

УДК 62-663.1; 62-664.2; 62-664.3; 62-664.4

DOI: 10.15372/KhUR20170414

Оценка низшей теплоты сгорания растительной биомассы, торфа и ископаемых углей на основе технического анализа

Н. А. ЯЗЫКОВ, А. Д. СИМОНОВ, В. А. ЯКОВЛЕВ

Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН,
Новосибирск, Россия

E-mail: yazykov@catalysis.ru

(Поступила 23.01.17; после доработки 05.07.17)

Аннотация

Показана возможность определения элементного состава горючей массы растительной биомассы, торфа и ископаемых углей на основе данных технического анализа и последующей оценки низшей теплоты сгорания твердого топлива. Такой подход может быть полезен при отсутствии данных по элементному составу и низшей теплоте сгорания твердого топлива. Рассмотрены два варианта решения поставленной задачи. В первом случае показано, что содержание углерода, как основного элемента, образующего структуру твердых топлив, можно оценить через выход летучих веществ. Определены эмпирические зависимости отношений $H_{ат}/C_{ат}$ и $O_{ат}/C_{ат}$ от содержания углерода в твердом топливе, на основе которых рассчитана низшая теплота сгорания твердых топлив с содержанием серы не более 2 %. При этом отклонение от литературных данных не превышало 10 %. Во втором варианте рассмотрена возможность определения отношений $H_{ат}/C_{ат}$ и $O_{ат}/C_{ат}$ через выход летучих веществ. На основе полученных эмпирических зависимостей рассчитана низшая теплота сгорания твердых топлив с содержанием серы не более 2 %, при этом отклонение от известных значений не превысило 6 %.

Применение полученных эмпирических зависимостей для определения низшей теплоты сгорания твердых топлив с содержанием серы 2.1–8.4 % в некоторых случаях дает увеличение отклонения от значений, приведенных в литературе, в пределах 12–14 %.

Ключевые слова: технический анализ, твердое топливо, биомасса, торф, ископаемый уголь, низшая теплота сгорания

ВВЕДЕНИЕ

Технический анализ твердых топлив позволяет определить такие характеристики, как общая влага [1], зольность [2], содержание летучих веществ [3]. При отсутствии данных по теплоте сгорания твердого топлива, которую определяют в бомбе [4], на основе информации по элементному составу горючей массы твердого топлива высшую теплоту сгорания можно определить по формуле Д. И. Менделеева [5]:

$$Q_s^{daf} = 81C^{daf} + 300H^{daf} - 26(O^{daf} - S^{daf}) \quad (1)$$

где Q_s^{daf} – высшая теплота сгорания горючей массы, ккал/кг; C^{daf} – содержание углерода в го-

рючей массе твердого топлива, %; H^{daf} – содержание водорода в горючей массе твердого топлива, %; O^{daf} – содержание кислорода в горючей массе твердого топлива, %; S^{daf} – содержание серы в горючей массе твердого топлива, %.

При определении низшей теплоты сгорания с учетом теплоты испарения воды, образующейся при сгорании водорода и содержащейся в топливе, формула имеет следующий вид [6]:

$$Q_i^r = 81C^r + 246 H^r - 26(O^r - S^r) - W_t^r \quad (2)$$

где Q_i^r – низшая теплота сгорания топлива, ккал/кг; C^r – содержание углерода в рабочей массе твердого топлива, %; H^r – содержание

водорода в рабочей массе твердого топлива, %; O^r – содержание кислорода в рабочей массе твердого топлива, %; S^r – содержание серы в рабочей массе твердого топлива, %; W_t^r – содержание общей влаги в твердом топливе, %. Теплоту сгорания твердых топлив также можно определить по другим формулам, полученным при изучении месторождений Сибири и Дальнего Востока [7], или по формулам, приведенным в [6, 8].

В работе [9] отмечается, что знание элементного состава твердых топлив позволяет также определить количество летучих веществ, которое может быть выражено через структурные параметры $H_{ат}/C_{ат}$ и $O_{ат}/C_{ат}$, где $H_{ат}/C_{ат}$ – атомное отношение водорода к углероду в горючей массе твердого топлива; $O_{ат}/C_{ат}$ – атомное отношение кислорода к углероду в горючей массе твердого топлива. На основе данных по элементному составу эти величины определяют следующим образом:

