

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ

*Рекомендовано в качестве учебного пособия
Редакционно-издательским советом
Томского политехнического университета*

Составители
В.И. Николаева, К.В. Буваков, Р.Б. Табакаев

Издательство
Томского политехнического университета
2013

УДК 662.62(075.8)

ББК 31.352я73

М54

М54 **Методы исследования свойств твердых топлив:** учебное пособие / сост.: В.И. Николаева, К.В. Буваков, Р.Б. Табакаев; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. – 92 с.

В пособии изложены основы классических и современных методов исследования твердых топлив. Дана характеристика свойствам топлив и особенности их проявления в различных технологиях энергетического топливоиспользования. Приводятся методики определения элементного состава, теплотехнических и физических свойств энергетических топлив.

Предназначено для студентов и магистрантов, обучающихся по направлениям 141100 «Энергетическое машиностроение», 140100 «Теплоэнергетика и теплотехника».

УДК 662.62(075.8)

ББК 31.352я73

Рецензенты

Доктор технических наук,
профессор кафедры теплоэнергетики ОмГУПС,
В.М. Лебедев

Доктор технических наук,
профессор кафедры тепловых электрических станций ПИ СФУ,
С.А. Михайленко

© Составление. ФГБОУ ВПО НИ ТПУ, 2013

© Николаева В.И., Буваков К.В.,

Табакаев Р.Б., составление, 2013

© Оформление. Издательство Томского
политехнического университета, 2013

СОДЕРЖАНИЕ

Определения.....	4
Введение	6
1. Твердое энергетическое топливо. Общая характеристика.....	7
2. Составные части твердого топлива.....	13
3. Отбор топлива	14
3.1. Документация отбора проб.....	17
3.2. Обработка и разделка отобранных первичных проб.....	17
3.3. Контрольные вопросы.....	20
4. Влага в топливе и методы ее определения	21
4.1. Методы определения влаги в бурых, каменных углях, антраците и очаговых остатках	23
4.2. Методы определения влаги в торфе	29
4.3. Контрольные вопросы.....	29
5. Зольность в топливе. Методы ее определения.....	30
5.1. Методы определения зольности в бурых, каменных углях и антрацитах.....	32
5.2. Определение содержания горючих веществ в золе уноса, шлаке и провале	37
5.3. Контрольные вопросы.....	37
6. Выход летучих веществ и характеристика коксового остатка топлива.....	37
6.1. Метод определения выхода летучих веществ.....	39
6.2. Характеристика нелетучего остатка.....	43
6.3. Контрольные вопросы.....	44
7. Теплота сгорания топлива	44
7.1. Методика определения теплоты сгорания.....	46
7.2. Работа калориметра.....	50
7.3. Подготовка к испытанию	50
7.4. Контрольные вопросы.....	60
8. Элементный состав топлива.....	61
8.1. Метод ускоренного определения содержания углерода и водорода	64
8.2. Определение содержания азота.....	71
8.3. Определение содержания общей серы.....	75
8.4. Определение элементного состава топлива анализатором «VarioMicroCube»....	79
8.5. Контрольные вопросы.....	84
Заключение.....	85
Список литературы	86
Приложение 1. Определение энергетического эквивалента калориметра	88
Приложение 2. Обозначение показателей качества и формулы пересчета результатов анализа для различных состояний топлива.....	90

Определения

Аналитическая проба – представительная часть пробы, полученная в результате обработки объединенной или лабораторной пробы, измельченная до 0–0,2 мм, и предназначенная для проведения анализов.

Антрацит – уголь высшей степени углефикации, образующийся из каменного угля в результате метаморфизма.

Бурый уголь – уголь низшей степени углефикации, образующийся из торфа в результате диагенеза.

Генетическая классификация углей – разделение углей на виды в зависимости от характера исходной растительности и условий ее изменения при углеобразовании.

Гумит – гумолит, образовавшийся преимущественно за счет превращения лигнино-целлюлозных тканей растений.

Гумификация – фаза преобразования, в результате которой образуется торф.

Гумолит – уголь, образовавшийся из продуктов превращения отмерших высших растений.

Диагенез угля – часть углефикации, в которой под влиянием преимущественно биохимических воздействий торф превращается в бурый уголь.

Каменный уголь – уголь средней степени углефикации, образующийся из бурого угля в результате метаморфизма.

Лабораторная проба – представительная часть пробы, полученная в результате обработки объединенной пробы до крупности 0–3 мм, и предназначенная для лабораторных испытаний и подготовки аналитических проб.

Марка угля – условное обозначение разновидности угля, близкого по генетическим признакам и основным энергетическим и технологическим свойствам.

Метаморфизм угля – часть углефикации, в которой под влиянием повышенной температуры и давления горных пород бурый уголь превращается в каменный уголь и антрацит.

Объединенная проба – проба, состоящая из требуемого количества точечных проб, отобранных непосредственно от партии топлива и характеризующая его среднее качество.

Окисленный уголь – уголь, подвергшийся воздействию кислорода.

Партия – количество топлива, которое отгружено потребителю за определенный промежуток времени и среднее качество которого характеризуется одной объединенной пробой.

Первичная проба – точечная или объединенная проба угля, не подвергнутого измельчению или сокращению.

Промышленная классификация углей – разделение углей на марки и технологические группы по показателям, характеризующим их основные энергетические и технологические свойства.

Сапропелит – уголь, образовавшийся преимущественно из продуктов превращения отмерших низших растений.

Степень углефикации – характер и глубина диагенеза и метаморфизма угля.

Технологическая группа угля – группа угля, входящая в марку, ограниченная пределами основного технологического показателя, установленного нормативно-технической документацией.

Точечная проба – количество топлива, отобранное из одного места однократным движением устройства для отбора проб.

Углеобразование – последовательное превращение отмерших растений в уголь.

Углефикация – фаза преобразования в которой торф последовательно превращается в бурый, каменный уголь и антрацит.

Уголь – твердая, горючая горная порода, образовавшаяся от отмерших растений в результате их биохимических, физико-химических и физических изменений.

Введение

В настоящее время, складывающаяся топливно-энергетическая ситуация не оставляет сомнений в том, что тепловые электростанции (ТЭС) останутся основным источником тепло- и энергообеспечения и сохранят за собой ведущую роль в энергетике на далекую перспективу.

Решающая роль в производстве электрической и тепловой энергии остается за твердым топливом – каменным и бурым углями, отходами их переработки, а также антрацитом и полуантрацитом. Ряд действующих электростанций переходят с газообразного на сжигание твердого топлива, и его доля в топливном балансе страны продолжает увеличиваться за счет возрастающей добычи угля в Западной Сибири, богатейшие запасы которого во много раз превышают запасы других горючих ископаемых. Использование твердого топлива на ТЭС особенно быстро растет в последнее время при переходе к комплексному энерготехнологическому применению, при котором твердое топливо (уголь, горючий сланец, торф) служат одновременно и как источник энергии, и как источник ценного химического сырья, получаемого из его органической и минеральной части.

Поскольку перспективным энергетическим топливом на сегодняшний день остается уголь, то в данном пособии будут рассматриваться методы исследования, применяемые для твердых топлив.

Основной целью данного пособия является приобретение студентами знаний о свойствах твердых топлив и особенностях их проявления в различных технологиях энергетического топливоиспользования, изучение стандартов и формирование практических навыков по методикам определения элементного состава, теплотехнических и физических характеристик энергетических топлив.

Пособие составлено на базе, приведенных в списке литературы, профильных первоисточников и применяемых государственных стандартов.

Пособие предназначено для студентов при изучении дисциплин «Физико-химические свойства натуральных топлив»; «Котельные установки и парогенераторы», «Технология сжигания органических топлив», «Физика горения натурального топлива»; «Учебно-исследовательская работа студентов»; «Творческий проект» и при выполнении выпускных квалификационных работ Основных образовательных программ Томского политехнического университета по направлениям 141100 «Энергетическое машиностроение» и 140100 «Теплоэнергетика и теплотехника».

1. Твердое энергетическое топливо. Общая характеристика

Органическим топливом называют горючие природные вещества, способные активно вступать в реакцию с кислородом и обладающие значительным тепловыделением, и применяемые с целью получения при их сжигании тепловой энергии [1]. Топливо, используемое для получения тепловой энергии, называется энергетическим. К энергетическим видам топлива относятся такие, которые экономически целесообразно использовать для получения больших количеств теплоты.

Одним из видов органического топлива является твердое топливо. Учитывая мощности электростанций, запасы этого топлива должны быть значительными и относительно легко доступными для массового использования, при сгорании топливо должно выделять значительное количество тепла на единицу своей массы, не должно выделять газы, вредно действующие на здоровье людей, а также отрицательно влиять на материалы топок. В качестве энергетических твердых топлив для электростанций широко используются каменные и бурые угли, а также продукты их переработки, антрацит и полуантрацит. Топливо, используемое паровыми и водогрейными котлами ТЭС, а также промышленными котельными, называют котельным топливом, топливо для ТЭС часто называют энергетическим.

Твердое топливо отличается большим разнообразием, вызванным различной геологической историей его месторождений. Твердое ископаемое топливо образовалось путем трансформации органического вещества в основном растительного происхождения под действием ряда биохимических, физических и физико-химических факторов. Принято различать три стадии углефикации: торфяную, бурогоугольную и каменноугольную и соответствующие им виды: торф, бурый уголь и антрацит.

Основными видами твердого энергетического топлива являются бурый и каменный угли, в небольших количествах используются горючий сланец, торф, отходы углеобогащения, а для коммунально-бытовых нужд угольные и торфяные брикеты, древесное топливо.

Торф является химически и геологически наиболее молодым ископаемым твердым топливом. Это продукт первой стадии преобразования органического материала, в своей основной части состоит из гумусового вещества с примесью неразложившихся лигнина, целлюлозы, смол и других веществ, входящих в состав растений, и частично сохранивший структуру остатков растений и представляет собой сложный биохимический процесс преобразования растительной массы, произрастающей на торфяном болоте в торф.

Влажность свежедобытого торфа обычно составляет 80–95 %, после длительной сушки в естественных условиях содержание влаги в нем снижается до 40–50 %. Зольность торфа колеблется от нескольких процентов до 10–15 % и зависит от способа добычи, теплота сгорания торфа зависит в основном от его влажности при $W_i^r = 30 \%$, она составляет 13,38 МДж/кг.

По внешним признакам различают несколько видов торфа [2]:

- *волоknистый*, представляющий собой рыхлую массу неразложившихся остатков растений;
- *землистый*, характеризующийся более глубокой степенью разложения растительного материала;
- *смолистый черный*, в котором отсутствуют остатки неразложившегося растительного материала.

По условиям формирования различают низинный (луговой) и верховой (моховой) торф. Низинный торф образуется в зонах низинных болот, богатых древесной растительностью. Верховой торф формируется в зонах моховых болот, с малым содержанием грунтовых вод и более скудной растительностью. Зольность верхового торфа, как правило, ниже зольности низинного.

Одной из особенностей торфа является его низкая прочность, даже сформированный в куски, этот вид топлива трудно транспортируемый. С ростом степени углефикации прочность торфа возрастает. На прочность торфа отрицательно влияют низкие (минусовые) температуры и контакт с воздухом – смерзшийся торф обычно легко рассыпается.

Запасы торфа велики, в России они составляют около 60 % всех мировых запасов торфа. Торф в отличие от других энергоресурсов относится к категории возобновляемых горючих ископаемых. Благодаря низкому содержанию золы ($A^r = 7–15 \%$) и серы ($S^r = 0,1–0,2 \%$) торф обеспечивает невысокий уровень вредных выбросов при сжигании, что является положительным качеством торфа как топлива.

В качестве топлива используются торфяные брикеты – куски торфа, прессованные под высоким давлением, со сниженной влажностью ($W_i^r = 20 \%$) и соответственно имеющие более высокую теплоту сгорания порядка 18,81 МДж/кг почти как у каменного угля.

Торф можно рассматривать как вид энергетического топлива в малой энергетике. Исследования показывают, что в ряде районов нашей страны торф как топливо успешно конкурирует не только с бурый углем, но и с каменным.

Бурый уголь – второй по степени углефикации, характеризуется превращением торфа в бурый уголь под действием температуры и давления в течение длительного времени в конкретных геотектонических

обстановках и состоит в основном из гуминовых веществ при полном отсутствии лигнина и целлюлозы. Торф теряет влагу, микробиологическая деятельность постепенно замирает, преобладают процессы физико-химического изменения. Образовавшиеся угли при дальнейших изменениях становятся более плотными, содержание углерода в них повышается, кислорода и водорода – снижается.

По внешнему виду и микроструктуре различают следующие виды бурых углей:

- *землистый* – представляет собой рыхлую, высоковлажную, бесструктурную, бурую мелкозернистую массу;

- *блестящий* – по внешнему виду очень похож на каменные из-за черного цвета, характерного блеска и представляет собой плотную однородную массу;

- *лотные матовые* – плотные сцементированные, при подсыхании растрескиваются, имеют промежуточные признаки между каменными и бурыми землистыми углями;

- *лигнит* – бурого цвета, с волокнистым изломом, по внешнему виду похож на куски древесины.

К углям буроугольной стадии превращения относятся богхеды, образовавшиеся в стоячих водоемах из отмерших одноклеточных организмов (планктона), основными составляющими которых были жиры при полном отсутствии лигнина и целлюлозы, поэтому в состав таких углей не входят воски, смолы и гуминовые кислоты. Богхеды представляют собой бурые или буро-черные образования, однородные по своей структуре с характерным раковистым изломом. Характерным отличием богхедов является повышенное содержание водорода – 9–11 %.

Бурые угли характеризуются весьма высокой влажностью – до 60 %, большим колебанием зольности от 7–10 % до 38–40 %. Большое содержание внешнего балласта понижает теплоту сгорания бурых углей, которая колеблется в пределах от 7,5 до 15,0 МДж/кг.

