



Harjutus 5.

Элементарный состав твердого, газообразного и жидкого топлива

Топливо в том виде, в каком оно поступает для сжигания в топки котлов или в двигатели внутреннего сгорания, называется *рабочим*.

В общем случае в состав рабочего (твердого или жидкого) топлива входят углерод С, водород Н, кислород О, азот N и летучая сера S, а также негорючие минеральные примеси — зола A и влага W.

Углерод содержится в значительном количестве в топливе всех видов: древесине и торфе 50 — 58%, в бурых и каменных углях 65-80%, в тощих углях и антрацитах 90-95%, в сланцах 61 — 73% в мазуте 84—87% (цифры даны в процентах на горючую массу топлива). Чем больше углерода в топливе, тем больше топливо выделяет тепла при сгорании.

Водород является второй важнейшей частью каждого топлива. В топливе водород частично находится в связанном с кислородом виде, составляя внутреннюю влагу топлива, вследствие чего понижается тепловая ценность топлива. Водород играет большую роль в образовании летучих веществ, выделяющихся при нагревании топлива без доступа воздуха. В состав летучих водород входит в чистом виде и в виде углеводородных и других органических соединений.

Содержание водорода в процентах от горючей массы топлива составляет: в дровах и торфе до 6, бурых каменных углях 3,8 — 5,8, горючих сланцах до 9,5, в антраците 2 и в мазуте 10,6 — 11,1.

Кислород содержащийся в твердом топливе, является балластом. Не будучи теплообразующим элементом и связывая водород топлива, кислород снижает теплоту его сгорания. Содержание кислорода в органической массе топлива с его возрастом снижается с 41% для древесины до 2,2% для антрацита.

Азот также является балластной инертной составляющей твердого топлива, снижающей процентное содержание в нем горючих элементов. При сгорании топлива азот в продуктах сгорания содержится как в свободном виде, так и в виде окислов азота NO_x . Окислы азота относятся к вредным составляющим продуктов сгорания, количество которых должно быть лимитировано.

Сера содержится в твердом топливе в виде органических соединений S_0 и колчедана S_K , объединяемых в летучую серу S_L . Кроме того, сера входит в состав топлива в виде сернистых солей — сульфатов (например, гипса CaSO_2), не способных гореть. Сульфатную серу S_a принято относить к золе топлива.

Для *рабочей массы топлива* должно выполняться равенство:

$$C^p + H^p + O^p + N^p + S^p + A^p + W^p = 100 \%, \quad (1.1)$$

где C^p , H^p , O^p и т. д. — элементный состав рабочего топлива, % общей массы топлива.

Влага, содержащаяся в топливе совместно с золой, называется *балластом топлива*.

В естественных видах ископаемого твердого топлива встречается сера трех разновидностей:

- 1) органическая S^o , связанная с другими элементами топлива C, H, N и O в виде сложных органических соединений;
 - 2) колчеданная S^k в виде пирита, колчедана FeS_2 ;
 - 3) сульфатная $S^{сульф}$ в виде солей серной кислоты (гипс, $FeSO_4$ и др.). Сульфаты представляют собой высокие окислы серы, поэтому находящаяся в них сера гореть не может.
- Присутствующие в топливе органическая и колчеданная серы сгорают, образуя токсичный сернистый ангидрид SO_2 и (в небольших количествах) еще более токсичный серный ангидрид SO_3 . Выброс их с продуктами сгорания вызывает загрязнение воздушного бассейна.

Органическая и колчеданная сера образуют вместе летучую горючую серу $S_{л}$. Общее содержание серы в топливе:

$$S_{общ} = S^o + S^k + S^{сульф} = S_{л} + S^{сульф}.$$

В горючую часть топлива входит только летучая сера, остальная сера в горении участия не принимает и может быть отнесена к балласту топлива.

Для правильного представления тепловых свойств топлива *вводится понятие горючей массы*, для которой

$$C^r + H^r + O^r + N^r + S^r_{л} = 100 \%,$$

где индекс *вверху* показывает, что процентный состав отдельных элементов отнесен к горючей массе.