$H_{ат}/C_{ат} = A_C H^{daf} / A_H C^{daf}$, $O_{ат}/C_{ат} = A_C O^{daf} / A_O C^{daf}$ где A_C , A_H , A_O – атомные массы углерода, водорода и кислорода соответственно. В работе [7] показано, что выход летучих в случае месторождений Сибири и Дальнего Востока может быть определен непосредственно из данных по элементному составу горючей массы твердого топлива. Таким образом, существует взаимосвязь между элементным составом горючей массы твердого топлива и выходом летучих веществ. В связи с этим представляет интерес решение обратной задачи: определение элементного состава горючей массы твердых топлив на основе данных технического анализа и последующая оценка низшей теплоты сгорания твердого топлива. Такой подход может быть полезен при отсутствии данных по элементному составу и низшей теплоте сгорания твердого топлива.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПО ЗАВИСИМОСТИ МЕЖДУ ВЫХОДОМ ЛЕТУЧИХ ВЕЩЕСТВ И СОДЕРЖАНИЕМ УГЛЕРОДА В ГОРЮЧЕЙ МАССЕ

Основным структурообразующим элементом в твердых топливах является углерод. В процессе пиролиза при определении летучих веществ основная часть водорода H^{daf} , кислорода O^{daf} , азота N^{daf} и неароматического уг-

лерода, входящего в состав горючей массы твердого топлива C^{daf} , переходит в газовую фазу [8] с образованием коксового остатка. Поэтому можно предположить, что степень коксования должна зависеть от содержания углерода в горючей массе твердого топлива и его ароматичности. При этом выход летучих веществ V^{daf} определяется числом периферийных атомов ароматического углерода, степенью замещенности ароматических кластеров, количеством водорода в алифатических группах и содержанием кислорода [10]. Так как количество образующегося кокса взаимосвязано с выходом летучих веществ, то содержание углерода в горючей массе можно определить через выход летучих веществ. Потеря массы твердого топлива при определении выхода летучих веществ складывается из потерь органической и минеральной массы. При этом из минеральной массы удаляются диоксид углерода из карбонатов и гидратная влага минеральной массы, также происходит частичная потеря пиритной серы [11]. Кроме того, компоненты минеральной части могут оказывать каталитическое действие на процесс пиролиза органической части твердого топлива [12, 13]. Видимо, все это определяет отклонения в выходе летучих веществ для углей из различных месторождений с одинаковым содержанием углерода в горючей массе. Для проверки возможности определения элементного состава ископаемых углей, включая биомассу

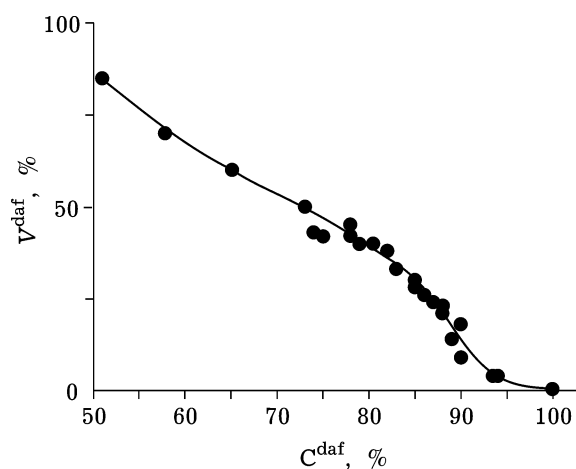


Рис. 1. Изменение выхода летучих веществ в зависимости от содержания углерода в твердом топливе. Точками показаны значения V^{daf} и C^{daf} , приведенные в работе [14]. Линия соответствует тенденции изменения V^{daf} при изменении C^{daf} в твердом топливе.

и торф, использованы данные Всероссийского теплотехнического института (ВТИ) по элемент-ному составу, техническому анализу и теплотворной способности [14]. С целью уменьшения ошибки за счет высокого содержания серы в углях некоторых месторождений для анализа использованы данные для месторождений, где содержание серы не превышает 2 %.

На рис. 1 показано изменение выхода летучих веществ V^{daf} в зависимости от содержания углерода в твердом топливе C^{daf} . Видно, что с увеличением содержания углерода в твердом топливе выход летучих веществ снижается. Подобная зависимость описана в работе [12].

В данной работе предположено, что содержание углерода в твердом топливе можно определить через функцию: $f_V = V/(1 - V)$, где $V = V^{\text{daf}}/100$. Зависимость содержания углерода в горючей массе твердого топлива C^{daf} от f_V показана на рис. 2. Для определения содержания углерода в горючей массе твердого топлива (C^{daf}) предложена эмпирическая формула

$$C^{\text{daf}} = 100 - 27f_V^n \quad (3)$$

где $n = 0.6 - 0.0454 f_V^n$.