Бурый уголь – топливо невысокого качества, характеризуется способностью выветриваться на воздухе, превращаться в угольную мелочь и самовозгораться. По содержанию влаги в рабочем топливе бурые угли делятся на три группы:

- Б1 – при влаге $W_t^r > 40$ %;

- Б2 – при влаге $W_t^r = 30$ –40 %;

- Б3 – при содержании влаги $W_t^r < 30$ %.

Бурые угли по сравнению с каменными характеризуются высоким выходом летучих веществ ($V^{daf} > 40$ %), неспёкшимся коксовым остатком, высокой гигроскопической и высокой общей влажностью, пониженным содержанием углерода и повышенным – кислорода.

Из-за высокого содержания балласта и малой механической прочности бурые угли нетранспортабельны на большие расстояния и относятся к категории местных топлив, но разработанные различные технологии их подготовки позволяют превращать бурые угли в транспортабельное топливо, что делает более эффективным их сжигание на электростанциях особенно в пылевидном состоянии.

Из всех разновидностей ископаемых углей, составляющих геологические запасы РФ, доминирует *каменный уголь*, на долю которого приходится около 80 % всех залежей, при этом большая их часть сосредоточена в Сибири. Среди крупнейших каменноугольных бассейнов страны – Кузнецкий. На каменноугольной стадии под действием ряда геологических факторов в зонах повышенной тектонической активности земной коры, где развиваются более высокие температуры, происходит более глубокое преобразование органического вещества. Предполагается, что формирование каменных углей происходит при температурах – 250–350 °С. В результате этого происходит дальнейшее обогащение органического материала углеродом за счет уменьшения содержания кислород- и водородсодержащих соединений, образующих оксид и диоксид углерода, воду, метан. Содержащиеся в буром угле гуминовые кислоты на каменноугольной стадии превращаются в нерастворимые нейтральные гумины.

Каменные угли разнообразны по химической зрелости и классифицируются по маркам – условному обозначению разновидностей угля, близких по основным энергетическим и технологическим свойствам (см. табл. 1) [3].

Таблица 1

Классификация углей по маркам

Марка угля	Обозначение марки угля
Длиннопламенный	Д
Газовый	Г
Газовый жирный	ГЖ
Жирный	Ж
Коксовый	К
Коксовый жирный	КЖ
Отощенный спекающийся	ОС
Слабоспекающийся	СС
Тощий	Т
Антрацит	А

Число марок углей и их маркировочные характеристики определяются ГОСТ для каждого угольного бассейна или крупного месторождения.

Большая часть каменных углей спекающаяся; к неспекающимся относятся в основном длиннопламенные и тощие угли. Внешний балласт в каменных углях колеблется в пределах от 12 до 20 % ($A^r = 8-10\%$; $W_i^r = 4-10\%$).

Все виды каменных углей, равно как бурых и антрацитов классифицируются по размеру кусков на классы крупности (сорта) согласно ГОСТ (см. табл. 2) [4].

Таблица 2

Классификация углей по размеру кусков

Наименование класса крупности	Условное обозначение	Размер кусков, мм
Плита	П	Более 100
Крупный	К	50–100
Орех	О	25–50
Мелкий	М	13–25
Семечко	С	6–13
Штыб	Ш	Менее 6 или менее 3
Рядовой	Р	Не более 200 при шахтной и не более 300 при карьерной добыче

Стандарт допускает смесь углей различных по крупности классов и обозначается следующим способом: ПК (плитный, крупный), ОК (орех, крупный), ОМ, МС и классы ОМШС (орех, мелкий, штыб, семечко), МСШ (мелкий, семечко, штыб) и СШ (семечко со штыбом). При маркировке углей класс крупности проставляют после условного обозначения марки цифрами, в скобках указывают нижний и верхний предел крупности в миллиметрах. Например, ДР (0–200) – длиннопламенный рядовой с размером кусков от 0 до 300 мм.

Кроме вышеназванных классов по крупности выделяются так называемые отсевы, которые включают в себя более мелкие размеры: 0–6; 0–13; 0–25 мм. Мелочью считаются куски размером менее нижнего предела, устанавливаемого для каждого класса. Для разных способов сжигания энергетического угля существуют нормы качества. Для слоевого сжигания должны поставляться угли марок Д, Г, ГЖ, Ж, К, ОС, СС, Т и антрацит с классом крупности 6–13, 13–25, 25–50 мм. Максимальный размер кусков рядовых углей, поставляемых для слоевого сжигания не должен превышать 200 мм для углей подземной добычи и 300 мм – для углей открытых разработок.

Класс крупности для углей марок и групп Д, Г, ОС, СС, Т и антрацита для топок с неподвижными колосниковыми решетками с механизированной подачей топлива и топок с цепными решетками установлен 25–50, 13–25, 6–13 мм, для остальных видов топок – грохоченные угли с размерами кусков 50–100, 25–50, 13–5, 6–13 и рядовые.

Каменные угли весьма неоднородны по ряду других признаков: цвету, блеску, твердости и др.

К энергетическим видам топлива также относятся *антрациты*. Антрациты и *полуантрациты* являются конечным итогом преобразования углей. Эта разновидность углей характеризуется весьма высокой степенью углефикации, содержание углерода в горючей массе достигает 94–96 %. Антрацит отличается высокой плотностью и твердостью, низкой влажностью, малым выходом летучих веществ и рассыпающимся коксом, но при этом выделяет большое количество тепла при сжигании. Из-за повышенной хрупкости добыча антрацита сопровождается образованием большого количества мелочи с размерами кусков менее 6 мм, так называемого штыба. Антрацитовый штыб является низкосортным энергетическим топливом. Антрацит отличается от каменных углей тем, что при его горении не образуются углеводороды, поэтому он горит коротким пламенем и совершенно бездымно. Антрацит имеет абсолютно черный с металлическим блеском цвет, он очень твердый и зажигается с большим трудом. Полуантрацитами называются угли, переходные между тощими каменными и антрацитами.

Горючие сланцы – этот вид энергетического топлива относится к группе сапропелитов, с большим содержанием балласта в виде осадочных пород (песок, глина), содержание которых достигает 70 %, и соответственно высокой зольностью. При содержании балласта свыше 70 % сжигание сланцев в обычных топочных устройствах (слоевых или камерных) становится невозможным, но горючие сланцы можно сжигать в топках с кипящим слоем.

Особенностью горючей массы сланцев является высокое содержание водорода, достигающее – 8–10 %, что почти вдвое выше, чем у каменных углей. Благодаря содержанию такого количества водорода горючая масса сланцев имеет весьма высокую теплоту сгорания, но из-за большого содержания минеральных примесей теплота сгорания рабочего топлива очень мала. Горючие сланцы, подобно торфу и бурому углю, относятся к категории низкосортных топлив, но сланцы вместе с тем являются ценным сырьем для производства жидкого синтетического топлива и горючего газа, особенно при их комплексном использовании.

Энергетическим топливом является также *промпродукт* обогащения некоторых углей, используемых для коксования. Зольность пром-

продукта обычно превышает 40 %. Для сжигания также используется выделяемый при мокром обогащении углей шлам, относящийся к классу с размером кусков 0–3 мм.

Топливо с высокой зольностью и влажностью вследствие большого содержания внешнего балласта целесообразно использовать вблизи места его добычи для уменьшения непроизводительных транспортных расходов на перевозку большой массы золы и влаги. Такие топлива принято называть местными.

2. Составные части твердого топлива

Все виды твердых топлив содержат в своем составе горючие компоненты и значительное количество негорючего материала – балласта (см. рис. 1) [2].

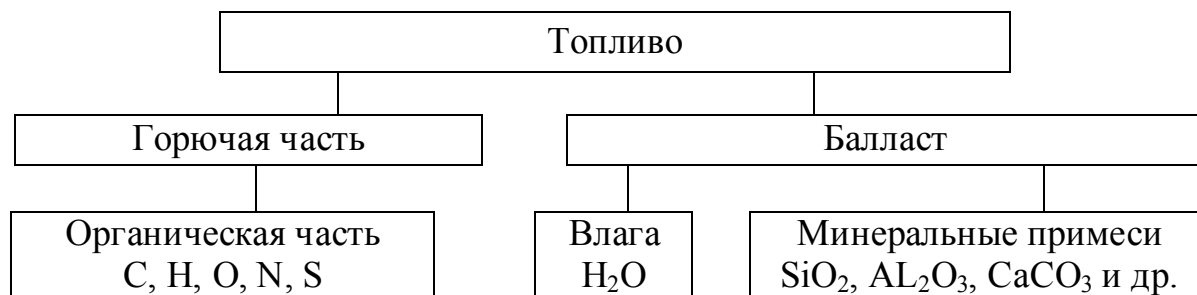


Рис. 1. Составные части твердого топлива

Горючая часть топлива состоит из сложных органических соединений, образованных в основном пятью химическими элементами – углеродом С (основной горючий элемент), водородом Н, кислородом О, азотом N и серой S. Балласт твердого топлива состоит из влаги и твердых (минеральных) веществ, которые при сгорании образуют сухой остаток – золу. Влага и зола составляют внешний балласт топлива. Кислород и азот – внутренний его балласт, так как кислород при горении тепло не выделяет, азот – элемент инертный и не участвует в реакциях горения, но так как эти два элемента находятся в связанном состоянии с остальными соединениями, то их включают в горючую часть условно.

Для определения удельного расхода топлива на производство электрической и тепловой энергии необходимо знать качество топлива, направляемого непосредственно на сжигание.

Качество топлива определяется данными элементного либо технического анализов, а также величиной теплотворной способности Q .

Установление химического состава органической части угля определяется при элементном анализе. В топливе в весовых процентах определяется содержание в нем углерода С, водорода Н, кислорода О, азота N и серы S.

Определение свойств и состава угля, характеризующих его энергетические и технологические особенности, выполняется при техническом анализе в весовых процентах: содержание серы S, выход летучих веществ V^{daf} с характеристикой твердого нелетучего коксового остатка, влажность W_i^r , зольность A^r , на рабочую массу топлива. Влажность и зольность топлива, даже в пределах одного сорта, подвержены значительным колебаниям, поэтому качество топлива часто определяют горючей, либо сухой, либо условной органической массой.

Теплотехнические характеристики оказывают непосредственное влияние на работу котла и его оборудование, на полноту сгорания топлива, на интенсивность и характер операции обслуживания процесса горения. От свойств топлива зависит выбор компоновки топочной камеры, паропроизводительность котла, а также выбор углеразмольных мельниц, электрофильтров и золоуловителей.

Теплотехнические характеристики являются главными при оценке горения в топочной камере котла. Незначительные изменения показателей могут привести к резкому ухудшению работы энергообъекта. Качество всех видов поставляемого на электростанции топлива должно соответствовать ГОСТ и техническим условиям на поставку. В договорах на поставку твердого топлива должны быть указаны марка топлива, группа по зольности и предельная зольность, содержание летучих, класс по крупности и максимальные размеры кусков и максимальная влажность.

Для вновь открываемых видов топлива основные характеристики играют важную роль при определении способ и методов их дальнейшего использования. Зная анализ теплотехнических характеристик фактического качества угля, можно выявить партии топлива, качество которых не соответствует требованиям стандартов, также можно произвести перерасчет за поставленное топливо.

Значительные объемы потребления топлива и производства электроэнергии требуют высокой точности определения его качества. Это может быть обеспечено только при правильной организации отбора топлива.

3. Отбор топлива

Методы отбора и обработки проб для лабораторных физических определений и химического анализа определяются государственными и отраслевыми стандартами, обязательными в отраслях энергетического машиностроения и электроэнергетики. Порядок и нормы отбора проб изложен в ГОСТ 10742-71 «Угли бурые, каменные, антрацит, горючие

сланцы и угольные брикеты. Методы отбора и обработки проб для лабораторных испытаний». Стандарт распространяется на методы отбора и разделки проб топлива, погруженного в железнодорожные вагоны, грузовые автомобили и другие транспортные средства [5].

От представительности отбора проб зависят результаты всех дорогостоящих и трудоемких испытаний. Можно с высокой точностью выполнить анализ, но результаты окажутся ошибочными, если проба была отобрана неправильно.

Целью отбора проб является получение небольшой пробы, а после дальнейшей ее обработки небольшой навески, с достаточной точностью представляющей всю партию по исследуемым показателям.

Отбор проб сырого топлива должен осуществляться от потока топлива в местах его перепада или движущегося потока, а также от неподвижного слоя топлива, погруженного в транспортные средства (вагоны, баржи) или от штабелей. Наибольшая представительность пробы топлива достигается при его отборе из падающего потока.

При испытаниях энергетических котлов наиболее часто отбор проводят из потока после питателей или с полотна ленточный питателей топлива. При испытаниях котлов с механическими слоевыми топками отбор можно проводить из-под бункеров сырого топлива. При подаче топлива ленточными конвейерами в бункера нескольких котлов отбор проб ведут у индивидуальных весов (питателей сырого угля); при испытаниях единственного в котельной котла отбор может быть организован у весов топливоподачи. При выполнении операции отбора проб должна быть обеспечена равнодоступность любой части опробуемой партии топлива; приемы и механизмы отбора не должны обладать избирательной способностью, а должны обеспечивать попадание в пробу любого куска топлива.

Твердое топливо поставляется потребителю в основном в железнодорожных вагонах, порядок и нормы отбора проб из вагонов изложен также в ГОСТ 10742-71, стандартом также установлено минимальное число порций, подлежащих набору в первичную пробу.

На практике, независимо от вида топлива, если партия состоит из одного вагона, отбирается 8 порций. От партии массой до 500 т отбирается 16 порций. В случае, когда масса партии топлива превышает 1000 тонн, количество отбираемых порций зависит от вида топлива.