Для топлива, содержащего большое количество *влаги* (бурый уголь, торф, дрова, некоторые растительные отходы), в некоторых случаях удобно использовать понятие *сухой массы*, т. е. характеризовать состав абсолютно сухого топлива суммой элементов C^c , H^c , O^c , N^c , S^c и A^c . При этом

$$C^c + H^c + O^c + N^c + S^c + A^c = 100 \%,$$

где индекс *показывает*, что процентный состав отдельных элементов отнесен к сухой массе.

Таблица 1.1. Формулы для пересчета состава топлива с одной массы на другую

Заданная масса топлива	Искомая масса топлива, %		
	рабочая	сухая	горючая
Рабочая	1	$\frac{100}{100 - W^p}$	$\frac{100}{100 - (W^p + A^p)}$
Сухая	$\frac{100 - W^p}{100}$	1	$\frac{100}{100 - A^c}$
Горючая	$\frac{100 - (W^p + A^p)}{100}$	$\frac{100 - A^c}{100}$	1

Зольность топлива. Золой называют твердый негорючий остаток, остающийся после сжигания топлива в атмосфере воздуха. Зола может быть в виде сыпучей массы с плотностью в среднем 600 кг/м^3 и в виде сплавленных пластин и кусков, называемых шлаками, с плотностью до 800 кг/м^3 .

Влажность твердого топлива W^p доходит до 50 % и более и определяет экономическую целесообразность использования данного горючего материала и возможность его сжигания. Влага снижает температуру в топке и увеличивает объем дымовых газов. Увеличенный объем дымовых газов требует дополнительной энергии на их удаление.

Очевидно, что *влага* является балластной примесью, так как уменьшает тепловую ценность исходного топлива. Кроме того, часть теплоты, выделяемой топливом при его сгорании, расходуется на испарение влаги.

Таблица 1.2. Примерный состав и теплотехнические характеристики горючей массы основных видов твердого топлива

Топливо	Состав горючей массы, %					Выход летучих веществ, V^r , %	Низшая теплота сгорания, МДж/кг
	C^r	S^r	H^r	O^r	N^r		
Дрова	51	—	6,1	42,2	0,6	85	19
Торф	58	0,3	6	33,6	2,5	70	8,12
Горючий сланец	60-75	4-13	7-10	12-17	0,3-1,2	80—90	7,66
Бурый уголь	64-78	0,3-6	3,8-6,3	15,26	0,6-1,6	40—60	27
Каменный уголь	75—90	0,5—6	4—6	2—13	1—2,7	9—50	33
Полуантрацит	90—94	0,5—3	3—4	2—5	1	6—9	34
Антрацит	93—94	2—3	2	1—2	1	3—4	33

Жидкое топливо. Практически все виды жидкого топлива получают путем переработки нефти (бензин, керосин, дизельное топливо и мазут). *Мазут* представляет собой сложную смесь жидких углеводородов, в состав которых входят в основном углерод ($C^p = 84 \div 86 \%$) и водород ($H^p = 10 \div 12 \%$); $O^p + N^p = 1 \div 2 \%$, содержание воды и зольность не превышают 0,2—1,5%.

Мазуты, полученные из нефти ряда месторождений, могут содержать много серы (до 4,5—5%), что резко усложняет защиту окружающей среды при их сжигании.

Характеристики основных видов жидкого топлива приведены в табл. 1.3. Из указанных выше видов жидкого топлива в промышленных и котельных печах сжигаются только топочные мазуты, которые классифицируются по степени их вязкости: М20, М40, М60, М80, М100 и М120 (цифры в указанных марках мазута означают условную вязкость в градусах Энглера).

Газообразное топливо. Газообразное топливо по сравнению с другими видами топлива имеет ряд существенных преимуществ: сгорает при небольшом избытке воздуха, образуя продукты полного горения без дыма и копоти; не дает твердых остатков; удобно для транспортировки по газопроводам на большие расстояния и позволяет простейшими средствами осуществлять сжигание в установках самых различных конструкций и мощностей. Газообразное топливо делится на *естественное* и *искусственное*. Естественное топливо в свою очередь делится на *природное* и *нефтепромысловое*.