Формула (3) применима до $V^{\text{daf}} = 85\%$, что соответствует количеству летучих веществ в случае биомассы (древесины). Коэффициент в формуле (3) получен при $V^{\text{daf}} = 50\%$, когда $f_V = 1$. При значении полученного коэффициента определяли изменение степени n в зависимости от f_V .

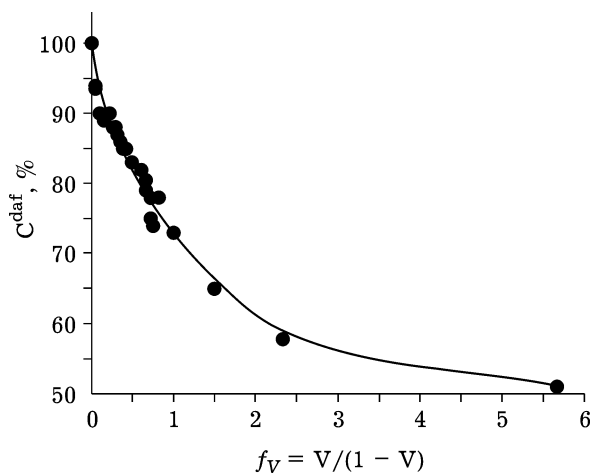


Рис. 2. Зависимость содержания углерода C^{daf} в твердом топливе от $f_V = (V/(1 - V))$, где $V = V^{\text{daf}}/100$. Линия – расчет по формуле (3), точки – литературные данные [14].

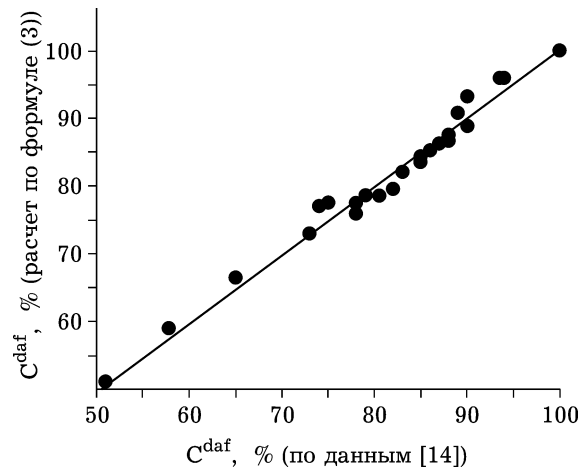


Рис. 3. Соотношение литературных [14] и рассчитанных по формуле (3) данных по содержанию углерода C^{daf} . Линия соответствует совпадению рассчитанных данных с литературными. Точки – отклонение рассчитанных значений C^{daf} от литературных.

На рис. 3 приведены литературные данные по содержанию углерода в твердых топливах C^{daf} (%) и рассчитанные по формуле (3). Наблюдается четкая корреляция расчетных и литературных данных по содержанию углерода в горючей массе твердых топлив.

Для установления взаимосвязи отношений $H_{\text{ат}}/C_{\text{ат}}$ и $O_{\text{ат}}/C_{\text{ат}}$ с содержанием углерода в горючей массе твердых топлив (уголь, торф, растительная биомасса) предложены следующие эмпирические формулы:

$$H_{\text{ат}}/C_{\text{ат}} = 1.48 f_C^{0.45} \quad (4)$$

$$O_{\text{ат}}/C_{\text{ат}} = 0.655 f_C^{1.3} \quad (5)$$

где $f_C = (100 - C^{\text{daf}})/C^{\text{daf}}$, $C^{\text{daf}} = 51\%$.

Для определения коэффициентов кривые экстраполировали до значения $f_C = 1$. Далее определяли степень функции для твердых топлив и методом приближения уточняли значение коэффициента и степени для достижения минимального отклонения от полученных на основе литературных данных [14] значений $H_{\text{ат}}/C_{\text{ат}}$ и $O_{\text{ат}}/C_{\text{ат}}$.

Полученные зависимости приведены на рис. 4 и 5, точками показаны полученные по данных [14] атомные отношения $H_{\text{ат}}/C_{\text{ат}}$ и $O_{\text{ат}}/C_{\text{ат}}$.