Так для каменных углей и антрацитов количество порций рассчитывается:

$$n_1 = n' \cdot \sqrt{M/1000},$$

а для бурых углей и горючих сланцев:

$$n_1 = n' \cdot \sqrt{M/2500},$$

где n' – исходное число порций; M – масса партии, т.

Отбор проб из вагонов может быть как механизированным, так и ручным. Размеры отбирающего приспособления должны обеспечивать возможность взятия порции необходимой массы без потерь отдельных кусков, находящихся в точке отбора. Для механизированного процесса отбора проб на предприятиях угольной промышленности и электростанциях применяются механические отборники различного типа, обеспечивающие отбор проб либо с поверхности погруженного в вагоны угля, либо из глубины слоя угля. Пробу топлива отбирают от каждой одновременно отгружаемой потребителю партии.

Отбор проб вручную производят только в тех случаях, когда не представляется возможным осуществить механизированный способ отбора проб.

При ручном методе отбор точечных проб проводится из определенных точек, равномерно расположенных на поверхности вагонов, автомашин. Для этого поверхность угля в вагоне (штабеле) выравнивается, намечается расположение точек, в соответствии со строго фиксированной схемой (см. рис. 2).

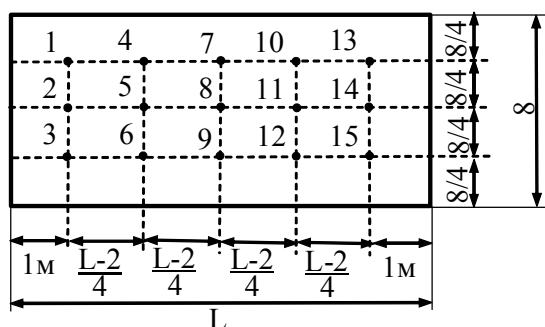


Рис. 2. Схема размещения точек отбора порций топлива из вагона

Пробы отбираются в шахматном порядке, выкапывается лунка глубиной не менее 0,4 м, со дна которой отбирается топливо в один или несколько приемов совковой лопатой. При отборе проб крупностью до 100 мм топливо отбирают в один прием, а от топлива крупностью более 100 мм допускается производить отбор точечных проб в 2–3 приема. При наборе порций топливо берут без выбора, не допускается отбрасывать отдельные куски топлива и породы.

Порции топлива, набранные из лунок, ссыпают в ящики или брезентовые мешки, которые доставляют немедленно после окончания отбора пробы в проборазделочную лабораторию, где топливо подвергают механическому измельчению.

3.1. Документация отбора проб

По окончании набора последней порции пробы составляют акт, в котором должны быть указаны:

- а) наименование предприятия, которое отгружает топливо;
- б) место и дата отбора пробы;
- в) количество и номера вагонов, грузовых машин, от которых произведен отбор пробы;
- г) вес партии, от которой отобрана проба, в т;
- д) вес пробы в кг;
- е) марка и класс топлива;
- ж) наименование потребителя и его адрес;
- з) номер стандарта, в соответствии с которым отобрана проба.

Акт отбора проб должен быть подписан лицами, ответственными за отбор проб и участвовавшими в отборе.

3.2. Обработка и разделка отобранных первичных проб

Первичная проба может весить несколько килограммов, для анализа же, навеска не должна превышать 0,5–2 г, поэтому пробу необходимо сократить. Состав сокращенной пробы должен быть тождественен составу исходной пробы. Это достигается разделкой первичной пробы.

Разделка первичных проб состоит из следующих операций: измельчения, перемешивания и сокращения. При этом должны соблюдаться все меры, предотвращающие потери материала пробы и влаги, ее загрязнение, а также нарушение представительности проб на всех стадиях обработки.

Вся объединенная проба должна предварительно измельчаться. При этом более крупные куски дробят вручную. Затем обработку объединенной пробы с размером куска до 150 мм проводят в две стадии. Первая – измельчение топлива от исходного размера до 0–3 мм или 0–10 мм для приготовления лабораторной пробы. Вторая – измельчение от этого размера до окончательного размера 0–0,2 мм – аналитическая проба для выполнения последующих анализов.

Объединенную пробу обрабатывают механизированным способом с применением проборазделочных машин, которые должны обеспечивать такое дробление, чтобы в измельченной пробе частиц с размером свыше 3 мм было не более 3 % и топливо при этом не подсыхало.

3.2.1. Подготовка лабораторной пробы

Объединенная проба измельчается до лабораторной пробы с крупностью частиц от 0 до 3 мм или от 0 до 10 мм.

Если масса полученной лабораторной пробы значительно больше 500 г, то ее, прежде чем переработать в аналитическую пробу, необхо-

можно сократить вручную или в механическом делителе. Ручное сокращение проводят последовательным квартованием, следующим образом:

- топливо насыпают на специальный разделочный металлический стол с бортиками (см. рис. 3) при помощи перемещающейся на штативе воронки на конус;

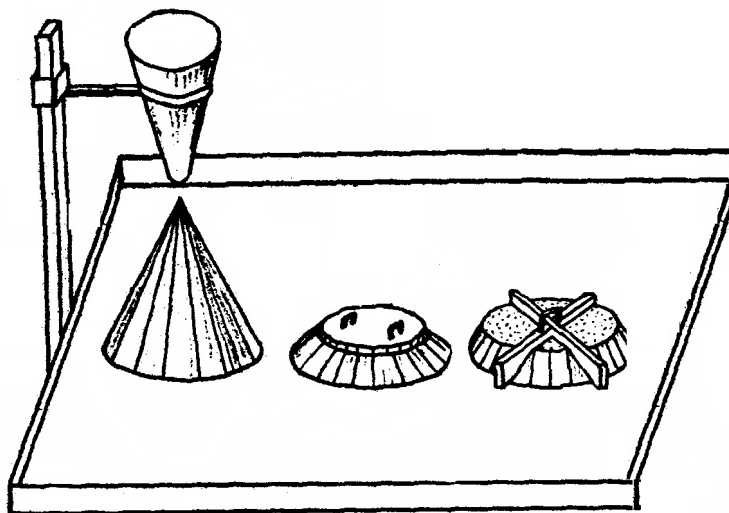


Рис. 3. Схема ручного сокращения пробы

- для этого пробу топлива насыпают в воронку порциями с разных сторон над выходным отверстием; при этом важно следить за тем, чтобы материал, насыпаемый на вершину конуса, равномерно ссыпался во все стороны по конической поверхности;

- полученный конус сплющивают, надавливая вертикально на вершину конуса металлическим диском;

- с помощью металлической крестовины, полученный усеченный конус разделяют на четыре равных сектора;

- не снимая крестовины, два противоположных сектора удаляют в отход через отверстие в бортике стола;

- два оставшихся сектора перемешивают и сокращают аналогичным способом до тех пор, пока масса каждого из оставшихся двух секторов не станет равной примерно 500 г.

Для лабораторных испытаний готовят два экземпляра проб, масса каждого экземпляра должна быть не менее 0,5 кг, один из которых поступает на анализ в лабораторию, второй хранится в качестве арбитражного.

Из лабораторных проб берут навески для определения содержания рабочей или лабораторной влаги, после чего лабораторные пробы разделяют до аналитических.

3.2.2. Приготовление аналитической пробы

Определение отдельных показателей качества топлива, кроме внешней влаги, проводится в аналитической пробе.

Аналитическая проба топлива предназначена для определения физических и химических показателей качества топлива. Определение влаги в аналитической пробе необходимо для пересчета аналитических показателей на сухое и другие состояния топлива, а также для внесения поправок в результаты определения таких показателей, как выход летучих веществ и содержание водорода в топливе.

Содержание влаги в аналитической пробе следует определять всякий раз одновременно с проведением других анализов топлива, т. е. навески для определения влаги и других аналитических показателей взвешивают в одно и то же время. При повторном определении тех же показателей необходимо снова определять влагу в аналитической пробе.

Аналитическую пробу топлива получают после определения внешней влаги лабораторной пробой.

Приготовление аналитических проб заключается в подсушивании лабораторной пробы при 50 °С, измельчении частиц ее до размера не более 200 мкм (для торфа – до размера не более 280 мкм) и сокращении до необходимой массы аналитической пробы.

Существует два метода приготовления аналитических проб бурых и каменных углей: обычный и ускоренный. Различаются они разными режимами подсушки проб. В обоих случаях лабораторную пробу топлива массой около 500 г высыпают на металлический противень слоем не более 10 мм.

При обычном методе взвешенный противень вместе с пробой помещают в предварительно разогретый до 50±5 °С электрический сушильный шкаф и подсушивают до воздушно-сухого состояния. Время сушки бурых углей и горючих сланцев 4–5 часов, каменных углей – 3 часа, антрацита 2–3 часа. Во время сушки через каждые 30 минут пробу перемешивают.

По ускоренному методу приготовления аналитической пробы лабораторную пробу подсушивают при температуре 130±5 °С в течение 15 мин.

Для приготовления аналитических проб торфа лабораторную или сборную пробу торфа после определения содержания внешней влаги высыпают на противень, разравнивают ровным слоем толщиной не более 30 мм. Помещают в предварительно разогретый до 50–55 °С сушильный шкаф, подсушку проводят в течение 6 ч, перемешивая через каждые 1,5–2 ч; пробы с содержанием влаги до 20 % не подсушивают.

Подсушенную и охлажденную до комнатной температуры лабораторную пробу измельчают в один прием в мельнице или растирают в фарфоровой ступке до размера не более 200 мкм. Измельченную пробу выдерживают на противне при комнатной температуре не менее 12 ч, после чего тщательно перемешивают, разравнивают и набирают из разных мест аналитическую пробу массой не менее 100–125 г. Пробу помещают в банку, подписывают, плотно закрывают крышкой и передают на анализ.

На практике между поставщиком топлива и потребителем часто возникают разногласия по качеству топлива. В этом случае следует руководствоваться следующими общими положениями: если расхождения между результатом анализа контрольной пробы и данными о качестве топлива по удостоверению поставщика укладываются в пределы расхождений, допускаемых соответствующими стандартами на методы анализа, принимаются данные поставщика. Если расхождения превышают указанные допустимые, то производится перерасчет цены за топливо. По требованию поставщика может быть произведен анализ арбитражной пробы, результаты которого являются окончательными.

3.3. Контрольные вопросы

1. Из чего состоит горючая часть топлива, негорючая?
2. Назовите и дайте краткую характеристику основным теплотехническим характеристикам топлива.
3. Что такое представительная проба топлива? Какие условия должны соблюдаться при отборе пробы?
4. Дайте определение партии топлива, объединенной пробы, точечной, лабораторной, аналитической.
5. В каких случаях и как производится отбор проб топлива при ручном методе?
6. Рассчитайте количество отбираемых порций топлива для каменных углей, если масса партии топлива составляет 1200 т.
7. Рассчитайте количество отбираемых порций топлива для бурых углей, если масса партии топлива составляет 1250 т.
8. Что такое квартование топлива и как оно проводится?
9. Дайте определение лабораторной пробы топлива. Как приготовить лабораторную пробу?
10. Какие методы подготовки аналитической пробы знаете, чем они отличаются?
11. С какой целью и как осуществляется упаковка и маркировка проб?
12. Какая информация должна содержаться в акте отбора проб топлива?

4. Влага в топливе и методы ее определения

Влага – это неизбежный и очень важный компонент твердого топлива является балластной примесью, которая сильно снижает тепловой эффект горения, – повышение влаги в угле с 2 до 8 % снижает полезную теплоту его сгорания почти на 900 ккал. Кроме того, что вода своим присутствием уменьшает долю горючих элементов в единице массы или объема топлива, еще и дополнительно требует затрат тепла при горении топлива на превращение влаги в пар. Количество влаги зависит от вида топлива и методов его добычи, транспортирования, хранения на складе и пр. Основным технологическим показателем качества топлива по влажности является общая влага W_t . Согласно различным начальным состояниям анализируемого топлива общей влаге присвоены следующие наименования:

- рабочая влага W_t^r – общая влага рабочей массы топлива, т. е. топлива, находящегося в таком состоянии, в каком оно прибывает к потребителю или находится в бункерах сырого топлива электростанции;
- влага воздушно-сухого топлива W_h – часть общей влаги оставшейся в топливе после доведения его до воздушно-сухого состояния;
- гидратная влага W_{MM} – влага угля, входящая в состав минеральной массы и не удаляющаяся при высушивании в установленных условиях;
- внешняя влага W_{ex} – часть общей влаги топлива, удаляемая из него при доведении до воздушно-сухого состояния в установленных условиях;
- лабораторная влага $W^{л}$ – общая влага лабораторной пробы топлива;
- аналитическая влага W^a – общая влага аналитической пробы топлива;
- гигроскопическая влага $W^{гн}$ – влага угля, находящаяся в равновесном состоянии с атмосферой при температуре и относительной влажности, предусмотренными нормативной документацией.

Величины рабочей влаги W_t^r , лабораторной $W^{л}$ и внешней W_{ex} связаны между собой соотношением:

$$W_t^r = \frac{W_{ex} + W^a \cdot (100 - W_{ex})}{100}, \%$$

Показатель рабочей влаги является одним из важнейших технологических показателей при определении направления использования энергетических углей, теплотехнической оценке топлива – по нему вычисляется низшая теплота сгорания.

Лабораторная и аналитическая влага по условиям получения соответствующих проб находится в равновесном состоянии с влажностью окружающего воздуха, поэтому приближенно принимают $W^a = W^r$.

Влага топлива подразделяется на внешнюю и внутреннюю.

Выделившаяся в результате естественного испарения при хранении угля часть влаги называется внешней W_{ex} , оставшаяся в угле – внутренней или гигроскопической $W^{гн}$.