Таблица 1.3. Характеристики некоторых видов жидкого топлива, получаемого из нефти

Топливо	Состав горючей массы, %				Зольность сухого топлива A^c , %	Влага рабочего топлива W^p , %	Низшая теплота сгорания рабочего топлива, МДж/кг
	углерод C^r	водород H^r	сера S^r	кислород и азот $O^r + N^r$			
Бензин	85	14,9	0,05	0,05	0	0	43,8
Керосин	86	13,7	0,2	0,1	0	0	43
Дизельное	86,3	13,3	0,3	0,1	Следы	Следы	42,4
Солярное	86,5	12,8	0,3	0,4	0,02	Следы	42
Моторное	86,5	12,6	0,4	0,5	0,05	1,5	41,5
Мазут:							
малосернистый	86,5	12,5	0,5	0,5	0,1	1	41,3
сернистый	85	11,8	2,5	0,7	0,15	1	40,2
многосернистый	84	11,5	3,5	0,5	0,1	1	40

http://www.eti.su/articles/spravochnik/spravochnik_1711.html

Если из 100 вес. ч. топлива выкинуть проценты, выражающие влажность, то оставшееся количество весовых частей каждого элемента будет относиться уже не к 100, а к $100-W^p$. Если хотят произвести пересчет опять в отношении к 100, то, очевидно, проценты состава каждого элемента надо сначала отнести к единице, разделив на $100 - W^p$, и затем умножить на 100. Формула пересчета примет вид:

$$C^c = C^p * 100 / (100 - W^p); H^c = H^p * 100 / (100 - W^p) \text{ (3) и т. д.}$$

Зольность топлива принято считать на безводное топливо, т. е. на сухую массу, иначе могут получиться ошибочные представления о его засоренности.

Пример 1. От двух торфяных болот были отобраны пробы торфа, химической лабораторией произведен анализ, в результате которого выяснился приводимый ниже рабочий состав топлива (в %). <http://kotel-kvr.su/fuel-composition.html>

Наименование элемента	Первая проба	Вторая проба
C^p	26,9	37,4
H^p	2,6	3,9
O^p	18,0	19,9
N^p	1,2	2,0
$S^p_{\text{л}}$	0,2	0,2
A^p	6,1	6,0
W^p	45,0	30,0
Итого ...	100	100

Определить, в какой пробе торф более зольный. Разная степень влажности каждой из отобранных проб дает сбивчивые указания на зольность; эта характеристика выясняется вполне отчетливо при пересчете на сухой состав: для первой пробы

$$A^c = A^p * 100 / (100 - W^p) = 6,1 * 100 / (100 - 45) = 11,1\%$$

для второй пробы

$$A^c = A^p * 100 / (100 - W^p) = 6,6 * 100 / (100 - 30) = 9,4\%$$

Влага и зола, являясь примесями балластными и внешними, в количественном отношении сильно колеблются даже для одного и того же рода топлива. Примесь влаги зависит от рода топлива и методов его добычи, транспортирования, хранения на складе и пр.

Пример 2. Состав горючей массы подмосковного угля следующий (в %)

$$C^r = 67,0; H^r = 5,0; N^r = 1,3; O^r = 20,8; S^r = 5,9 \quad 100,0$$

Определить состав топлива при влажности $W^p = 33\%$ и зольности на сухое вещество $A^c = 31\%$.

TalTach Virumaa

В первую очередь надо пересчитать зольность сухого вещества на рабочее топливо

$$A_p = A_c \cdot 100 - W^p / 100 = 31 \cdot 100 - 33 / 100 = 20,8$$

Затем подсчитывают внешний балласт топлива.

$B = A^p + W^p = 20,8 + 3,3 = 53,8\%$, после чего можно подсчитать состав рабочего топлива, пользуясь формулами

$$C^p = C^r \cdot 100(A^p + W^p) / 100 = 67,0 \cdot 100 - 53,8 / 100 = 67,0 \cdot 0,462 = 31,0\%$$

Аналогично находят:

$$H^p = 5,0 \cdot 0,462 = 2,3;$$

$$O^p = 20,8 \cdot 0,462 = 9,6;$$

$$N^p = 1,3 \cdot 0,462 = 0,6;$$

$$S_{л}^p = 5,9 \cdot 0,462 = 2,7;$$

$$A^p + W^p = 53,8,$$

Составляющие рабочего состава топлива в сумме равны 100%.