По атомным отношениям $H_{\text{ат}}/C_{\text{ат}}$ и $O_{\text{ат}}/C_{\text{ат}}$ можно определить массовое соотношение элементов в твердом топливе. Иными словами, одному атому углерода с относительной атомной массой A_C будет соответствовать масса водорода $A_H(H_{\text{ат}}/C_{\text{ат}})$ с относительной атомной

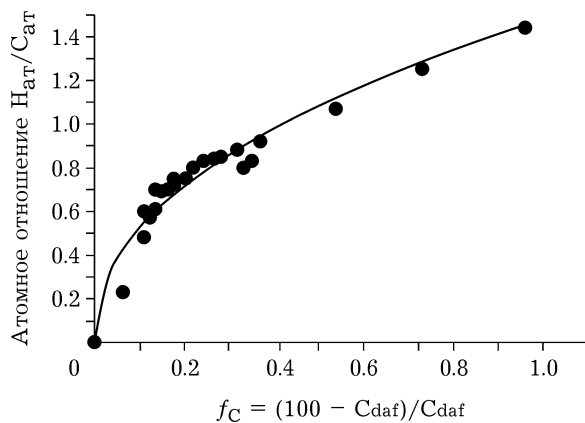


Рис. 4. Зависимость атомного отношения $H_{\text{ат}}/C_{\text{ат}}$ в твердых топливах от $f_C = (100 - C^{\text{daf}})/C^{\text{daf}}$. Линия – расчет по формуле (4), точки – литературные данные [14].

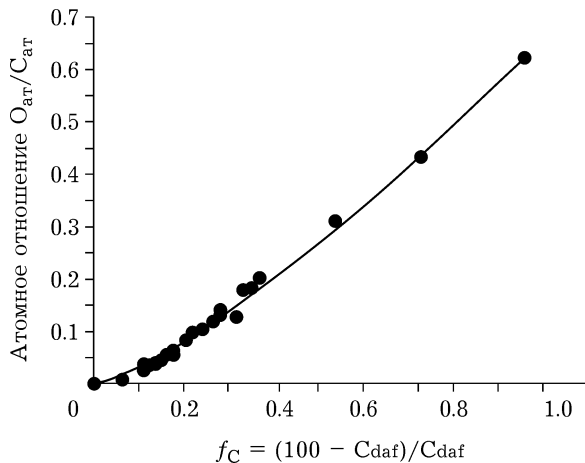


Рис. 5. Зависимость $O_{\text{ат}}/C_{\text{ат}}$ от $f_C = (100 - C^{\text{daf}})/C^{\text{daf}}$. Линия – расчет по формуле (5), точки – литературные данные [14].

массой A_{H} и масса кислорода $A_{\text{O}}(O_{\text{ат}}/C_{\text{ат}})$ с относительной атомной массой A_{O} .

Таким образом, на основе полученных атомных отношений $H_{\text{ат}}/C_{\text{ат}}$ и $O_{\text{ат}}/C_{\text{ат}}$ по формулам (4) и (5) с учетом относительных атомных масс элементов определено процентное содержание углерода, водорода и кислорода в горючей массе по формулам

$$C^{\text{daf}} = KA_{\text{C}}/(A_{\text{H}}(H_{\text{ат}}/C_{\text{ат}}) + A_{\text{O}}(O_{\text{ат}}/C_{\text{ат}}) + A_{\text{C}}) \quad (6)$$

$$H^{\text{daf}} = KA_{\text{H}}(H_{\text{ат}}/C_{\text{ат}})/(A_{\text{H}}(H_{\text{ат}}/C_{\text{ат}}) + A_{\text{O}}(O_{\text{ат}}/C_{\text{ат}}) + A_{\text{C}}) \quad (7)$$

$$O^{\text{daf}} = KA_{\text{O}}(O_{\text{ат}}/C_{\text{ат}})/(A_{\text{H}}(H_{\text{ат}}/C_{\text{ат}}) + A_{\text{O}}(O_{\text{ат}}/C_{\text{ат}}) + A_{\text{C}}) \quad (8)$$

где $K = 100 - N^{\text{daf}} - S^{\text{daf}} = 97.4\%$ – нормировочный коэффициент, учитывающий содержание серы и азота в углях и торфе (среднее содержание серы $S^{\text{daf}} = 0.8\%$, азота $N^{\text{daf}} =$

1.8%), для биомассы (древесины) использовали нормировочный коэффициент 99.4 , учитывающий содержание азота $N^{\text{daf}} = 0.6\%$ и серы $S^{\text{daf}} = 0\%$. Формулы применимы для твердых топлив (биомассы, торфа, углей разной степени метаморфизма с содержанием $C^{\text{daf}} = 51\%$, $V^{\text{daf}} = 85\%$).