Внешняя влага представляет собой тонкую пленку воды, покрывающую отдельные частицы топлива и механически удерживается на поверхности за счет его смачивания, и ее количество зависит от фракционного состава: влаги тем больше, чем мельче топливо. Это следует из того, что мелкие фракции при соприкосновении с водой удерживают ее в большем количестве, чем крупные, вследствие более развитой поверхности, а также из-за большого промежутка между частицами. Внешняя влага существенно сказывается на окислении углей, что является причиной их смерзания зимой. От нее зависит насыпная плотность углей, их способность к измельчению.

Внутренняя влага связана с органическим веществом топлива, ее количество в основном связано с возрастом твердого топлива и уменьшается по мере его старения, так в бурых углях $W^{гн} = 10-12\%$, в каменных углях – $3-8\%$, в антрацитах – $1,5-2,5\%$. В меньшей мере количество внутренней влаги зависит от условий залегания, добычи, транспортирования и хранения топлива.

Наличие общей влаги в топливе существенно ухудшает его основные технологические характеристики: снижает теплоту сгорания, создает значительные трудности при транспортировке и подготовке к сжиганию, снижает тепловую экономичность топочных устройств, ведет к увеличению расхода топлива и затрат на его помол и транспортирование. При этом увеличивается объем продуктов сгорания и расход энергии на привод дымососа, усиливается коррозия и загрязнение поверхностей нагрева липкими отложениями, главным образом воздухоподогревателя. При содержании влаги в топливе увеличиваются потери теплоты с уходящими газами, кроме того, повышенная влажность топлива затрудняет нормальное его движение по топливному тракту за счет потери сыпучести. Из-за потери сыпучести возникают большие трудности при налипании топлива на элементах топливоподачи, дробильных и мелющих устройств. Высоковлажное топливо промерзает при хранении его на складах, а поступление смерзшегося топлива на электростанцию чрезвычайно осложняет всю работу топливоподачи. Трудозатраты на выгрузку такого топлива возрастают в несколько раз.

Тепловые потери котла возрастают с увеличением процентного содержания влаги в топливе, приходящегося на единицу теплоты сгорания.

Отрицательное влияние влаги в большинстве технологических процессов вызывает необходимость разрабатывать различные методы и создавать аппараты для сушки твердых горючих ископаемых в промышленных условиях.

4.1. Методы определения влаги в бурых, каменных углях, антраците и очаговых остатков

Определение влаги проводится по ГОСТ 27314-91, стандарт устанавливает методы определения внешней влаги, влаги воздушно-сухого топлива и аналитической пробы, а также методы определения общей влаги [6].

Для определения влаги необходимо следующее оборудование:

- шкаф сушильный электрический с устойчивой температурой нагрева до 200 °С и электроконтактным термометром для регулирования температуры;
- железные противни из неокисляющего металла для подсушивания проб;
- бюксы стеклянные или алюминиевые с крышками должны быть пронумерованы и взвешены, масса бюкса уточняется перед каждым взятием навески (см. рис. 4);

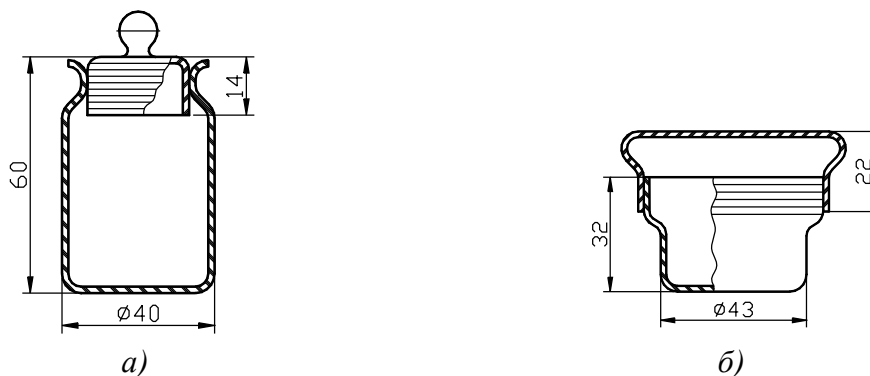


Рис. 4. Бюксы для взвешивания пробы:
а) стеклянная; б) алюминиевая

- эксикаторы; наполненные высушивающим веществом;
- шпатель, щипцы, ложка для отбора навесок;
- весы лабораторные 1 и 2-го классов точности для аналитических проб и 3 и 4-го классов точности для лабораторных проб.

4.1.1. Определение внешней влаги

Определение внешней влаги проводится двумя способами высушивания пробы: медленным (основным) или ускоренным.

Медленный способ – высушивание пробы при комнатной температуре в хорошо проветриваемом помещении.

Ускоренный способ – высушивание пробы в сушильном шкафу при заданной температуре:

- для бурых углей не более 40 ± 5 °С;
- для каменных углей не более 50 ± 5 °С,

и вычисление массовой доли влаги по потере в массе.

Для определения внешней влаги максимальный размер куска пробы не должен превышать 20 мм. Масса пробы должна быть не менее 0,5 кг.

Определение внешней влаги, если позволяет время, можно проводить, выдерживая взвешенную пробу на воздухе в лабораторных условиях до постоянной массы. В этом случае взвешивание проводят один раз в сутки. Определение внешней влаги проводят в одной пробе.

Проведение испытания:

1. Взвесить противень без пробы;
2. Навеску топлива массой 500 г поместить на противень, разровнять так, чтобы толщина слоя была не более 1 см, затем взвесить с точностью до 0,05 г;
3. Поставить противень для свободной сушки в помещении или в сушильный шкаф;
4. Время сушки в сушильном шкафу не должно превышать 8 часов (для торфа, бурых углей время сушки может быть увеличено);
5. В течение сушки пробу периодически взвешивают и перемешивают, не допуская потери пробы.

Сушку считают законченной, если расхождения в массе между двумя последними взвешиваниями не будет превышать 0,3 % первичной массы для бурых углей и 0,1 % для каменных углей.

Примечание: Проба шлака после доставки с места отбора высыпается на противень ровным слоем и сушится при комнатной температуре до воздушно-сухого состояния и измельчается в дальнейшем также как и топливо. Унос измельчению и сушке не подвергается.

Обработка результатов:

- результаты взвешивания заносят в таблицу 3;
- содержание внешней влаги вычисляют по формуле:

$$W_{ex} = \frac{\Delta G \cdot 100}{G_r}, \%$$

Таблица 3

Определение внешней влаги топлива

№ противня	Масса противня, г	Масса противня с навеской, г		Масса навески до просушивания, г	Масса навески после просушивания, г	Потеря массы навески при просушивании, г
		до просушки	после просушки			
№	g	G'	G''	$G_T = G' - g$	$G = G'' - g$	$\Delta G = G_T - G$
1						
2						

4.1.2. Определение влаги воздушно-сухого топлива

Влагу такого топлива определяют после определения внешней влаги и измельчения до лабораторной пробы с крупностью частиц не более 3 мм.

Сущность определения заключается в высушивании навески лабораторной пробы топлива в сушильном шкафу при температуре от 105 до 110 °С.

Влагу воздушно-сухого топлива определяют в двух навесках.

Проведение испытания:

1. Нагреть сушильный шкаф до температуры 105–110 °С;
2. Взвесить пронумерованные бюксы вместе с крышками;
3. Поместить в бюксы и взвесить навески массой $10 \pm 1,0$ г каждая с погрешностью не более 0,001 г. Взвешивание навески топлива в бюксах проводить вместе с крышками;
4. Приоткрытые бюксы с пробами поместить в нагретый сушильный шкаф (лучше на среднюю полку) и выдержать при установленной температуре:
 - 60 мин. – угли каменные и горючие сланцы;
 - 90 мин. – угли бурые и лигниты;
 - 120 мин. – антрацит.

Начало отчета каждой сушки считать с того момента, когда температура в шкафу, понизившаяся при установке в шкаф бюксов, снова достигнет заданной температуры (после того, как погаснет лампочка на шкафу).

5. Вынуть бюксы из сушильного шкафа, накрыть крышками и охладить в течение 2–3 мин на металлической подставке;
6. Поместить бюксы с пробами в эксикатор и охладить до комнатной температуры;
7. Взвесить бюксы на аналитических весах;

8. Приоткрыть бюксы и вновь поместить их в нагретый сушильный шкаф для контрольного просушивания на 30 мин.

Контрольные сушки проводят до тех пор, пока расхождение между двумя последними взвешиваниями будет менее 0,01 г или когда последнее контрольное просушивание дает увеличение веса. При увеличении веса для расчета принимают предпоследний вес.

Результаты взвешиваний заносят в таблицу 5.

Примечания:

а) Прежде чем взять навеску пробы, лабораторную пробу топлива, не открывая банки, в которой она помещена, тщательно перемешивают, переворачивая банку в различных направлениях. После чего открывают банку и на разной глубине из двух-трех мест берут в предварительно взвешенные бюксы две навески топлива.

б) Для получения максимальной сходимости параллельных результатов масса навесок должна быть практически одинакова, а все условия выполнения анализа соблюдены.

4.1.3. Определение влаги аналитической пробы

Определение влаги в аналитической пробе необходимо для пересчета аналитических показателей на сухое и другие состояния топлива, а также внесение поправок в результаты определения таких показателей, как выход летучих веществ и содержание водорода в топливе.

Содержание влаги в аналитической пробе следует определять всякий раз одновременно с проведением других анализов топлива, т. е. навески для определения влаги и других показателей взвешивают в одно и то же время [6].

Определение аналитической влаги топлива проводится двумя методами, которые отличаются разными температурами сушки: медленный (основной) способ – сушка проводится при температуре 105–110 °С (ГОСТ 27314-91) и ускоренный способ – при температуре 160±5 °С. (ГОСТ 11014-91).

Примечание: Для топлив новых и малоизученных, а также в случае сомнения в правильности полученных результатов определение влаги проводится медленным способом.

Сущность обоих методов заключается в высушивании навески аналитической пробы топлива (максимальный размер зерен не более 2 мм) в сушильном шкафу при заданных температурах и вычислении массовой доли влаги по потере в массе. Для получения правильных результатов следует точно выдерживать температурный режим и время сушки.

Определение влажности в каждом из способов проводится параллельно в двух навесках.

Проведение испытания:

1. Нагреть сушильный шкаф до температуры 105–110 °С при медленном способе определения или 160±5 °С при ускоренном;
2. Взвесить бюксы вместе с крышками;
3. Пробу топлива в банке тщательно перемешать и на разной глубине из двух-трех мест взять и взвесить навеску массой 1±0,1 г каждая с точностью 0,0002 г. Взвешивание навески топлива в бюксах производить вместе с крышкой. Навеску равномерно распределить по дну бюксы, легким постукиванием.
4. Приоткрытые бюксы с пробами поместить в нагретый сушильный шкаф и сушить по режиму, указанному в таблице 4.

Таблица 4

Режимы сушки топлива

Вид топлива	Продолжительность подсушивания, мин.	
	(105–110) °С	(160±5) °С
Каменные угли, антрацит и горючие сланцы	30	5
Бурые угли и лигниты	60	10

5. Вынуть бюксы из сушильного шкафа, закрыть крышками и охладить на воздухе в течение 2–3 мин на металлической подставке;

6. Поместить бюксы с пробами в эксикатор и охладить до комнатной температуры;

7. Взвесить на аналитических весах с погрешностью не менее 0,2 мг.

Контрольное просушивание проводят в течение 30 мин до тех пор, пока расхождение между двумя взвешиваниями будет не более 0,001 г.

Часто в ходе анализа обнаруживается, что масса пробы вначале уменьшается, а затем увеличивается. Это объясняется тем, что при нагревании топлива одновременно протекают побочные процессы, которые искажают результаты определения, – это окисление углерода топлива и разложение гуминовых кислот, содержащихся в торфе и бурых углях. Окисление приводит к увеличению массы пробы, а разложение гуминовых кислот – к потере массы. В этом случае за результат принять самую низкую массу.

Контрольное просушивание навесок топлива одновременно с основной сушкой других навесок в одном сушильном шкафу не допускается.

Обработка результатов:

Результаты взвешиваний при определении влаги воздушно-сухого топлива и влаги аналитической пробы топлива занести в таблицу 5.

Таблица 5

Определение влаги аналитической пробы топлива

№ навески	№ бюксы	Масса бюксы, г	Масса бюксы с пробой, г		Масса пробы после просуши- вания, г	Масса пробы до просуши- вания, г	Изменение массы на- вески, г	Влага аналитической пробы, %
			до про- суши- вания	после про- суши- вания				
		г	G'	G''	$G = G'' - g$	$G_T = G' - g$	$\Delta G = G_T - G$	W^a
1								
2								

Вычисление результатов проводят до второго десятичного знака, а окончательные результаты расчетов округляют до первого десятичного знака.

Содержание влаги аналитической пробы W^a в % вычисляют по формуле:

$$W^a = \frac{\Delta G \cdot 100}{G_T}, \%$$

Средняя влага аналитической пробы топлива в % равна:

$$W_{cp}^a = \frac{W_1^a + W_2^a}{2}.$$

Общая влага рабочего топлива подсчитывается в процентах по формуле:

$$W_t^r = W_{ex} + W_{cp}^a \frac{100 - W_{ex}}{100}, \%$$

где W_{ex} – внешняя влага топлива в %, определенная в соответствии с разделом 4.1.1.

Расхождения между результатами двух параллельных определений не должны превышать значений, указанных в таблице 6.

