

<https://doi.org/10.3176/oil.1996.1.06>

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОСВЯЗИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ СОДЕРЖАНИЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ МАССЫ И ТЕПЛОТЫ СГОРАНИЯ ДЛЯ КАРБОНАТСОДЕРЖАЩИХ ТОПЛИВ

SOME FEATURES CHARACTERIZING THE RELATIONSHIP BETWEEN THE CONTENT OF ORGANIC MATTER AND HEAT OF COMBUSTION OF CARBONATE-CONTAINING ROCKS

К.-А.А. ИОРУДАС

K.-A.A. YORUDAS

Энергетический институт
им. Г. М. Кржижановского (ЭНИН)
Москва, Россия

Krzhizhanovsky Power
Engineering Institute (ENIN)
Moscow, Russia

The equation expressing the functional relationship between the content of organic matter and heat of combustion of carbonate-containing fuels has been elaborated.

Все карбонатсодержащие топлива, в том числе и горючие сланцы, используются как технологическое сырье для получения сырьевых жидких продуктов и горючих газов, так и в качестве топлив, сжигаемых в топках котлов с выработкой пара заданных энергетических параметров. При технологическом использовании качество сланца в основном оценивается по содержанию в нем органического вещества, а при энергетическом - по удельной теплоте сгорания.

Между этими показателями существует четкая однозначная связь. Большинство исследователей определяют ее экспериментально и представляют в виде графиков или эмпирических формул. При этом они используют в расчетах рекомендуемые в [1] зависимости, что приводит к той или иной погрешности, в результате чего расчеты приходится повторять по несколько раз, т. е. выполнять методом последовательных приближений.

По нашему мнению, формулу, характеризующую связь между содержанием органического вещества и теплотой сгорания, легко можно вывести аналитически, и она будет лишена недостатков, присущих экспериментально получаемым зависимостям, в частности приведенным в [1, 2].

Для решения поставленной задачи уточним физический смысл и сущность рассматриваемых показателей. На практике сланцеперера-

ботчики пользуются показателем условной органической массы [1], который определяют по формуле

$$OM = 100 - (CO_2)_{M^d} - A^d, \quad (1)$$

где $(CO_2)_{M^d}$ - содержание углекислоты карбонатов;
 A^d - зольность.

Энергетики используют показатель удельной теплоты сгорания, который указывает количество тепла, выделяемого единицей массы (объема) топлива при сжигании в топке котла. Удельная теплота сгорания Q_s (высшая) определяется калориметрическим способом, то есть прямым измерением тепла, полученного при сжигании проб топлива в калориметрической бомбе с поправками на тепло, выделенное за счет кислотообразования при горении топлива в бомбе и растворения этих кислот в воде [3]. Для всех видов топлива с теплотой сгорания более 5,44 МДж/кг (1300 ккал/кг) величина Q_s определяется по формуле

$$Q_s = Q_6 - (\beta S_6 - \alpha Q_6), \quad (2)$$

где Q_6 - удельная теплота сгорания, измеренная при сжигании в бомбе испытуемой аналитической пробы топлива;

β - коэффициент, учитывающий теплоту образования серной кислоты из диоксида серы и растворения этой кислоты в воде, численно равный 94 МДж (22,5 ккал) на 1,0 % (на 0,01 кг) серы, перешедший из сжигаемого в калориметрической бомбе топлива в серную кислоту;

S_6 - масса серы, перешедшая из сжигаемого в калориметрической бомбе топлива в серную кислоту;

α - коэффициент, учитывающий теплоту образования и растворения в воде азотной кислоты, численно равный 0,001 при испытании тощих углей и антрацитов и 0,0015 при испытании других углей, горючих сланцев и торфа.

При сжигании в калориметрической бомбе сланца и других карбонатсодержащих топлив содержащиеся в их минеральной массе карбонаты разлагаются практически полностью тогда, когда теплота сгорания топлива превышает 5,44 МДж/кг (1300 ккал/кг). Для топлив с теплотой сгорания менее 5,44 МДж/кг (1300 ккал/кг) горение пробы в бомбе протекает при относительно низкой температуре и карбонаты разлагаются не полностью, поэтому формула (2) принимает вид

$$Q_s = Q_6 - [\beta S_6 + \alpha Q_6 + \varepsilon(CO_2)_6], \quad (3)$$

где ε - коэффициент, учитывающий теплоту разложения карбонатов, численно равный 40 кДж (9,6 ккал) на 1 % (на 0,01 кг) углекислоты карбонатов;

$(CO_2)_6$ - содержание неразложившейся углекислоты карбонатов в твердом остатке, полученном после сжигания

навески карбонатсодержащего топлива (сланца) в бомбе [3].