По формуле (2) в соответствии с полученными значениями содержания углерода, водорода и кислорода рассчитаны величины нижней теплотворной способности Q_i^r для твердых топлив с учетом зольности и содержания общей влаги. На рис. 6, а показано соотношение рассчитанных величин и приведенных в [14] значений Q_i^r для твердых топлив с содержанием серы не более 2% . Средне-

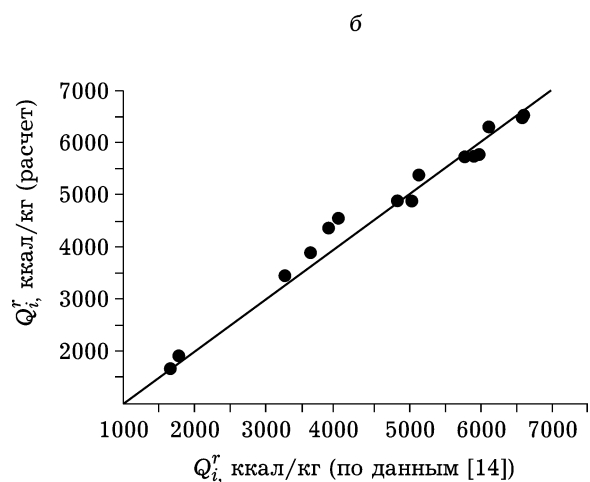
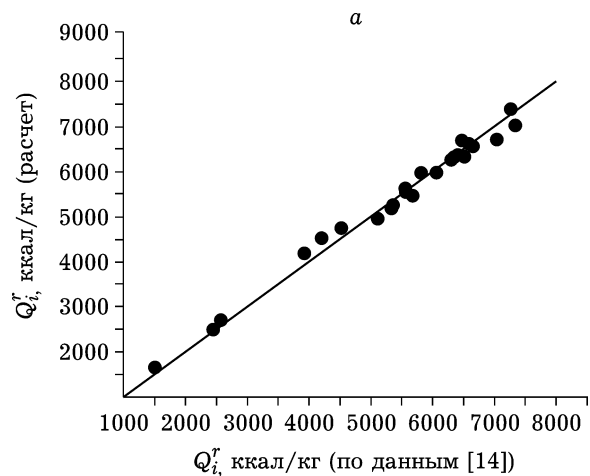


Рис. 6. Соотношение рассчитанных и приведенных в [14] величин Q_i^r для твердых топлив с содержанием серы до 2% (а) и $2.1-8.4\%$ (б).

квадратичное отклонение составило 3,9 %, максимальное отклонение расчетных значений от литературных данных не превысило 10 %.

Полученные формулы для определения содержания углерода, водорода и кислорода также могут быть использованы для оценки низшей теплоты сгорания твердых топлив с содержанием серы более 2 %. Однако в этом случае возможно более сильное отклонение от литературных данных за счет перераспределения содержания неучтенной серы по другим элементам, имеющим большие коэффициенты в формуле Д. И. Менделеева (углерод и водород). На рис. 6, б показано соотношение рассчитанных и приведенных в [14] величин Q_i^r для углей с содержанием серы 2,1–8,4 %. Среднеквадратичное отклонение составило 5,9 %, максимальное отклонение – 13,4 %.

Таким образом, на основе технического анализа твердых топлив, исходя из зависимости содержания углерода от выхода летучих веществ, можно оценить низшую теплотворную способность для твердых ископаемых топлив с содержанием серы не более 2 % и биомассы с точностью до 10 %. Применение полученных формул для определения основных компонентов горючей массы твердых топлив в случае содержания серы 2,1–8,4 % при последующем расчете низшей теплоты сгорания приводит в некоторых случаях к более значительному отклонению от литературных данных (максимальное отклонение 13,4 %).

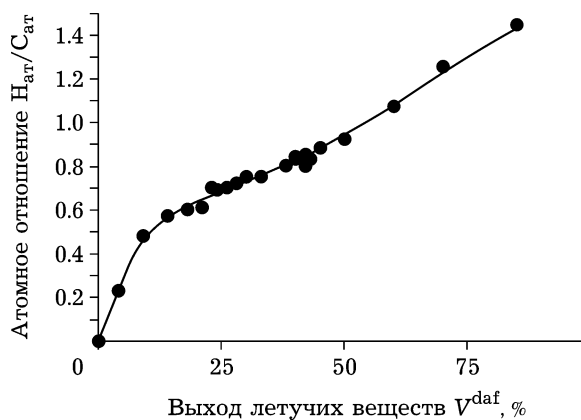


Рис. 7. Зависимость атомного отношения H_{at}/C_{at} в твердых топливах от выхода летучих веществ V^{daf} . Точки – значения, рассчитанные по данным [14]. Сплошная линия отражает тенденцию изменения H_{at}/C_{at} при увеличении количества летучих веществ в твердых топливах.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ Q_i^r ПО ЗАВИСИМОСТИ МЕЖДУ ВЫХОДОМ ЛЕТУЧИХ И СТРУКТУРНЫМИ ПАРАМЕТРАМИ H_{at}/C_{at} И O_{at}/C_{at}

