст угля, т. е. решить наиболее слабое место в анализе топлива.

Положение Д. П. Коновалова получило дальнейшее свое развитие в ряде формул. Одна из таких формул, основанная на этих положениях, где учитывается химическая природа кислорода в соединениях, образующих уголь, такова:

$$Q = 81(C - \frac{3}{8}O) + 57(\frac{3}{8}O) + 345(H - \frac{1}{16}O) + 25S. \quad (5)$$

Так как сейчас известны формулы кислородных соединений в органических соединениях, образующих уголь, то можно подобрать коэффициенты для кислорода лучше.

Содержание типичных форм кислорода таково:

	Торф	Бурый уголь	Каменный уголь	Антрацит
— COOH	4—5	1—10	0,0—0,1	0
— OH	2—5	3—2	0,0—0,1	0
— CO	1—3	3—4	2—3	1
— O	2	2	0,1	0,1

Применяя эти положения для торфа, у которого среднее содержание кислорода в органической части составляет величину около 38—35%, можно вывести выражение:

$$Q = 81(C - \frac{3}{8}O) + 57(\frac{3}{8}O) + 388(H - \frac{1}{16}O). \quad (6)$$

Как видно из табл. 1, эта формула дает хорошее совпадение; отклонения не превышают 1,5%, тогда как другие формулы дают отклонение 7—10%.

Таблица 1

Элементарный состав и теплотворная способность торфа

№ проб	Теплотворная способность по бомбе, Q_6	Q_3 расч по формуле (3)	Q_3 расч — Q_6	Q_6 расч по формуле (6)	Q_6 расч — Q_6
1	5461	5312	—149	5487	+26
2	5945	5760	—185	5907	—38
3	6036	5956	— 80	6128	+92
4	5831	5636	—195	5787	—44
5	5641	5596	— 47	5729	+88
6	5577	5491	— 86	5608	+31
10	5003	5617	—186	5770	—33
11	5680	5557	—123	5717	+37
12	5664	5453	—211	5597	—67
13	6031	5908	—123	6076	+45
14	5422	5283	—139	5422	0
15	5368	6208	—160	6396	+28
16	5675	5522	—153	5675	0
17	5756	5589	—167	5742	+14

Такой же расчет для сланцев позволяет остановиться на формуле:

$$Q = 84(C - 0,2O) + 340(H - 0,025O). \quad (7)$$

Таблица 2

Элементарный состав и теплотворная способность битуминозных сланцев (2)

№№ проб	С, %	Н, %	О, %	Теплов. способ- ность		Q_3 расч — Q_6	Q_7 расч по форму- ле (7)	Q_7 расч — Q_6	Отклоне- ние, %
				по бомбе Q_6	вычисл. по форму- ле (3)				
1	60,4	6,8	32,8	6584	6336	-148	6556	- 28	-0,4
2	59,54	7,75	32,71	6780	6492	-288	6808	+ 28	+0,4
3	59,46	8,0	32,54	6760	6758	-182	6896	+136	+2,0
4	59,85	7,81	32,34	6740	6548	-192	6863	+123	1,9
5	60,9	6,8	32,30	6592	6299	-293	6600	+ 8	0,1
6	59,92	7,81	32,27	6810	6560	-250	6871	+ 61	0,9
7	61,66	7,2	31,14	6875	6542	-333	6838	- 37	0,5
8	61,9	7,0	31,1	6693	6495	-198	6792	+ 99	+1,5
9	62,29	6,88	30,83	6834	6478	-356	6791	- 43	-0,6
10	62,58	6,84	30,58	6832	6497	-335	6796	- 36	-0,5
11	64,0	7,2	28,8	6940	6788	-152	7100	+ 60	+0,8
12	66,44	7,02	26,59	7254	6963	-291	7279	+ 29	+0,4
13	67,32	8,07	24,61	7904	7476	-428	7776	-128	-1,5
14	68,45	7,99	23,56	7790	7576	-214	7876	+ 86	+1,1
15	63,78	7,97	23,48	7838	7589	-249	7885	+ 47	+0,6
16	68,89	7,74	23,37	7982	7531	-451	7828	-154	-2,0
17	69,47	7,22	23,31	7837	7407	-430	7702	-135	-1,9
18	68,98	8,33	22,69	8085	7767	-318	8037	- 48	-0,5
19	70,15	8,47	19,38	8548	7946	-602	8276	-272	3,0
20	72,96	9,05	17,99	8604	8433	-131	8767	+167	+2,0

Как видно из табл. 2, между экспериментально найденной по калориметру величиной теплотворной способности и элементарным составом имеется довольно хорошее совпадение.

В табл. 2 содержится ряд неточных анализов, которые могут быть легко установлены. Так, данные анализов проб №№ 15 и 16 указывают на небольшие расхождения в элементарном составе, тогда как экспериментально найденная теплотворная способность дает расхождение в 144 кал. Предлагаемая формула свидетельствует об этом, и у образца № 16 отклонение составляет 154 калории (2,0%). Пробы №№ 4 и 6, также почти одинаковые по составу, имеют расхождение по бомбе в 70 кал., и предложенная формула фиксирует отклонение в 123 кал. Пробы №№ 2 и 3, у которых различие в содержании водорода составляет 0,25%, по бомбе для пробы с меньшим содержанием водорода дают величину теплотворной способности большую. Это также отмечает формула; здесь отклонения составляют величину в 136 кал.

Таким образом, предложенные формулы для торфа и битуминозных сланцев дают основу для проверки анализа.

Поступило
30 IV 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Mott and Spooner, Fuel, 19, 226, 242 (1940). ² А. Ф. Добрянский Горючие сланцы, М.—Л., 1947, стр. 175. ³ Д. П. Коновалов, Материалы и процессы химической технологии, ч. 1, стр. 19.