Таблица 6

Допускаемые расхождения между результатами

Содержание влаги, %	Вид влаги	Допустимые расхождения полученных результатов	
		в одной лаборатории	в разных лабораториях
До 10	Влага воздушно-сухого топлива (W_h)	0,3 % абс.	–
	Влага аналитической пробы топлива (W^a)	0,2 % абс.	–
	Влага рабочего топлива (W_t^r)	0,3 % абс.	0,4 % абс.
Свыше 10	Влага воздушно-сухого топлива (W_h)	0,3 % абс.	–
	Влага аналитической пробы топлива (W^a)	0,3 % абс.	–
	Влага рабочего топлива (W_t^r)	3,0 % отн.	5,0 % отн.

Если расхождения между результатами двух параллельных определений превышают указанную величину, то проводят третье определение и за окончательный результат принимают среднее арифметическое результатов двух наиболее близких определений (в пределах допускаемых расхождений). Если результат третьего определения находится в пределах допускаемых расхождений по отношению каждому из двух предыдущих определений, то за результат анализа принимают среднее из трех определений.

Лабораторная и аналитическая влага по условиям получения соответствующих проб находится в равновесном состоянии с влажностью окружающего воздуха, поэтому во многих случаях приближенно принимают $W^a = W^l$.

4.2. Методы определения влаги в торфе

Определение влаги в торфе проводится по ГОСТ 11305-83. Сущность методов определения лабораторной и аналитической пробы торфа заключается в высушивании торфа при температуре 105–110 °С в сушильном шкафу [7].

При определении влаги в лабораторной пробе берут навеску торфа массой 5–10 г с размером частиц не более 3 мм в предварительно взвешенные бюксы вместе с крышками и устанавливают в разогретый до температуры 105–110 °С сушильный шкаф. Пробу сушат в течение 2,5–4 часов.

При определении влаги в аналитической пробе берут навеску торфа массой 1,5–2 г с размером частиц не более 0,28 мм в предварительно взвешенные вместе с крышками бюксы, помещают в сушильный шкаф, нагретый до 105–110 °С и сушат при этой температуре 2 час.

Дальнейшее определение влаги проводят аналогично п. 4.1.

4.3. Контрольные вопросы

1. Из каких составляющих состоит общая влага? Дайте определение внешней влаги и напишите формулу расчета.
2. Дайте определение рабочей влаги и напишите формулу расчета.
3. Как влияет влага в топливе на его теплоту сгорания?
4. Какие методы определения внешней влаги Вы знаете, и чем они отличаются?
5. Чем отличается медленный метод определения аналитической влаги от ускоренного, в каких случаях проводят определение только медленным методом?
6. Приведите порядок определения аналитической влаги, напишите формулу расчета.

7. Какие расхождения результатов при определении параллельных проб допускаются?
8. В чем заключается сущность определения аналитической влаги в торфе?
9. Какие разновидности влаги Вы знаете, дайте определение каждой.
10. На какие основные теплотехнические характеристики топлива влияет влага?
11. Как влияет влага топлива на его углефикацию?

5. Зольность в топливе. Методы ее определения

Все виды твердого топлива содержат неорганические соединения, входящие в состав угольного вещества, и минеральные примеси, которые при сгорании топлива переходят в золу.

Зола – это твердый негорючий остаток, получающийся при сжигании угля, представляет собой продукт полного окисления и термических превращений минеральных компонентов угля. Зольность также как и влажность является балластной примесью топлива и важной теплотехнической характеристикой. Количество золы в углях зависит от характера пласта, оборудования шахт, а также от способов обогащения. Зольность практически целиком определяется минеральными примесями. Минеральные примеси содержатся во всех видах твердого топлива и по происхождению их можно разделить на внутренние или первичные и внешние. Внутренние примеси входят в исходный растительный материал, накопившийся в пластах топлива в процессе его формирования и не отделяемые от угольного вещества в процессе механического разделения. Внешние примеси – это примеси, попавшие в топливо из окружающей породы при его добыче. Содержание внутренних примесей в углях относительно постоянно и не превышает 1 %, а количество внешних в сильной степени зависит от способа добычи топлива. В связи с этим содержание минеральных примесей не находится в однозначной зависимости от степени углефикации топлива, однако в большинстве случаев наблюдается тенденция снижения их количества при переходе от бурых углей к каменным. Так в бурых и каменных углях содержание минеральных примесей колеблется от 7 до 45 %, а в отдельных случаях и выше; в торфе от 2 до 30 %; в древесном и других топливах растительного происхождения от 0,5 до 3–5 %.

Состав минеральных примесей весьма разнообразен, в него входят как простые оксиды и соли, так и более сложные соединения – минералы. Как правило, в составе ископаемых углей преобладают силикаты (алюминия, железа, кальция, магния, натрия, калия) в основном в виде

глинистых веществ. Также в больших количествах встречаются сульфиды железа, карбонаты кальция, сульфаты кальция и железа, хлориды. В минеральных примесях растительного происхождения содержится повышенное количество щелочных и щелочноземельных элементов. К минералам сложного состава, содержащимся в топливе, относятся некоторые шпаты, доломит и др. При всем многообразии состава минеральных примесей до 95–98 % из них для большинства твердых топлив приходится на долю алюмосиликатов, карбонатов и сульфатов, вместе взятых.

В процессе сжигания топлива практически все компоненты его минеральных примесей подвергаются химическим преобразованиям, в основном окислительного характера, и переходят в оксиды. Образующаяся при этом зола представляет сложный агрегат, состоящий из кремнезема, глинозема, щелочноземельных и щелочных окислов, железистых окислов, серного ангидрида и др.

Кремнезем входит в состав минеральных примесей в углях, представленных силикатами и алюмосиликатами, содержание его в золе достигает 10–35 %.

Глинозем присутствует в алюмосиликатах, содержание его в золе колеблется в пределах 8–30 %.

Оксиды железа образуются из пирита, силикатов железа, карбонатов железа, содержание их в золе от 10 до 30 % в зависимости от месторождения углей.

Оксид кальция – продукт карбонатов кальция, в золе встречается до 10 %.

Оксид магния образуется из карбонатов магния. В золе находится в долях процента и единицах процентов. Содержание окислов кальция, магния и железа определяет плавкость золы.

Щелочные окислы калия и натрия содержатся в силикатах и хлоридах, реже карбонатах. Щелочные соединения отлагаются в виде налетов на поверхностях нагрева. Часть неорганического вещества попадает в газы сгорания в виде твердых частиц, паров и газов (SiO_2 , H_2O , SO_2 , SO_3 , CO_2 , P_2O_5 , Cl_2) – эти соединения корроззируют арматуру котлов и топок. Все выносимые газами частицы золы загрязняют атмосферу.

Зольность энергетического топлива колеблется в широких пределах. Так бурые угли характеризуются содержанием зольности от 7–10 % до 38–40 %, зольность каменных углей – от 7 до 15 %, у низкосортных разновидностей каменных углей зольность достигает 50 %. Снижение зольности достигается обогащением. В соответствии с мировыми стандартами зольность углей для большой энергетики не должна превышать 12–15 %. Для коммунально-бытового сектора зольность топлива не должна превышать 8 %.

При горении топлива в условиях повышенных температур ($> 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) образуется несколько видов очаговых остатков: летучая зола, шлак и провал.

Свойства золы играют большую роль в организации работы парового котла. Мельчайшие твердые частицы золы подхватываются потоком топочных газов и уносятся из топочной камеры, образуя летучую золу, называемую также золой уноса или просто уносом. Очаговые остатки в летучей золе представлены смесью оксидов более легких соединений. Летучая зола загрязняет конвективные поверхности нагрева, снижая их тепловую эффективность.

Провал представляет в отличие от летучей золы более крупные фракции (с включением недожога), выпадающие вместе со шлаком в холодную воронку (низ) топки. Провал состоит из смеси оксидов с преобладанием более тяжелых соединений [2].

Шлак – это спекшаяся или сплавленная минеральная масса, образующаяся в результате расплавления золы при высоких температурах в форме прочных сплавленных или спекшихся конгломератов, с включением небольшого количества продуктов недожога (в основном углерода). Удаление шлака составляет большие затруднения.

Шлаки бывают пористые и легкоплавкие и в зависимости от технологии сжигания по-разному влияют на процесс сжигания. Так при сжигании топлива в слое зола плавится, затем по мере стекания вниз и удаления от зоны высоких температур остывает, затвердевает и образует довольно пористые шлаки. Иногда зола бывает настолько легкоплавка, что не затвердевает даже при выходе из зоны высоких температур слоя топлива, тогда эта плотная тестообразная масса, забивает отверстия в колосниковой решетке (служащие для прохода воздуха) и увеличивает газовое сопротивление топки, обволакивает часть кусков топлива и затрудняет их сжигание. Легкоплавкий шлак трудно удалить из топки, с ним прихватывается и горящий уголь.

При сжигании пылевидного топлива, если конструкция котла и топки не учитывает легкоплавкости шлаков, расплавленная масса золы может забить проход газов между трубками котла. Она нарастает в виде сталактитов, висящих над топочным пространством, удаление которых связано со значительными трудностями.

Содержание золы в твердом топливе снижает энергетическую эффективность угля и неблагоприятно влияет на производство теплоты.

5.1. Методы определения зольности в бурых, каменных углях и антрацитах

Определение зольности проводится по ГОСТ 11022-95, стандарт распространяется на бурые и каменные угли, антрациты, горючие сланцы, брикеты из каменного и бурого углей [8].

При определении золы в топливе пользуются следующими условными обозначениями:

- A – зола;
- A^r – процентное содержание золы в рабочем топливе;
- A^a – процентное содержание золы в аналитической пробе топлива;
- A^d – процентное содержание золы в сухом топливе.

Для получения достоверных результатов при определении зольности необходимо соблюдать следующие условия [3]:

а) озоление топлива следует проводить в свободном доступе воздуха и при возможно низкой температуре. Для ископаемого топлива рекомендуется температура озоления $800\text{ }^\circ\text{C}$, для растительного – $500\text{ }^\circ\text{C}$. Более высокую температуру озоления следует применять для топлив с высоким содержанием карбонатов кальция, для полного разложения которых требуется повышенная температура.

б) при озолении недопустимо воспламенение навески топлива, так как при пламенном горении происходит унос несгоревших твердых частиц топлива. Чтобы предотвратить появление пламени необходимо понизить температуру печи, либо замедлить скорость продвижения навесок в зону наиболее высокой температуры.

в) образовавшаяся зола должна быть прокалена до постоянной массы. В случае определения зольности растительного топлива повторные прокаливания прекращают с наступлением убыли веса на одно и то же значение, так как повторные прокаливания золы связаны с непрерывной убылью ее массы из-за постоянного улетучивания щелочей.

Для определения зольности необходимо следующее оборудование:

- весы с погрешностью взвешивания не более $0,1\text{ мг}$;
- муфельная печь с температурой нагрева $900\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$;
- лодочки фарфоровые, которые должны быть предварительно прокалены и пронумерованы (см. рис. 5);
- металлическая подставка, на которую помещаются лодочки, и размер которой позволяет легко вводить ее в муфельную печь;
- щипцы, с помощью которых подставка с лодочками вводится в печь;
- эксикатор.

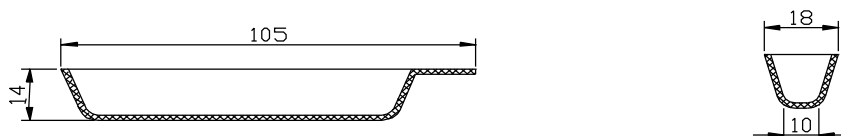


Рис. 5. Лодочки фарфоровые

Определение зольности бурых и каменных углей, антрацита и горючих сланцев проводится двумя методами: медленным и ускоренным.

5.1.1. Метод медленного озоления

Сущность метода заключается в установке пробы топлива в холодную печь, нагреваемую с определенной скоростью до температуры 815 ± 15 °С и выдерживании при этой температуре до постоянной массы. Для определения зольности каменных углей допускается более высокая скорость нагрева печи.

Для определения зольности угля используют аналитическую пробу, измельченную до размера частиц 0,2 мм. Перед началом определения аналитическую пробу тщательно перемешивают.

Проведение испытания:

1. Взвесить пронумерованную и прокаленную до постоянной массы лодочку;

2. Отобрать шпателем анализируемую пробу в количестве $1 \pm 0,1$ г и распределить равномерным слоем, не допуская насыпания топлива на края лодочки;

3. Лодочку с навеской топлива вновь взвесить;

4. Лодочку с навеской поместить в холодную муфельную печь.

Нагреть муфельную печь следует постепенно:

– для бурых углей и горючих сланцев начальную температуру муфельной печи повышают в течение 30 мин. до температуры 250 °С, в течение следующих 30 мин. повышают температуру до 500 °С, затем в течение 60 мин. до 815 ± 15 °С и выдерживают при этой температуре 60 мин.

– для каменных углей и антрацитов начальную температуру печи повышают до 500 °С в течение 30 мин., затем в течение следующих 30–60 мин. до 815 ± 15 °С и выдерживают при этой температуре 60 мин.

5. После прокаливания лодочку вынуть из печи;

6. Охладить лодочку с зольным остатком до комнатной температуры и взвесить;

7. Поставить лодочку в печь для контрольного прокаливания на 15 мин., контрольное прокаливание повторять до тех пор, пока разность масс при двух последних взвешиваниях не будет менее 1 мг.

Примечание: Для получения достоверных результатов и сходимости двух параллельных определений масса навесок должна быть одинаковой, а все условия анализа строго соблюдены.

5.1.2. Метод ускоренного озоления

Сущность метода ускоренного озоления заключается в установке пробы топлива в предварительно разогретую до заданной температуры печь и выдерживании при этой температуре до постоянной массы.

