

УДК 662.6:536.63

DOI: 10.15372/KhUR20150205

## Зависимость теплоты сгорания углей от их химического состава

Н. И. ФЕДОРОВА<sup>1</sup>, Е. С. МИХАЙЛОВА<sup>1</sup>, З. Р. ИСМАГИЛОВ<sup>1,2</sup><sup>1</sup>Институт углехимии и химического материаловедения Сибирского отделения РАН, проспект Советский, 18, Кемерово 650000 (Россия)

E-mail: iccms@iccms.sbras.ru

<sup>2</sup>Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН, проспект Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090 (Россия)

E-mail: bic@catalysis.ru

### Аннотация

В калориметрической установке измерены значения высшей теплоты сгорания каменных углей. Анализ полученных данных показал, что теплота сгорания углей находится в прямой зависимости от содержания углерода. Увеличение содержания кислорода приводит к снижению теплотворной способности угольного сырья. Поверочный расчет теплоты сгорания углей по эмпирическим формулам Менделеева, Дюлонга, Вондрачека, Нивела и Гивена показал, что наименьшие отклонения расчетных значений  $Q^{\text{daf}}$  от опытных данных по теплоте сгорания можно получить при использовании формул Менделеева и Нивела.

**Ключевые слова:** каменные угли, элементный состав, теплота сгорания углей, калориметрия

### ВВЕДЕНИЕ

Применение углей в качестве топлива для производства тепла и электроэнергии лидирует по объемам потребления. Цель сжигания любого топлива – получение тепловой энергии, о количестве которой судят по теплоте сгорания, важнейшей их теплофизической характеристике.

Теплота сгорания твердых органических топлив определяет теоретически возможное количество тепла, выделяющегося в результате полного сгорания единицы массы топлива при взаимодействии его с кислородом воздуха. Газообразные и жидкые топлива представляют собой смеси преимущественно органических соединений; твердые горючие ископаемые (торф, горючие сланцы, угли) помимо органической массы включают балластные примеси – влагу, минеральные компоненты. Вследствие этого теплоту сгорания

твердых топлив подразделяют на “истинную”, относящуюся к органической массе и определяемую в расчете на сухое беззолевое состояние  $Q^{\text{daf}}$ , и теплоту сгорания рабочего топлива  $Q^r$ .

Теплоту сгорания твердого топлива можно определить двумя путями – экспериментальным и расчетным. Для определения теплоты сгорания углей применяется единый стандартный метод – сожжение навески топлива в калориметрической бомбе, помещенной в калориметр (ГОСТ 147–95, ИСО 1928–76). Второй путь – расчет по результатам технического и элементного анализа топлива. Известно, что в состав органической массы угля входят такие горючие элементы, как углерод, водород и часть серы. Связь теплоты сгорания с элементным составом топлива стала основанием для разработки большого количества формул для ее вычисления. В работах [1–5] опубликованы некоторые эмпирические

формулы для вычисления теплотворной способности углей по результатам элементного анализа, которые приведены ниже.

Формула Дюлонга (Д):

$$Q_{\text{Д}}^{\text{daf}} = 80.8C^{\text{daf}} + 345(H^{\text{daf}} - O^{\text{daf}}/8) \quad (1)$$

Формула Вондрачека (В):

$$Q_{\text{В}}^{\text{daf}} = (89.1 - 0.062C^{\text{daf}})C^{\text{daf}} + 270(H^{\text{daf}} - 0.1O^{\text{daf}} + 25S_t^{\text{d}}) \quad (2)$$

Формула Д. И. Менделеева (М):

$$Q_{\text{М}}^{\text{daf}} = 81C^{\text{daf}} + 300H^{\text{daf}} + 26(S_t^{\text{d}} - O^{\text{daf}}) \quad (3)$$

Формула Нивела (Н):

$$Q_{\text{Н}}^{\text{daf}} = 81.05C^{\text{daf}} + 316.4H^{\text{daf}} - 29.9O^{\text{daf}} + 23.9S_t^{\text{d}} - 3.5A^{\text{d}} \quad (4)$$

Формула Гивена (Г):

$$Q_{\text{Г}}^{\text{daf}} = 78.3C^{\text{daf}} + 339.1H^{\text{daf}} - 33.0O^{\text{daf}} + 22.1S_t^{\text{d}} + 152 \quad (5)$$

В формулах  $C^{\text{daf}}$ ,  $H^{\text{daf}}$  и  $O^{\text{daf}}$  – содержание углерода, водорода и кислорода соответственно, % на daf (на сухое беззольное состояние);  $S_t^{\text{d}}$  – содержание общей серы на сухое топливо, %;  $A^{\text{d}}$  – содержание золы на сухое топливо, %. Для перевода тепловых единиц из ккал/кг в МДж/кг используется коэффициент, равный  $4.187 \cdot 10^{-3}$ .