Низшая теплота сгорания Q_i определяется вычитанием из высшей теплоты сгорания Q_s теплоты парообразования [2]:

$$Q_i = Q_s - \gamma(9H + W), \quad (4)$$

где γ - коэффициент, учитывающий тепло парообразования и охлаждения воды, выделяющейся при сгорании топлива в калориметрической бомбе, численно равный 25 кДж (6 ккал) на 1 % (на 0,01 кг выделившейся воды).

Из приведенных в [1] данных следует, что теплота сгорания горючих сланцев в основном зависит от содержания в них органического вещества. При одинаковом химическом составе органического вещества эта зависимость носит линейный характер. В упомянутом справочнике [1] на рис. 1.3 зависимость между удельной теплотой сгорания и содержанием органического вещества в горючих сланцах представлена в виде прямой, пересекающей ось абсцисс и ординат в нулевой точке. Такая форма зависимости означает, что при отсутствии органического вещества в сланце (ОМ = 0) удельная теплота сгорания также равна нулю ($Q_6^d = 0$), что, вообще говоря, некорректно.

В нормативном методе теплового расчета котельных агрегатов [2] утверждается, что удельная теплотворная способность топлива определяется его элементным составом.

Для проверки соответствия заданного элементного состава горючей массы топлива его расчетной теплоте сгорания рекомендуется пользоваться формулой Менделеева, относя ее к сухой беззольной массе топлива:

$$Q_i^{daf} = 4,19[81C^{daf} + 246H^{daf} - 26(O^{daf} - S^{daf})]. \quad (5)$$

При этом нормативный метод оговаривает, что полученная по формуле Менделеева величина не должна отличаться от теплоты сгорания Q_i^{daf} , определенной калориметрическим методом, более чем на 630 кДж/кг (150 ккал/кг) в ту или иную сторону для топлив с $A^r \leq 25$ %, а для топлив с $A^r > 25$ % эта разность не должна превышать ± 840 кДж/кг (± 200 ккал/кг).

Рекомендуемый нормативным методом [2] способ проверки соответствия теплоты сгорания заданным элементным составам топлив неточен, так как в нем не учтены имеющие место в зольной массе топлива процессы, связанные с теплопоглощением (тепловыделением). Этот способ не применяют для карбонатных топлив с $(CO_2)_M \geq 2$ %. Чтобы избежать погрешности, связанной с декарбонизацией в минеральной массе, необходимо при проверке соответствия теплоты сгорания топлива заданному элементному составу использовать не состав его сухой массы, а элементный состав сухой или рабочей массы топлива и вычисления проводить по формулам Менделеева с учетом процессов декарбонизации:

$$Q_i^d = 4,19[81C^d + 246H^d - 26(O^d - S^d) - 9,7(CO_2)_M^d]; \quad (6)$$

$$Q_i^r = 4,19[81C^r + 246H^r - 26(O^r - S^r) - 6W^r - 9,7(CO_2)_M^r],$$

которые приемлемы для карбонатсодержащих топлив, в том числе и для горючих сланцев.

Анализ формулы (6) также показывает, что приведенный на рис. 3.1 в «Справочнике сланцепереработчика» [1] график выполнен некорректно. Как было показано выше, при анализе проб сланца в бомбе, содержащиеся в его минеральной массе карбонаты разлагаются полностью [3], а на их разложение расходуется тепло, выделяемое в результате горения органической массы топлива. Это означает, что $Q_6^d = 0$ не при отсутствии органической массы в пробе, а при содержании в ней такого количества органической массы, которое при сгорании способно выделить тепло, необходимое для компенсации тепловых потерь на разложение карбонатов в минеральной массе.

Из формулы (6) следует, что для сухой массы сланца низшая теплотворная способность $Q_i^d = 0$ при условии, когда:

$$81C^d + 246H^d - 26(O^d - S^d) = 9,7(CO_2)_M^d, \quad (7)$$

а для рабочей массы сланца низшая теплотворная способность $Q_i^r = 0$ при условии, когда:

$$81C^r + 246H^r - 26(O^r - S^r) = 6W^r + 9,7(CO_2)_M^r. \quad (8)$$

Аналогичным способом можно определить и содержание условного органического вещества ОМ в сланце, при котором его теплота сгорания приобретает нулевое значение. Зная удельную теплоту сгорания горючей массы сланца Q_6^{OM} и содержание углекислоты карбонатов в нем, запишем аналитическую зависимость:

$$Q_6^d = Q_6^{OM} OM/100 - \varepsilon(CO_2)_M - \gamma W, \quad (9)$$

где Q_6^{OM} - удельная теплота сгорания органической массы сланца.