Проведение испытания:

1. Разогреть муфельную печь до температуры 815 ± 15 °С – для каменных и бурых углей, лигнитов и антрацитов; 865 ± 15 °С – для горючих сланцев;
2. Взвесить предварительно прокаленную и пронумерованную фарфоровую лодочку;
3. Отобрать шпателем анализируемую пробу топлива в количестве $1 \pm 0,1$ г и поместить в лодочку равномерным слоем, не допуская насыпания на края;
4. Взвесить лодочку вместе с пробой и установить ее на подставку;
5. Открыть дверцу муфельной печи и поместить подставку с лодочкой у самого входа в печь и выдержать в таком положении 5 минут;
6. Продвинуть подставку с лодочкой в муфельную печь со скоростью 1–2 см/мин., закрыть печь (постепенное продвижение проб необходимо для того, чтобы предотвратить их воспламенение или растрескивание, при которых возможен выброс части топлива из лодочек и уменьшение веса пробы);
7. По окончании озоления подставку с лодочками вынуть из муфельной печи, охладить на воздухе, затем в эксикаторе до комнатной температуры;
8. Лодочки с зольным остатком взвесить;
9. Поставить лодочки в печь для контрольного прокаливания на 15 минут.

Продолжительность озоления навесок испытуемого топлива и температура муфельной печи указана в таблице 7.

Таблица 7

Продолжительность озоления навесок и температура муфельной печи

Вид топлива	Температура печи, °С	Продолжительность озоления, мин.
Каменные угли и антрацит	815 ± 15	25
Бурые угли	815 ± 15	20
Сланцы горючие	865 ± 15	20

Контрольные прокаливания проводят до тех пор, пока изменение массы станет не более 1 мг.

Обработка результатов:

Результаты взвешиваний при определении зольности занести в таблицу 8.

Средняя зольность аналитической пробы в % равна:

$$A_{\text{cp}}^a = \frac{A_1^a + A_2^a}{2}.$$

Таблица 8

Определение зольности (топлива, шлака, уноса)

№ навески	№ лодочки	Масса лодочка, г	Масса лодочки с пробой, г				Масса пробы до прокаливания, г	Масса золowego остатка, г	Зольность аналитической пробы, %
			до прокаливания	после прокаливания					
				первого	второго	третьего			
		g	G'	G_1''	G_2''	G_3''	$G_{п} = G' - g$	$G = G_i'' - g$	$A^a = (G / G_{п})100$
1									
2									

где G_i'' – масса лодочки с зольным остатком после последнего прокаливания, г.

Пересчет зольности аналитической пробы на сухую и рабочую массу в % производят по формулам:

$$A^d = A_{cp}^a \frac{100}{100 - W^a},$$

$$A^r = A_{cp}^a \frac{100 - W_t^r}{100 - W^r},$$

где W^a и W_t^r – содержание в испытуемой пробе соответственно аналитической и рабочей влаги, %.

Вычисление результатов испытания аналитической пробы, а также пересчет результатов на сухую и рабочую массу производят до сотых долей процента.

Допускаемые расхождения между результатами двух параллельных определений не должны превышать величин, указанных в таблице 9.

Таблица 9

Допускаемые расхождения между результатами двух определений

Зольность (A^a , %)	Допускаемые расхождения между результатами (при одинаковой влажности пробы)	
	в одной лаборатории, абс. %	в разных лабораториях, абс. %
До 10	0,2	0,3
От 10 до 20	0,3	0,4
От 20-25	0,4	0,5
Свыше 25	0,5	0,7

Если расхождение между результатами двух параллельных определений превышает указанную величину, то проводят третье определение и за окончательный результат принимают среднее арифметическое ре-

результатов двух наиболее близких определений в пределах допускаемых расхождений.

При возникновении разногласий в оценке зольности топлива, а также при определении зольности породных прослоек определения проводят основным методом (методом медленного озоления).

5.2. Определение содержания горючих веществ в золе уноса, шлаке и провале

Содержание горючих в золе уноса, шлаке и провале определяют по разности $(100 - A^d)$ путем их прокаливания при температуре 800 ± 20 °С согласно методике определения зольности. Потери при прокаливании золы уноса, шлака или провала принимаются за содержание в ней горючих.

5.3. Контрольные вопросы

1. Дайте определение зольности топлива.
2. Как влияет содержание золы в топливе на работу котлоагрегата?
3. От чего зависят количество и состав золы?
4. Какие основные превращения протекают при прокаливании золы?
5. По какому ГОСТ проводится определение зольности, в чем заключается сущность определения?
6. Какие способы определения зольности Вы знаете, и чем они между собой отличаются? В каких случаях определение зольности можно проводить только одним из способов?
7. Какие условия необходимо соблюдать при определении зольности для получения достоверных результатов?
8. Напишите формулы расчета зольности аналитической пробы топлива, пересчет на сухую и рабочие массы.
9. Что такое контрольное озоление? Как и с какой целью, оно проводится?
10. Как влияет зольность различных видов топлива на производство теплоты сгорания.
11. Что такое шлак? Какие бывают шлаки?

6. Выход летучих веществ и характеристика коксового остатка топлива

Одними из наиболее важных теплотехнических характеристик топлив являются величина выхода летучих веществ и свойства коксового остатка.

При нагревании до высоких температур без доступа воздуха уголь разлагается, при этом выделяются газо- и парообразные продукты, об-

разрушающиеся при термическом разложении нестойких сложных, содержащих кислород углеводородистых соединений горючей массы топлива. Выделяемые газо- и парообразные продукты называются летучими веществами. В состав летучих веществ входят горючие газы: водород, углеводороды, сернистый газ, двуокись и окись углерода, и негорючие газы – углекислота и водяные пары.

Летучие вещества не содержатся в свободном виде в топливе, образуются при нагревании, поэтому говорят не о содержании летучих веществ, а об их выходе.

После удаления летучих веществ в зависимости от температуры нагревания остается твердый остаток, кокс или полукокс.

У топлива разного происхождения и разной степени углефикации разные выходы летучих веществ и температура начала термического реагирования. Так у торфа температура начала газовыделения 160 °С и выход летучих веществ 70 % (на сухое беззольное топливо) у бурого угля температура начала газовыделения 200–260 °С и выход летучих веществ составляет 35–60 %. У каменного угля марок Г (газового) и Д (длиннопламенного) выход летучих составляет 30–50 %, при температуре реагирования 260–330 °С. У тощих (Т) углей и антрацитов выход летучих мал и соответственно равняется 11–13 % и 2–9 % при температуре реагирования 350 °С. Из этого следует, что топливо с малой степенью углефикации (торф, бурый уголь) характеризуется наименьшей химической стойкостью и наибольшим выходом летучих веществ. Это объясняется повышенным содержанием слабо связанных функциональных групп в макромолекулах органической части топлива. Частичная перестройка непрочных звеньев макромолекул в процессе углефикации постепенно повышают термическую стойкость органического вещества топлива и уже у каменного угля реакции реагирования начинаются при температуре 260 °С и выше. Термические процессы в антраците начинаются еще при более высокой температуре. Иначе говоря, по мере увеличения химического возраста топлива выход летучих веществ уменьшается, а температура их выхода увеличивается. Чем выше выход летучих веществ, тем быстрее воспламеняется топливо и тем глубже оно выгорает. Поэтому выход летучих веществ оказывает непосредственное влияние на организацию топочного процесса, выбор объема топочной камеры и полноту сжигания топлива.

Выход летучих веществ рассчитывается на горючую массу V^{daf} и в таком виде является основным классификационным параметром ископаемых углей.

По выходу летучих и одновременно определяемой спекаемости можно приближенно предугадать свойства и состав угля.

Твердая часть топлива, оставшаяся после выхода летучих веществ, называется нелетучим остатком, а для спекающихся углей – коксом, который состоит из углерода и минеральной части. Способность топлива при химическом разложении образовывать более или менее прочный кокс называется спекаемостью. Термические преобразования топлива в процессе выхода летучих веществ приводят к изменению структуры твердой части, в результате чего коксовый остаток может быть спекшимся (твердым, сплавленным), слабоспекшимся (разрушающимся при надавливании) и порошкообразным. Торф, бурый уголь, антрацит и некоторые виды каменного угля образуют порошкообразный нелетучий (коксовый) остаток, в связи с чем их относят к категории неспекающихся топлив. Каменные угли средней степени углефикации, такие как угли марок П, К, ПС образуют коксовый остаток более или менее плотной структуры и относятся к категории спекающихся углей. Более молодые каменные угли марок Д и Г, а также уголь марки Т с высокой степенью углефикации, дают слабо слипшийся коксовый остаток.

Характеристика кокса и спекаемость угля имеют большое значение для топочных процессов, так структура коксового остатка играет роль при сжигании угля в печах на колосниковых решетках. В энергетических котлах при факельном сжигании топлива в объеме топки или циркулирующем кипящем слое характеристика кокса значения не имеет.

По выходу летучих веществ и виду коксового остатка уголь относят к той или иной марке. Так например, к длиннопламенным углям марки Д относят угли, дающие более 37 % летучих веществ и образующие порошкообразный или слипшийся коксовый остаток, коксовые угли марки К дают 18–27 % летучих веществ и сплавленный плотный остаток, тощие угли марки Т дают летучих веществ менее 8 % и неспекающийся остаток.

Показатели выхода летучих веществ и спекаемости топлива – основные при определении рациональных путей его использования. При энергетическом использовании топлив эти показатели необходимы для выбора рационального способа подготовки и сжигания топлива. Так, например, их учитывают при расчете и конструировании топочных устройств, а также при выборе тонкости помола топлива.

6.1. Метод определения выхода летучих веществ

Определение выхода летучих веществ проводится по ГОСТ6382-2001 и распространяется на бурые и каменные угли, антрациты, горючие сланцы, продукты обогащения и брикеты. Сущность метода заклю-

чается в нагревании навески испытуемого топлива без доступа воздуха при температуре 900 °С в течение 7 минут и определении выхода летучих веществ в процентах по потере массы навески за вычетом потери массы, обусловленной влажностью пробы [9].

Для получения достоверных результатов необходимо соблюдать следующие факторы, влияющие на выход летучих веществ:

– *Температура нагрева.* Определение выхода летучих веществ по стандарту проводится при температуре 900 °С. При колебаниях температуры в муфельной печи более чем на ± 10 °С отклонения значений выхода летучих превышают допускаемые по стандарту. Для обеспечения указанных требований в муфельной печи должна быть зона с устойчивой температурой, контролируемой термопарой.

– *Продолжительность нагрева.* Выделение основной массы летучих заканчивается через 6–7 минут нагрева при температуре 900 °С. Дополнительная выдержка топлива при этой температуре незначительно увеличивает выход летучих, а также при этом увеличивается вероятность выгорания углерода кокса. Поэтому необходимо выдерживать продолжительность нагрева топлива точно 7 минут. Температура, понизившаяся при установке тиглей в печь, снова должна достичь 900 ± 5 °С не более чем за 4 минуты. В противном случае испытание повторяют.

– *Тигли.* Для определения выхода летучих веществ применяются фарфоровые или кварцевые тигли конической формы с пришлифованными крышками, допускающими свободное удаление выхода летучих веществ, но препятствующие проникновению кислорода. Для проведения анализа важно, чтобы крышка плотно прилегала к тиглю, что необходимо проверять каждый раз перед началом проведения опыта. Тигли и крышки должны быть пронумерованы и прокалены до постоянной массы, и храниться в эксикаторе.

– *Подставки.* Для установки тиглей в муфельную печь применяются подставки из жаропрочной стали. Размеры ячеек в подставках должны быть такими, чтобы расстояние между дном тигля и подом печи составляло около 20 мм.

Для определения выхода летучих веществ необходимо следующее оборудование:

– муфельная печь с зоной постоянной температуры 900 ± 5 °С (см. рис. 6);

– тигель высокой формы с крышкой фарфоровый или кварцевый (см. рис. 7);

– подставка из жаропрочной стали на шесть тиглей (см. рис. 8);

– пресс и матрица для изготовления брикетов (см. рис. 9);

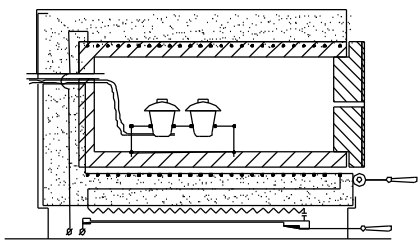


Рис. 6. Печь муфельная

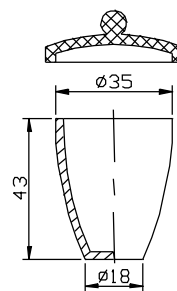


Рис. 7. Фарфоровый тигель с крышкой

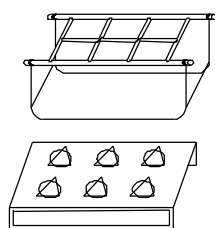


Рис. 8. Подставки для тиглей

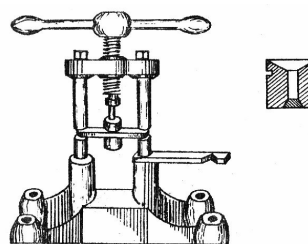


Рис. 9. Пресс и матрица для изготовления угольных брикетов

- щипцы для установки подставки с тиглями в печь;
- весы с погрешностью не более 0,1 мг;
- эксикатор с осушающим веществом.

Проведение испытания:

1. Разогреть муфельную печь до температуры 900 ± 5 °С;
2. Взвесить пустой тигель с крышкой;
3. Аналитическую пробу топлива перемешать и взять из двух-трех мест на разной глубине навеску массой $1 \pm 0,1$ г;
4. Тигель с навеской закрыть крышкой и взвесить;
5. Установить взвешенные тигли на подставку;
6. Подставку с тиглями быстро поместить в муфельную печь и закрыть дверцу печи;
7. Тигли выдержать в закрытой печи в точно 7 минут (время отсчета начинается с момента установки тиглей);
8. Подставку с тиглями с помощью щипцов вынуть из муфельной печи и охладить на воздухе в течение 5 минут;
9. Не снимая крышек, перенести тигли щипцами в эксикатор и охладить до комнатной температуры;
10. После охлаждения тигли взвесить с точностью до 0,1 мг.