Теплотворная способность жидких топлив

Вещество		Метиловый спирт	Этиловый спирт	Ацетон	Керосин	Мазут, нефть	Бензин
Q	МДж/кг	23.85	29.85	30.98	41.87	43.96	46.89
	ккал/кг	5700	7130	7400	10000	10500	11200

Теплотворная способность твердых топлив

Вещество		Дерево свежее	Дерево сухое	Бурый уголь	Торф сухой	Антрацит, кокс	Парафин
Q	МДж/кг	6.28	14.65	16.75	27.63	31.40	46.05
	ккал/кг	1500	3500	4000	6600	7500	11000

Формула Менделеева

Sergey Chekryzhov, EVM0152 “Kütuste keemia ja tehnoloogia II”. Harjutus 5.

Если теплотворная способность топлива неизвестна, то ее можно рассчитать с помощью эмпирической формулы, предложенной Д.И. Менделеевым. Для этого необходимо знать элементарный состав топлива (эквивалентную формулу топлива), то есть процентное содержание в нем следующих элементов:

- кислорода (O); - водорода (H); - углерода (C);- серы (S);- золы (A);- воды (W).

В продуктах сгорания топлив всегда содержатся пары воды, образующиеся как из-за наличия влаги в топливе, так и при сгорании водорода. Отработанные продукты сгорания покидают промышленную установку при температуре выше температуры точки росы. Поэтому тепло, которое выделяется при конденсации водяных паров, не может быть полезно использовано и не должно учитываться при тепловых расчетах.

Для расчета обычно применяется низшая теплотворная способность Q_n топлива, которая учитывает тепловые потери с парами воды. Для твердых и жидких топлив величина Q_n (МДж/кг) приближенно определяется по формуле Менделеева:

$$Q_n = 0.339[C] + 1.025[H] + 0.1085[S] - 0.1085[O] - 0.025[W],$$

где в скобках указано процентное (масс. %) содержание соответствующих элементов в составе топлива.

В этой формуле учитывается теплота экзотермических реакций горения углерода, водорода и серы (со знаком «плюс»). Кислород, входящий в состав топлива, частично замещает кислород воздуха, поэтому соответствующий член в формуле (5.1) берется со знаком «минус». При испарении влаги теплота расходуется, поэтому соответствующий член, содержащий W, берется также со знаком «минус».

Сравнение расчетных и опытных данных по теплотворной способности разных топлив (дерево, торф, уголь, нефть) показало, что расчет по формуле Менделеева дает погрешность, не превышающую 10%.

Низшая теплотворная способность Q_n (МДж/м³) сухих горючих газов с достаточной точностью может быть рассчитана как сумма произведений теплотворной способности отдельных компонентов и их процентного содержания в 1 м³ газообразного топлива.

$$Q_n = 0.108[H_2] + 0.126[CO] + 0.358[CH_4] + 0.5[C_2H_2] + 0.234[H_2S] \dots,$$

где в скобках указано процентное (объем. %) содержание соответствующих газов в составе смеси.

В среднем теплотворная способность природного газа составляет примерно 53.6 МДж/м³. В искусственно получаемых горючих газах содержание метана CH₄ незначительно.
Sergey Chekryzhov, EVM0152 “Kütuste keemia ja tehnoloogia II”. Harjutus 5.

Основными горючими составляющими являются водород H_2 и оксид углерода CO . В коксовальном газе, например, содержание H_2 доходит до $(55 \div 60)\%$, а низшая теплотворная способность такого газа достигает 17.6 МДж/м^3 . В генераторном газе содержание $CO \sim 30\%$ и $H_2 \sim 15\%$, при этом низшая теплотворная способность генераторного газа $Q_H = (5.2 \div 6.5) \text{ МДж/м}^3$. В доменном газе содержание CO и H_2 меньше; величина $Q_H = (4.0 \div 4.2) \text{ МДж/м}^3$.

Рассмотрим примеры расчета теплотворной способности веществ по формуле Менделеева.

Пример 1.

Определим теплотворную способность угля, элементный состав которого приведен в.

Таблица

Элементный состав угля

Элемент	C	H	S	N	O	W	A
Содержание, масс. %	37.2	2.6	0.6	0.4	12	40	7.2

- Подставим приведенные в табл. 5.4 данные в формулу Менделеева (5.1) (азот N и зола A в эту формулу не входят, поскольку являются инертными веществами и не участвуют в реакции горения):

$$Q_H = 0.339 \cdot 37.2 + 1.025 \cdot 2.6 + 0.1085 \cdot 0.6 - 0.1085 \cdot 12 - 0.025 \cdot 40 = 13.04 \text{ МДж/кг.}$$

Пример 2.