По данным [1], $Q_6^{OM} = 37,26$ МДж/кг (8843 ккал/кг) для сланца-кукерсита, 29,31 МДж/кг (6995 ккал/кг) для кашпирского и 30,94 МДж/кг (7384 ккал/кг) для болтышского сланца. Кроме того, для сланца-кукерсита в отдельных случаях необходимо учитывать взаимосвязь между массовой долей органического и горючего вещества, как это предложено в [4].

Из уравнения (9) очевидно, что Q_6^d приобретает нулевое значение при содержании органического вещества в сланце:

$$OM = [\varepsilon(CO_2)_M - \gamma W]100/Q_6^{OM}.$$

Для сланца-кукерсита Q_6^d приобретает нулевое значение при $OM = 2,04$ %, а Q_6 - при содержании органического вещества $OM = 2,6$ %.

Аналогичным образом можно рассчитать величину Q_6^d при отсутствии в сланце органического вещества ($OM = 0$):

$$-Q_6^d = \varepsilon(CO_2)_M + \gamma W,$$

и для сланца-кукерсита при отсутствии в нем органического вещества:

$$Q_6^d = -760 \text{ кДж/кг } (-181,38 \text{ ккал/кг}),$$

$$Q_6 = -960 \text{ кДж/кг } (-229,12 \text{ ккал/кг}).$$

На эту величину необходимо внести поправку в график зависимости между удельной теплотой сгорания и содержанием органического вещества в горючих сланцах, приведенном на рис. 1.3 в справочнике [1]. Для удобства пользования упомянутой литературой хорошо было бы дать аналитическую запись прямой на графике в виде формулы общего вида:

$$Q_6 = Q_6^{OM} (OM/100) - \varepsilon(CO_2)_M - \gamma W,$$

которая может быть применена как для сухой, так и для рабочей массы сланца.

Предложенные поправки значительно облегчат и уточнят расчеты, необходимые при создании технологического и энергетического оборудования, работающего на горючих сланцах и других карбонатных топливах.

В заключение автор благодарит к.т.н. Г. П. Стельмаха за ценные указания, данные при напечатании (подготовке) этой статьи.

SOME FEATURES CHARACTERIZING THE RELATIONSHIP BETWEEN THE CONTENT OF ORGANIC MATTER AND HEAT OF COMBUSTION OF CARBONATE-CONTAINING ROCKS

K.-A.A. YORUDAS

The quality of carbonate-containing fuels (including oil shales) is characterized by their content of organic matter (OM) on being subjected to processing and by the heat of combustion (Q) when burnt in boiler furnaces. Some authors have established functional relationships between these indices but the application of these calculations for practical needs may lead to considerable errors.

In this study an attempt is made to find possibilities to minimize the errors inevitable at solving the empirical relationship $Q = f(OM)$. The following equation to express this relationship is proposed:

$$Q_{bomb} = Q_{bomb}^{OM} (OM/100) - \varepsilon (CO_2)_M - \gamma W$$

The correlation curves obtained at plotting the values of Q and M for kukersite and Volga Basin shales and presented in [1] need correcting according to the equation given above. As a result, more exact initial data for designing units for retorting and burning oil shales or other carbonate-containing fuels are obtained.

ЛИТЕРАТУРА

1. Справочник сланцепереработчика: Справ. изд. / ред. М. Г. Рудин и Н. Д. Серебрянников. - Л., Химия, 1988.
2. Тепловой расчет котельных агрегатов (нормативный метод). Т. 1. - Л., 1973.
3. Угли бурые, каменные, антрацит, горючие сланцы, торф и брикеты. Метод определения удельной теплоты сгорания ГОСТ 147-74 / Государственный комитет стандартов Совета министров СССР. - М.
4. Казаков Е. И., Смирнов А. С. Взаимосвязь между массовой долей органического и горючего вещества в горючем сланце-кукерсите // Горючие сланцы / ЭстНИИИТИ. 1979. № 4. С. 5-7.

Представил В. М. Ефимов

Поступила в редакцию 30.06.1995

Presented by V. Yefimov

Received June 30, 1995