В настоящем сообщении приведены экспериментальные результаты определения теплотворной способности каменных углей и данные поверочных расчетов теплоты сгорания по эмпирическим формулам, учитыва-

ющим данные технического и элементного анализа.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использовались пластовые пробы угля технологической марки КС, отобранные с различных мест в забое шахты Ольжерасская (Кузбасс). Теплоту сгорания аналитических проб угля (крупностью менее 0.2 мм) определяли согласно ГОСТ 147-95 (ИСО 1928-76) на калориметре С2000 ИКА. Расчет высшей теплоты сгорания углей на сухое беззольное состояние ( $Q^{\text{daf}}$ ) проводили по формуле

$$Q^{\text{daf}} = Q^{\text{a}}/(1 - W^{\text{a}})(1 - A^{\text{d}})$$

где  $Q^{\text{a}}$  – высшая теплота сгорания аналитической пробы, %;  $W^{\text{a}}$  – влага аналитическая, %;  $A^{\text{d}}$  – зольность на сухое состояние топлива, %.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристика исследованных проб углей приведена в табл. 1. Видно, что угли различаются по зольности, выходу летучих веществ и элементному составу. Сернистость углей минимальна, максимальное содержание серы (0.7 %) зафиксировано в образце № 8.

Экспериментальные результаты определения теплотворной способности угольных образцов в калориметрической бомбе приведе-

ТАБЛИЦА 1

Характеристика исследованных углей

Номер образца	Технический анализ, %				Элементный состав, % на daf				Атомное отношение H/C
	$W^{\text{a}}$	$A^{\text{d}}$	$V^{\text{daf}}$	$S_t^{\text{общ}}$	$(CO_2)^{\text{d}}$	C	H	$(O + S + N)$	
1	1.0	45.2	15.3	0.1	2.0	85.5	4.5	10.0	0.63
2	0.5	28.3	15.5	0.1	2.7	88.0	4.6	7.9	0.63
3	0.6	9.5	16.5	0.1	3.1	90.0	4.7	5.3	0.63
4	0.8	9.5	16.8	0.1	3.2	89.3	4.7	5.8	0.63
5	0.7	18.8	17.2	0.1	2.7	89.7	4.7	6.0	0.63
6	0.4	16.3	17.5	0.3	9.9	86.4	4.6	9.0	0.64
7	0.6	18.2	18.3	0.3	5.1	87.5	4.7	7.9	0.64
8	0.5	4.2	18.8	0.7	3.5	89.9	4.8	6.0	0.65

Примечание.  $W^{\text{a}}$  – влага аналитическая,  $A^{\text{d}}$  – зольность,  $V^{\text{daf}}$  – выход летучих веществ,  $S_t^{\text{общ}}$  – общая сера,  $(CO_2)^{\text{d}}$  – массовая доля  $CO_2$  карбонатов в угле, daf – сухое беззольное состояние образца.

ТАБЛИЦА 2

Экспериментальные и расчетные показатели теплотворной способности исследованных углей, определенные с использованием различным формул, МДж/кг

Номер образца	$Q^{\text{daf}}$	$Q_{\Delta}^{\text{daf}}$	$Q_B^{\text{daf}}$	$Q_M^{\text{daf}}$	$Q_H^{\text{daf}}$	$Q_{\Gamma}^{\text{daf}}$
1	33.496	33.620	33.966	33.572	33.072	33.684
2	34.585	34.990	35.137	34.774	34.564	34.935
3	35.795	36.280	36.197	35.861	35.976	36.092
4	35.732	35.953	35.912	35.569	35.676	35.794
5	35.590	36.052	36.020	35.683	35.650	35.897
6	33.915	34.250	34.509	34.133	34.079	34.277
7	34.417	34.965	35.107	34.752	34.694	34.932
8	35.778	36.264	36.262	35.942	36.124	36.160
$\Delta$	1.08	1.35	0.35	0.18	0.88	

Примечание.  $\Delta$  – среднее относительное отклонение, %.