При определении выхода летучих веществ навески бурых углей, а также каменных углей с выходом летучих веществ более 20 %, дающих

порошкообразный или слипшийся нелетучий остаток, предварительно брикетируют на лабораторном прессе (см. рис. 9):

- навеску массой $1 \pm 0,1$ г поместить в матрицу пресса;
- поворотом рукоятки пресса опускают пуансон до упора, нажимая на уголь;
- немного ослабить рукоятку пресса и откинуть пластину;
- выдавить из матрицы с помощью рукоятки полученный брикет;
- брикет поместить в предварительно взвешенный тигель, закрыть крышкой и вновь взвесить. Далее определение выхода летучих веществ выполнять как для каменных углей.

Обработка результатов:

Результаты взвешиваний занести в таблицу 10.

Таблица 10

Определение выхода летучих веществ

№ навески	№ тигля	Масса тигля, г	Масса тигля с пробой, г		Потеря массы пробы, г	Масса пробы до прокаливания, г	Влага аналитической пробы, %	Выход летучих веществ в аналитической пробе, %
			до определения	после определения				
		g	G'	G''	$\Delta G = G' - G''$	$G_T = G' - g$	W_{cp}^a	$V^a = \frac{\Delta G}{G_T} 100 - W_{cp}^a$
1								
2								

Среднее значение выхода летучих веществ в аналитической пробе в %:

$$V_{cp}^a = \frac{V_1^a + V_2^a}{2}.$$

Выход летучих веществ в пересчете на горючую массу в % вычисляется по формуле:

$$V^{daf} = V_{cp}^a \frac{100}{100 - W^a - A^a}.$$

где W^a , A^a – соответственно влажность и зольность аналитической пробы исследуемого топлива.

Результаты испытания вычисляют с точностью до второго десятичного знака, а окончательный результат округляют до первого десятичного знака.

Примечания:

а) Температура, понизившаяся при установке тиглей в печь, снова должна достичь 900 ± 5 °С не более чем за 4 мин. В противном случае испытания повторяют.

б) Выход летучих веществ определяют параллельно в двух навесках. Навески одной и той же пробы не рекомендуется испытывать на одной подставке.

в) Все свободные места на подставке заполняются пустыми тиглями с крышками.

г) Если на внешней поверхности тигля или на его крышке образовался черный налет, то определение следует повторить.

Определение выхода летучих веществ в каждой пробе производят параллельно по двум навескам. За окончательный результат принимают среднее арифметическое в пределах допустимых расхождений.

Допустимые расхождения между результатами двух параллельных определений выхода летучих веществ по одной аналитической пробе не должно превышать величин, указанных в таблице 11.

Таблица 11

Допускаемые расхождения между результатами

Выход летучих веществ	Допускаемые расхождения полученных результатов	
	в одной лаборатории, %	в разных лабораториях, %
До 10	0,3 абс.	0,5 абс.
Свыше 10	3,0 от среднего результата	4,0 большего результата

В противном случае проводят третье определение. За окончательный результат принимают среднее арифметическое двух наиболее близких определений.

6.2. Характеристика нелетучего остатка

Нелетучие остатки, полученные после определения выхода летучих веществ, характеризуются в зависимости от внешнего вида и прочности следующим образом:

- порошкообразный;
- слипшийся – при легком нажиме пальцем рассыпается в порошок;
- слабоспекшийся – при легком нажиме пальцем рассыпается на отдельные кусочки;
- спекшийся, не сплавленный – для раскалывания на отдельные кусочки необходимо приложить усилие;
- сплавленный, не вспученный – плоская лепешка с серебристым металлическим покрытием;
- сплавленный, вспученный остаток с серебристым металлическим блеском поверхности, высотой менее 15 мм;
- сплавленный, сильно вспученный – вспученный нелетучий остаток с серебристым металлическим блеском поверхности высотой более 15 мм.

Если в результате испытания каменного угля с выходом летучих более 20 % получен порошкообразный или слипшийся нелетучий остаток, то испытания повторяют с брикетированными навесками этого угля и выход летучих веществ вычисляют по результатам второго испытания. Нелетучий остаток в этом случае характеризуют по результатам не брикетированной навески.

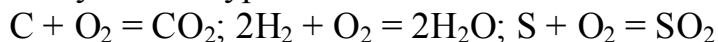
6.3. Контрольные вопросы

1. Что называют летучими веществами, и какие соединения входят в их состав?
2. По какому ГОСТ проводится определение выхода летучих веществ и в чем заключается сущность определения?
3. Перечислите факторы, влияющие на получение достоверных результатов при определении летучих веществ, дайте каждому краткое пояснение.
4. Приведите классификацию нелетучего остатка.
5. Назовите виды топлив, которые относятся к категории неспекающихся, спекающихся, слипшихся топлив.
6. В каких случаях при определении выхода летучих веществ навеску необходимо брикетировать?
7. Напишите формулу расчета выхода летучих веществ аналитической пробы топлива.
8. Напишите формулу расчета выхода летучих веществ на горючую массу.
9. Какой марке угля соответствует порошкообразный, слипшийся коксовый остаток?
10. Как зависит выход летучих веществ от степени углефикации топлива?
11. Объясните, как и от чего зависят количество и состав летучих веществ.
12. Как зависит реакционная способность топлива от выхода летучих веществ?

7. Теплота сгорания топлива

Важнейшим показателем качества топлива является его теплотворная способность или калорийность, которая определяет его энергетическую ценность и представляет собой количество теплоты, выделяющейся в ходе химических реакций окисления горючих компонентов топлива газообразным кислородом. К горючим элементам в топливе относятся

углерод С, водород Н, и летучая горючая сера S. Их горение может быть представлено следующими уравнениями:



В процессе горения горючих элементов при сжигании 1 кг топлива выделяется теплота:

- углерода С – 34,1 МДж/кг;
- серы S – 9,3 МДж/кг;
- водорода Н – 143 МДж/кг (при условии образования воды, а не водяного пара, в противном случае 120 МДж/кг) [10].

Теплота сгорания зависит от влажности, зольности, элементного состава органической массы топлива. Теплота сгорания твердых топлив тем выше, чем меньше в своем составе оно содержит количество балласта – влаги и золы. По элементному составу: теплота сгорания топлива тем выше, чем больше в нем содержится основного горючего элемента – углерода. Количество выделяемой при сжигании топлива теплоты зависит также от степени углефикации, чем моложе топливо, тем больше внутренний балласт и тем меньше теплота сгорания. Так теплота сгорания органической массы торфа 21000–23400 кДж/кг, у бурого угля – 27300–31000 кДж/кг, а у каменного угля теплота сгорания уже составляет 31900–36700 кДж/кг.

В зависимости от вида массы топлива различают теплоту сгорания:

- Q^r – теплота сгорания топлива в рабочем состоянии;
- Q^d – теплота сгорания сухой массы топлива;
- Q^{daf} – теплота сгорания сухой беззольной массы.

Величины Q^r и Q^d зависят от химического состава горючей и минеральной части топлива и от количества балласта в нем. Теплота сгорания сухой беззольной массы топлива зависит только от степени углефикации.

Различают высшую и низшую теплотворную способность топлива.

Высшей теплотворной способностью топлива Q_s^r называют все количество теплота, выделенное 1 кг топлива при его полном сгорании, если образующиеся при этом водяные пары конденсируются в воду. Но при сжигании топлива в топке образовавшаяся вода уходит в виде пара с продуктами горения, не отдав скрытой теплоты конденсации. Поэтому различают еще полезную, или другими словами низшую, теплоту сгорания топлива.

Низшей теплотворной способностью Q_i^r топлива называют тепло, выделенное 1 кг топлива при его полном сгорании за исключением теплота, затраченного на испарение воды, содержащейся в топливе и обра-

зующейся при его сгорании. В энергетических установках влага в продуктах сгорания остается в парообразном состоянии и теплота, затраченная на ее испарение, теряется. Чем больше влажность топлива, тем меньше Q_i^r . Низшую теплоту сгорания топлива в рабочем состоянии принято использовать в качестве основного показателя энергетической ценности топлива. Q_i^r при нормальной влажности угля W_i^r и зольности A^r требуется для подсчета количества угля и производительности мельниц, необходимых для обеспечения паропроизводительности котла.

Паровые котлы одинаковой производительности могут потреблять существенно разное количество топлива, так как его теплота сгорания у разных видов изменяется достаточно в широких пределах. Для сравнения экономичности работы электростанций и упрощения расчетов при сжигании различных видов топлива введено понятие *условного топлива*, имеющего теплоту сгорания $Q_{\text{ут}} = 29,3$ МДж/кг.

Потребление разных видов топлива электростанциями может быть пересчитано в условное топливо по соотношению:

$$B_{\text{ут}} = B_{\text{н}} \cdot \frac{Q_i^r}{Q_{\text{ут}}},$$

где $B_{\text{ут}}$ – масса эквивалентного количества условного топлива, кг; $B_{\text{н}}$ – масса натурального топлива, кг [10].

При проектировании котельных установок и для проведения испытаний наиболее точно теплота сгорания должна быть определена только экспериментально сжиганием некоторого его количества в строго определенных условиях и измерением выделяющегося при этом тепла. Определение теплоты сгорания проводится согласно ГОСТ 147-95.

7.1. Методика определения теплоты сгорания

Сущность метода определения высшей теплоты сгорания и вычисление низшей теплоты сгорания бурых и каменных углей, антрацита, горючих сланцев, лигнитов, а также продуктов их обогащения и термической обработки, брикетов и торфа заключается в полном сжигании навески массы испытуемого топлива в калориметрической бомбе в изотермическом режиме при постоянном объеме в среде сжатого кислорода под давлением $29,4 \cdot 10^5$ Па (30 кгс/см²) и измерении подъема температуры воды в калориметрическом сосуде, а также в определении поправок на теплоту, выделяемую при сжигании запальной проволоки и теплоту образования и растворения в воде серной и азотной кислот [11].

Определение удельной теплоты сгорания энергетического топлива проводят на калориметре сжигания АБК-1с бомбой [12].

Калориметр АБК-1 предназначен для измерения теплоты сгорания энергетического топлива (твердого, жидкого и газообразного) в соответствии со следующими нормативными документами:

- твердого по ГОСТ 147-95,
- жидкого по ГОСТ 21261-91,
- газообразного по ГОСТ 10062-75.

Принцип действия калориметра заключается в измерении изменения температуры калориметрической системы с заранее известной эффективной теплоемкостью при сжигании строго определенного количества исследуемого топлива [12].

Схематически калориметр изображен на рисунке 10.

В корпусе 4 калориметра закреплена адиабатическая оболочка 2, выполненная в виде стакана. Пространство между ними заполнено воздухом. В полости адиабатической оболочки жестко закреплен калориметрический сосуд, выполненный в виде стакана с двойными стенками 6 и 7.

Калориметрический сосуд выполнен герметичным и заполнен теплоносителем – дистиллированной водой 1. Сосуд стационарно закреплен внутри адиабатической оболочки, исключаящей теплообмен калориметрического сосуда с окружающей средой.

В герметично закрытом пространстве между стенками сосуда 6 и 7 для циркуляции теплоносителя (воды) размещен делитель потока 8, а также магнитная мешалка 9 и нагреватель для подогрева сосуда 5 из проволоки, намотанной по внутренней стенке калориметрического сосуда 6.

Внутренняя полость сосуда закрыта тонкостенной крышкой 19, имеющей тепловой контакт с внутренней стенкой калориметрического сосуда. Крышка теплоизолирована от внешней среды воздушным зазором, полированным отражающим экраном 20 и теплоизоляцией.

Конструкция калориметрического сосуда позволяет исключить из процесса измерения теплоты сгорания его заполнение водой и взвешивание.

В полость калориметрического сосуда вставляется гладкостенная калориметрическая бомба 18, имеющая тепловой контакт с внутренней стенкой сосуда. Калориметрическая бомба самоуплотняющаяся представляет собой перевернутый стальной толстостенный стакан, на котором расположены два клапана, любой из которых служит для заполнения бомбы кислородом и сбросом давления из бомбы после сжигания топлива. В верхней части бомбы по бокам расположены два отверстия, служащие для присоединения кислородо-проводной трубки (присоединение трубки допускается к любому из отверстий). Заполнение калориметрической бомбы кислородом осуществляется при помощи устройства заправки кислородом (УЗК).

