

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-

мают участия при сгорании топлива и не дают 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.