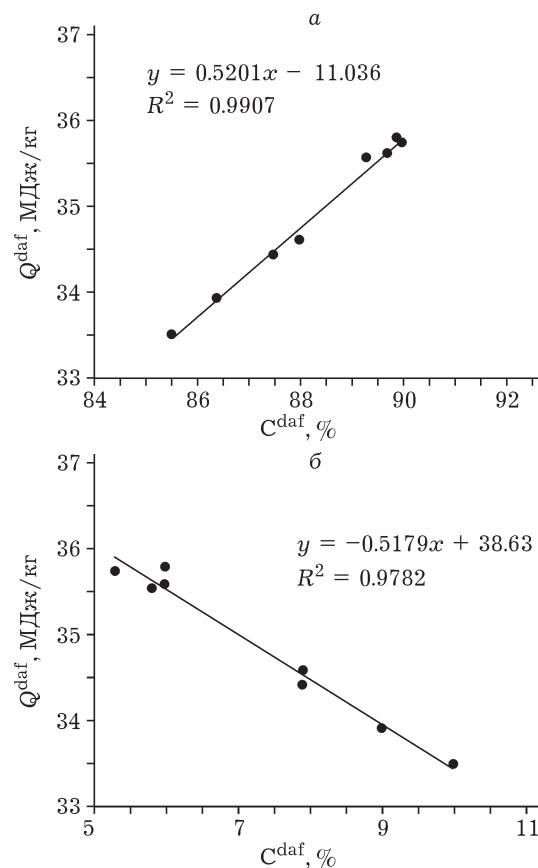


Рис. 1. Зависимость теплоты сгорания углей  $Q^{\text{daf}}$  от содержания углерода (а) и кислорода (б) в их органической массе.

ны в табл. 2. Анализ полученных данных показывает, что значения теплоты сгорания изменяются в достаточно широком интервале – от 33.496 до 35.795 МДж/кг. Установлено, что теплота сгорания статистически значимо кор-

релирует с содержанием углерода и находится в обратной зависимости с содержанием кислорода в их органической массе (рис. 1). Все это указывает на существенную зависимость  $Q^{\text{daf}}$  исследованных углей от их элементного состава.

Проверочный расчет теплоты сгорания исследованных углей проведен по формулам (1)–(5). Как показывают данные табл. 2, наименее точное описание опытных данных по теплоте сгорания характерно для формул (1), (2) и (5). Формулы (3) и (4) более точны. Их применение ко всему массиву данных характеризуется средним относительным отклонением  $\Delta$ , равным 0.35 и 0.18 % соответственно. Следовательно, эмпирические формулы Менделеева и Нивела можно использовать для расчета теплоты сгорания углей по данным элементного состава.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены определение теплоты сгорания углей и анализ применимости эмпирических формул для расчета теплоты сгорания по данным их элементного состава. Анализ полученных данных показал, что теплота сгорания углей находится в прямой зависимости от содержания углерода и водорода в их органической массе, увеличение содержания кислорода приводит к снижению величины  $Q^{\text{daf}}$ . Проверочный расчет теплоты сгорания углей по эмпирическим формулам показал, что наименьшие отклонения расчетных значений  $Q^{\text{daf}}$  от опытных дан-

ных по теплоте сгорания можно получить при использовании формул Менделеева и Нивела.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Аронов С. Г., Нестеренко Л. Л. Химия твердых горючих ископаемых. Харьков: Изд-во Харьков. гос. ун-та, 1960. 371 с.
- 2 Гофтман М. В. Прикладная химия твердого топлива. М.: Минчермет, 1963. 465 с.
- 3 Артемьев В. Б., Еремин И. В., Гагарин С. Г. Петрография углей и их эффективное использование. М.: Недра коммюникейшнс ЛТД, 2000. 334 с.
- 4 Гюльмалиев А. М., Шпирт М. Я. // ХТТ. 2008. № 5. С. 3.
- 5 Стрижакова Ю. А., Рыжов А. Н., Чуваева И. В., Смоленский Е. А., Лапидус А. Л. // ХТТ. 2011. № 5. С. 11.