Другой вариант оценки элементного состава твердых топлив и биомассы основан на том, что атомные соотношения H_{at}/C_{at} и O_{at}/C_{at} можно определить непосредственно через выход летучих веществ. Результаты исследования пиролиза различных соединений [8] показали, что при пиролизе алифатических соединений и соединений, содержащих изолированные ароматические кольца, кокс либо не образуется, либо образование его незначительно, в то время как при пиролизе ароматических соединений с большим содержанием конденсированных колец объемы коксового остатка значительны. В последнем случае в процессе пиролиза происходит отщепление боковых цепей, содержащих основное количество водорода и кислорода. Таким образом, при пиролизе разнородного по ароматичности углеводородного сырья следует ожидать нелинейные зависимости атомных отношений H_{at}/C_{at} и O_{at}/C_{at} от выхода летучих веществ V^{daf} . На рис. 7 и 8, показаны зависимости H_{at}/C_{at} от V^{daf} и O_{at}/C_{at} от V^{daf} соответственно, полученные по данным элементного анализа твердых топлив [14].

Атомные отношения H_{at}/C_{at} и O_{at}/C_{at} для различных твердых топлив в данной работе определены на основе зависимостей H_{at}/C_{at} и O_{at}/C_{at} от функции f_V (рис. 9, 10). Точками

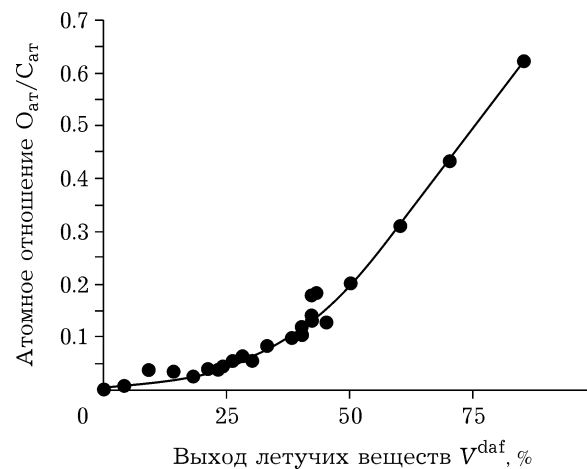


Рис. 8. Зависимость атомного отношения O_{at}/C_{at} в твердых топливах от выхода летучих веществ V^{daf} . Точки – значения, рассчитанные по данным [14]. Сплошная линия отражает тенденцию изменения O_{at}/C_{at} при увеличении количества летучих веществ в твердых топливах.

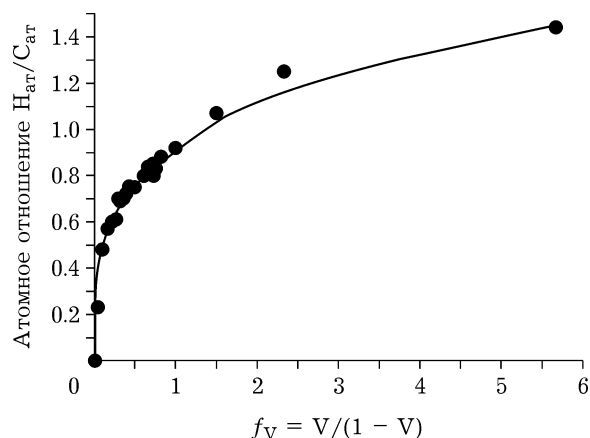


Рис. 9. Зависимость атомного отношения $H_{\text{ат}}/C_{\text{ат}}$ в твердых топливах от функции f_V . Линия – расчет по формуле (9), точки – литературные данные [14].