Определим количество дров, необходимое для нагрева 50 литров воды от 10°C до 100°C , если на нагревание расходуется 5% теплоты, выделяемой при горении, а теплоемкость воды

$c = 1 \text{ ккал/(кг} \cdot \text{град)}$ или $4.1868 \text{ кДж/(кг} \cdot \text{град)}$. Элементный состав дров приведен в табл. 5.5:

Таблица 5.5

Элементный состав дров

Элемент	C	H	N	O	W
Содержание, масс. %	43	7	2	41	7

- Определим количество теплоты, необходимое для нагрева 50 кг воды:

TalTach Virumaa

$$Q_1 = c \cdot G \cdot \Delta T = 4.190 \cdot 50 \cdot (100 - 10) = 18.8 \text{ МДж}$$

- Найдем теплотворную способность дров по формуле Менделеева

$$Q_H = 0.339 \cdot 43 + 1.025 \cdot 7 - 0.1085 \cdot 41 - 0.025 \cdot 7 = 17.12 \text{ МДж/кг.}$$

- Определим количество теплоты, расходуемое на нагрев воды, при сгорании 1 кг дров (с учетом того, что на ее нагрев расходуется 5% теплоты ($\alpha=0.05$), выделяемой при горении):

$$Q_2 = \alpha \cdot Q_H = 0.05 \cdot 17.12 = 0.86 \text{ МДж/кг.}$$

- Определим количество дров, необходимое для нагрева 50 литров воды от 10°C до 100°C:

$$G_{\text{дров}} = \frac{Q_1}{Q_2} = \frac{18.84}{0.86} = 21.91 \text{ кг.}$$

Таким образом, для нагрева воды требуется около 22 кг дров.

<https://en.ppt-online.org/304929>

Домашние задачи

Задачи 1.

Определить низшую и высшую теплоту сгорания горючей массы, если низшая теплота сгорания рабочей массы Q_H^P [кДж/кг], а элементарный состав рабочей массы топлива, H^P (%), A^P (%), W^P (%).

Вариант	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Горючая масса	Малосернистый мазут									
Q_H^P	40000	42000	45000	35000	37500	40000	42000	44000	45000	50000
H^P	12,5	11,0	10,0	13,00	15,00	14,00	16,0	12,5	14,0	15,0
W^P	5,0	4,4	4,8	5,25	5,0	4,25	4,75	5,15	6,0	7,5
A^P	0,25	0,35	0,45	0,5	0,3	0,4	0,55	0,75	0,45	0,62

Задачи 2.

Определить низшую теплоту сгорания и тепловой эквивалент топлива, состав которого приведен в таблице в (%).

Sergey Chekryzhov, EVM0152 “Kütuste keemia ja tehnoloogia II”. Harjutus 5.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	
Вид топлива	Твердое					Жидкое					Газообразное					
Состав топлива	—————→					—————→					←————					Состав топлива
↓C ^p	75	65	55	69	70	78	84	79	81	87	94	95	96	97	98	CH ₄ ↓
H ^p	3,0	5,0	7,0	9,0	11,0	16	12	15	14	10	1,0	0,5	0,5	0,2	0,2	H ₂
O ^p	6,0	5,0	80	3,0	6,0	0,5	0,6	0,4	0,7	0,3	-	0,5	0,5	0,6	0,8	CO
N ^p	1,0	2,0	1,0	3,0	1,0	0,4	0,3	0,5	0,6	0,4	0,4	0,5	0,2	0,3	0,1	H ₂ S
S ^p	1,0	3,0	4,0	2,0	1,0	0,5	0,4	0,6	0,3	0,7	3,0	2,0	2,0	1,5	0,2	C ₂ H ₆
A ^p	7	12	10	8	7	0,1	0,1	0,1	-	-	1,2	1,0	0,1	0,2	0,1	C ₃ H ₈
W ^p	7	8	15	6	4	4,4	2,6	4,4	3,6	1,6	0,2	0,3	0,2	-	-	C ₂ H ₄
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,1	0,2	-	-	C ₃ H ₆
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,2	0,1	0,3	0,4	0,5	C ₅ H ₁₂