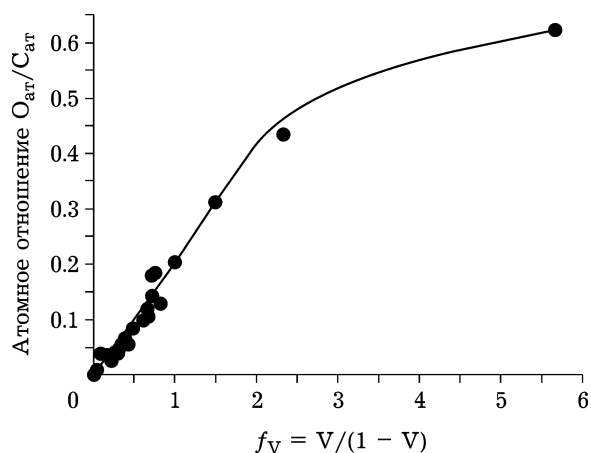


Рис. 10. Зависимость атомного отношения $O_{\text{ат}}/C_{\text{ат}}$ в твердых топливах от функции f_V . Линия – расчет по формуле (10), точки – литературные данные [14].

на рис. 9, 10 показаны значения атомных отношений, полученные на основе литературных данных по элементному анализу горючей массы твердых топлив и биомассы [14], линией – полученные по эмпирическим формулам:

$$H_{\text{ат}}/C_{\text{ат}} = 0.92 f_V^n \quad (9)$$

$$\text{где } n = (0.28 - 0.0036f_V)(f_V^2 + 0.0009)/f_V^2$$

$$O_{\text{ат}}/C_{\text{ат}} = 0.202 f_V^n \quad (10)$$

$$\text{где } n = 1.2 - 0.0971f_V$$

$$f_V = V/(1 - V), \quad V = V^{\text{daf}}/100, \quad V^{\text{daf}} = 85 \%$$

Значения коэффициентов соответствуют значениям при $f_V = 1$. Далее определяли степень n в зависимости от f_V и подбирали функции, которые наиболее точно отражают изменение степени в каждом случае.

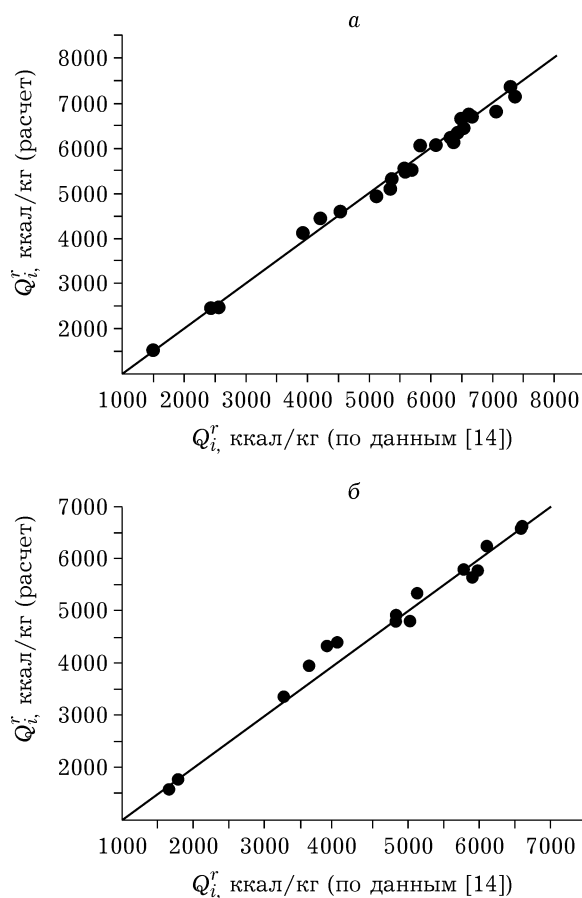


Рис. 11. Соотношение рассчитанных и литературных [14] значений Q_i^r для твердых топлив с содержанием серы до 2 % (а) и 2.1–8.4 % (б).

С применением формул (9) и (10) полученные атомные отношения $H_{\text{ат}}/C_{\text{ат}}$ и $O_{\text{ат}}/C_{\text{ат}}$ использованы для оценки элементного состава твердых топлив и биомассы по формулам (6)–(8). На основе рассчитанного элементного состава горючей массы с учетом зольности и содержания общей влаги по формуле (2) определена теплотворная способность твердых топлив и биомассы. Соотношение рассчитанных значений низшей теплоты сгорания Q_i^r твердых топлив, биомассы и литературных данных [14] показано на рис. 11, а. Среднеквадратичное отклонение составляет 2.9 %, максимальное отклонение не превышает 6 %. В случае применения этого метода оценки теплотворной способности твердых топлив с содержанием серы 2.1–8.4 % среднеквадратичное отклонение составило 5.2 %, максимальное отклонение – 12.3 %. Соотношение рассчитанных значений низшей теплоты сгора-

ния твердых топлив с содержанием серы 2.1–8.4 % и значений Q_i^f , приведенных в литературе [14], показано на рис. 11, б.

Таким образом, на основе атомных отношений $H_{ат}/C_{ат}$ и $O_{ат}/C_{ат}$, полученных с использованием данных по выходу летучих веществ, можно оценить низшую теплоту сгорания твердых топлив и биомассы с точностью до 6 %. В случае твердых топлив с содержанием серы 2.1–8.4 % максимальное отклонение составило 12.3 %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность определения элементного состава горючей массы ископаемых углей, биомассы и торфа на основе данных технического анализа с последующим определением низшей теплоты сгорания твердого топлива. Такой подход может быть полезен при отсутствии данных по элементному составу и низшей теплоте сгорания твердого топлива. Рассмотрено два варианта решения поставленной задачи.

В первом варианте показано, что содержание углерода как основного образующего структуру твердых топлив элемента может быть определено через выход летучих веществ. Определены эмпирические зависимости $H_{ат}/C_{ат}$ и $O_{ат}/C_{ат}$ от содержания углерода в твердом топливе, на основе которых рассчитана низшая теплота сгорания твердых топлив с содержанием серы не более 2 %. При этом отклонение от значений, приведенных в литературе, не превысило 10 %.

Во втором варианте рассмотрена возможность определения отношений $H_{ат}/C_{ат}$ и $O_{ат}/C_{ат}$ через выход летучих веществ. На основе полученных эмпирических зависимостей рассчитана низшая теплота сгорания твердых топлив с содержанием серы не более 2 %. При этом отклонение от значений, приведенных в литературе, не превысило 6 %.

Применение полученных эмпирических зависимостей для определения низшей теплоты сгорания твердых топлив с содержанием серы 2.1–8.4 % приводит в некоторых случаях к увеличению отклонения от литературных данных в пределах 12–14 %.

Работа выполнена при поддержке базового бюджетного финансирования V.47.1.4.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 ГОСТ Р 52917–2008 (ИСО 11722:1999, ИСО 5068-2:2007) Методы определения влаги в аналитической пробе. М: ФГУП Стандартиформ, 2008. 10 с.
- 2 ГОСТ 11022–95. (ИСО 1171–97). Топливо твердое минеральное. Методы определения зольности. М: ИПК Изд-во стандартов, 1995. 8 с.
- 3 ГОСТ 6382–2001 (ИСО 562–98, ИСО 5071-1–97) Топливо твердое минеральное. Методы определения выхода летучих веществ. М: ИПК Изд-во стандартов, 2001. 17 с.
- 4 ГОСТ 147–95 (ИСО 1928–76) Топливо твердое минеральное. Определение высшей теплоты сгорания и вычисление низшей теплоты сгорания. М: ИПК Изд-во стандартов, 1995. 49 с.
- 5 Менделеев Д. И. О теплоте горения углей и другого топлива. (1897). Соч. Т. XV. М: Изд-во АН СССР, 1949. С. 626–628.
- 6 Равич М. Б. Эффективность использования топлива. М.: Наука, 1977. 344 с.
- 7 Иванов И. А. Структурные параметры и принципы построения научной классификации твердых горючих ископаемых. Дис. ... канд. хим. наук. М: ФГУП Институт горючих ископаемых, 2004. 105 с.
- 8 Ван-Кревелен Д.В., Шуер Ж. Наука об угле. М: Гос. науч.-техн. изд-во лит-ры по горному делу, 1960. 303 с.
- 9 Лазаров Л., Ангелова Г. Структура и реакции углей. София: Изд-во Болгарской Академии наук, 1990. 232 с.
- 10 Школлер М. Б. Полукоксование каменных и бурых углей. Новокузнецк: Инженерная академия России. Кузбасский филиал, 2001. 232 с.
- 11 ГОСТ Р 54245–2010. Топливо твердое минеральное. Пересчет результатов анализа на различные состояния топлива. М: ФГУП “ИГИ”. 14 с.
- 12 Русьянова Н. Д. Углекислоты. М: Наука, 2000. 316 с.
- 13 Кузнецов Б. Н. Катализ химических превращений угля и биомассы. Новосибирск: Наука, 1990. 302 с.
- 14 Мамыкин П. С., Левченко Т. В., Стрелов К. Х. Печи и сушила огнеупорных заводов. Свердловск: Гос. науч.-техн. изд-во лит-ры по черной и цветной металлургии, 1968. 471 с.