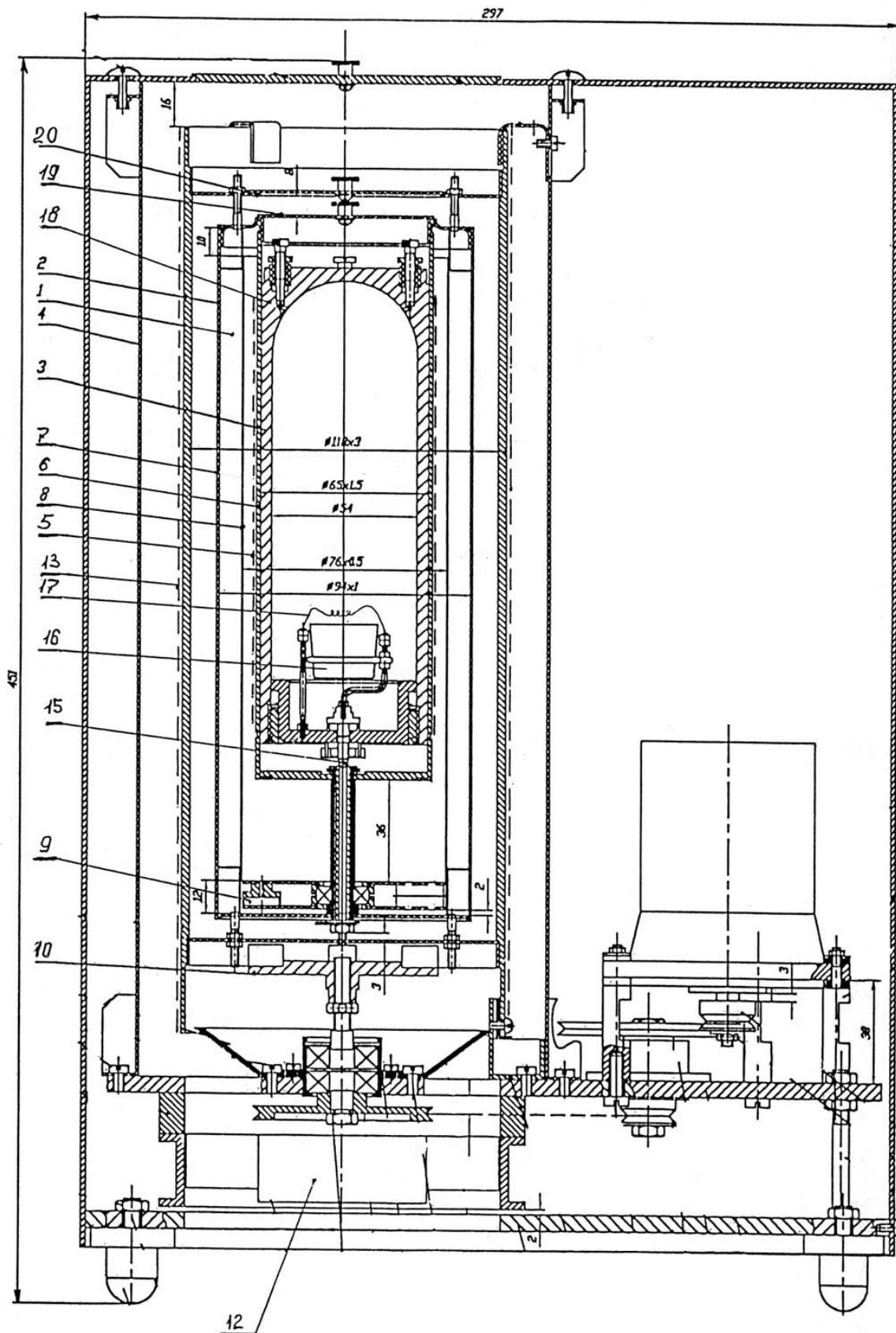


Рис. 10. Схема калориметра АБК-1

Кислородный баллон высокого давления через редуктор подсоединяется медной соединительной трубкой к входному штуцеру УЗК. К выходному штуцеру устройства подсоединяется медной трубкой (с голубым покрытием) калориметрическая бомба. Манометр М1 показывает входное давление. С помощью манометра М2 задается требуемое давление в бомбе. Подача кислорода в бомбу осуществляется электромагнитным клапаном. Отключение клапана производится контактами манометра М2.

Внутри калориметрической бомбы установлена чашечка (тигель) 16, выполненная из нержавеющей огнеупорной стали, с исследуемым образцом. Поджиг вещества осуществляется проволочной спиралью 17, напряжение на которую подается через контакт 15 и корпус бомбы 18.

На внешней поверхности калориметрического сосуда 7 для измерения его температуры размещен медный термометр сопротивления, который несет информацию о температуре сосуда T_c .

Калориметрический сосуд и адиабатическая оболочка имеют датчики температуры, которые находятся на наружной поверхности сосуда и на внутренней поверхности оболочки, теплообмен между которыми необходимо устранить. Адиабатическая оболочка снабжена нагревателем 13. На корпусе калориметра также расположен термометр сопротивления, измеряющий температуру T_k .

При сгорании навески топлива происходит выделение тепла, в результате чего температура калориметрического сосуда T_c растет. Одновременно изменяется температура адиабатической оболочки, T_a , таким образом, что разность температур сосуда и адиабатической оболочки ($T_c - T_a$) сохраняется минимальной, т. е. в идеальном случае между сосудом и оболочкой теплообмен отсутствует, а в начальном и конечном периодах $T_c = T_a$.

Вентилятор 12 служит для продувания воздуха между корпусом и оболочкой и охлаждения оболочки до температуры, близкой к комнатной. Калориметр АБК-1 рассчитывает подъем температуры калориметрического сосуда с учетом поправки на теплообмен калориметрического сосуда с оболочкой.

Управление работой калориметра и расчет результатов измерения осуществляется системой управления, на базе персонального компьютера. Программа расчета результата измерения теплоты сгорания топлива проводит коррекцию результата по данным анализа на образование кислот, содержание серы, водорода, влаги и вычисляет низшую теплоту сгорания в соответствии с требованиями [11].

7.2. Работа калориметра

Калориметр работает в трех режимах, включаемых с экрана монитора: «Настройка», «Калибровка», «Измерение» [12].

Режим «Настройка» служит для настройки калориметра в процессе его эксплуатации.

Раздел «Параметры бомбы» содержит значения величины энергетического эквивалента и среднюю величину количества тепла, при котором это значение было определено.

Раздел «Параметры расчета» содержит информацию об удельной теплоте сгорания вспомогательных материалов, используемых в опыте (запальной проволочки).

В режиме «Калибровка» выполняется калориметрический опыт по сжиганию навески стандартного вещества – бензойной кислоты с точно известной теплотой сгорания и определяется энергетический эквивалент. В «Рабочем режиме» энергетический эквивалент задан. Результаты калибровочных измерений хранятся в архиве «Архив измер.».

В режиме «Измерение» – в «Рабочем режиме» сжигается исследуемое вещество и определяется его теплота сгорания. Результаты измерения теплоты сгорания топлив, выполненных в режиме «измерение» хранятся в архиве «Архив измер.».

7.3. Подготовка к испытанию

Подготовка к проведению калориметрического опыта складывается из подготовки навески, бомбы и помещения.

Испытание должно проводиться в отдельной комнате, защищенной от прямого воздействия солнечных лучей с малыми колебаниями температуры и влажности воздуха. В комнате не должно быть разогретых нагревательных приборов, оборудования, работающего с выделением тепла, а также включенных вентиляторов, создающих сильные потоки воздуха. Изменение температуры окружающего воздуха за время работы должно быть не более 1 °С за 30 мин и ее значения указываются при записи результатов испытания. Во время определения теплоты сгорания двери и окна должны быть плотно закрыты.

7.3.1. Подготовка навески топлива

Аналитическую пробу топлива, подготовленную по ГОСТ 10742-71 [5], перемешивают в банке и берут навеску топлива массой:

- для бурых и каменных углей – 0,8–1,0 г;
- для торфа и топлива с низкой теплотой сгорания – 1 г и более.

Взвешивают с погрешностью не более 0,2 мг.

Сжигание испытуемого образца производят в виде порошка или брикета. Торф, бурые угли и каменные с зольностью до 35 % сжигают в виде брикета. Топливо с зольностью более 35 % или топливо, из которого не представляется возможным изготовить брикет (антрацит, горючие сланцы и др.), сжигают в виде порошка. При сжигании низкокалорийных топлив, не полностью сгорающих при давлении кислорода 25–30 кгс/см², применяют давление до 35 кгс/см².

Если навеска топлива при сгорании разбрасывается и частицы ее, попадая в воду на дне бомбы, остаются несгоревшими, то при повторном определении воду в бомбу не наливают.

В случае, когда не удается достичь оптимального подъема температуры в калориметрическом сосуде, добавляют взвешенное количество вещества с известной высшей теплотой сгорания и тщательно перемешивают. При вычислении теплоты сгорания необходимо из общего количества теплоты вычесть количество теплоты, выделенной при сжигании добавляемого вещества.

7.3.2. Подготовка брикета

Для изготовления брикетов твердого топлива применяется специальный пресс, общий вид которого представлен на рисунке 11.

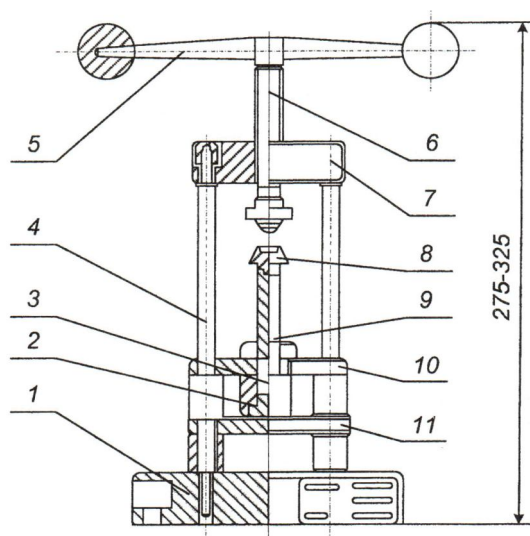


Рис. 11. Пресс для брикетирования:

1 – основания; 2 – матрица; 3 – игла; 4 – стойка; 5 – ручка; 6 – винт; 7 – направляющая; 8 – толкатель; 9 – пуассон; 10 – планка с пазом; 11 – планка откидная

На основании 1 закреплены две стойки 4. Сверху на стойках крепится направляющая 7, в которой вращается винт 6 ручкой 5. На откидную планку 11 в паз планки 10 устанавливается наполненная порошком твердого топлива матрица 2 с предварительно вставленным в нее осно-

ванием с иглой 3. Пуассон 9, в который вставлен толкатель 8 заводится в матрицу. Вращая ручку 5, доводят винт до соприкосновения с толкателем и прилагают усилие на ручку 5. Через некоторое время немного отвернуть ручку 5 и затем отодвинуть планку откидную 11 и выдавить пуассоном основание с иглой 3, на которой находится спрессованный плотный брикет. Взявшись за брикет безворсовой салфеткой, осторожно вращая, снять его с иглы.

Полученный брикет поместить в предварительно взвешенный тигель и вновь взвесить. Вес брикета определить по разнице веса тигля с брикетом и весом пустого тигля.

Перед началом брикетирования порошка топлива другого наименования все детали пресса промываются в этиловом спирте.

Навески топлива с зольностью более 35 % или топлива, из которого невозможно изготовить брикет, помещают в чашечку в виде порошка. Взвешивание навески топлива во всех случаях лучше производить в тигле (чашечке) для сжигания.

Дно чашечки выстилается прокаленным при 800 °С волокнистым асбестом, необходимым для предотвращения взаимодействия материала чашечки с топливом, асбест также способствует полноте выгорания навески, особенно в случае высокозольного топлива (с зольностью более 35 %), сжигаемого в виде порошка. После чего чашечка с асбестом взвешивается.

Во взвешенную чашечку, на слой асбеста кладут приготовленный брикет или насыпают топливо и вновь взвешивают. Массу взятого для сжигания топлива находят по разности численных значений результатов взвешиваний.

Для запала навески используют металлическую проволоку, которую нарезают с помощью шаблона на отрезки равной длины (60–120 мм) и взвешивают вместе 10–15 отрезков и вычисляют среднюю массу одного отрезка. Все взвешивания производятся с погрешностью не более $\pm 0,2$ мг.

Удельную теплоту сгорания проволоки для запала в зависимости от материала, из которого она изготовлена, принимают по таблице 12.

Таблица 12

Удельная теплота сгорания

Наименование материала	Удельная теплота сгорания проволоки, МДж/кг
Железо	6,69
Никелин	3,24
Медь	2,51

Чашечку с брикетом поместить в кольцо держателя бомбы.

Запальную проволочку продеть через отверстие в брикете, затем один конец проволочки продеть через отверстие в электроде и зажать подвижной трубкой. Другой конец проволоки продеть через отверстие на втором электроде и также прижать трубкой. Брикет должен провисать в тигле, проволока не должна касаться стенок чашечки и электродов. При испытании навески топлива в виде порошка проволока должна быть несколько углублена в порошок, но так, чтобы не свернулась в петлю и не касалась стенок чашечки.

7.3.3. Подготовка калориметрической бомбы к испытанию

Налить с помощью пипетки 1 мл дистиллированной воды в крышку бомбы [12]. Вода предназначена для насыщения внутреннего пространства бомбы водяными парами и для растворения в ней образующихся окислов азота и серы при сжигании навески топлива.

Установить крышку бомбы в подставку и сначала рукой завинтить стакан бомбы, а затем более плотно затянуть ключом.

Заполнение бомбы кислородом:

1. Закрывать оба клапана у бомбы. Усилия не прилагать!
2. Заполнить бомбу кислородом. Для этого присоединить кислородоподводящую трубку УЗК к любому из боковых отверстий бомбы.
3. Открыть любой впускной клапан бомбы (второй клапан должен быть закрыт).
4. Открыть вентиль баллона и через устройство УЗК подать кислород в бомбу. Бомбу наполняют кислородом медленно в течение 1–2 минут до давления 2,94 МПа (30 атм).
5. После заполнения бомбы кислородом сработает электромагнитный клапан УЗК и прекратит подачу кислорода, при этом синий светодиод гаснет и происходит периодическое срабатывание электромагнитного клапана.
6. Перекрыть впускной клапан бомбы. Не прилагать больших усилий при закручивании винта клапана!
7. Бомбу с кислородом с помощью винта установить в калориметрический сосуд, закрыть гнезда сосуда и оболочки последовательно крышками (три крышки).

Проведение испытания:

1. Включить калориметр не менее чем за 15 мин до проведения измерения для того, чтобы установился внутренний тепловой режим прибора.

Калориметрический опыт проходит по стадиям, которые отображаются в окне «Калориметрический Опыт. Рабочий Режим» (см. рис. 12) и условно называются:

- подготовка;
- пауза;
- начальный период;
- главный период;
- конечный период.

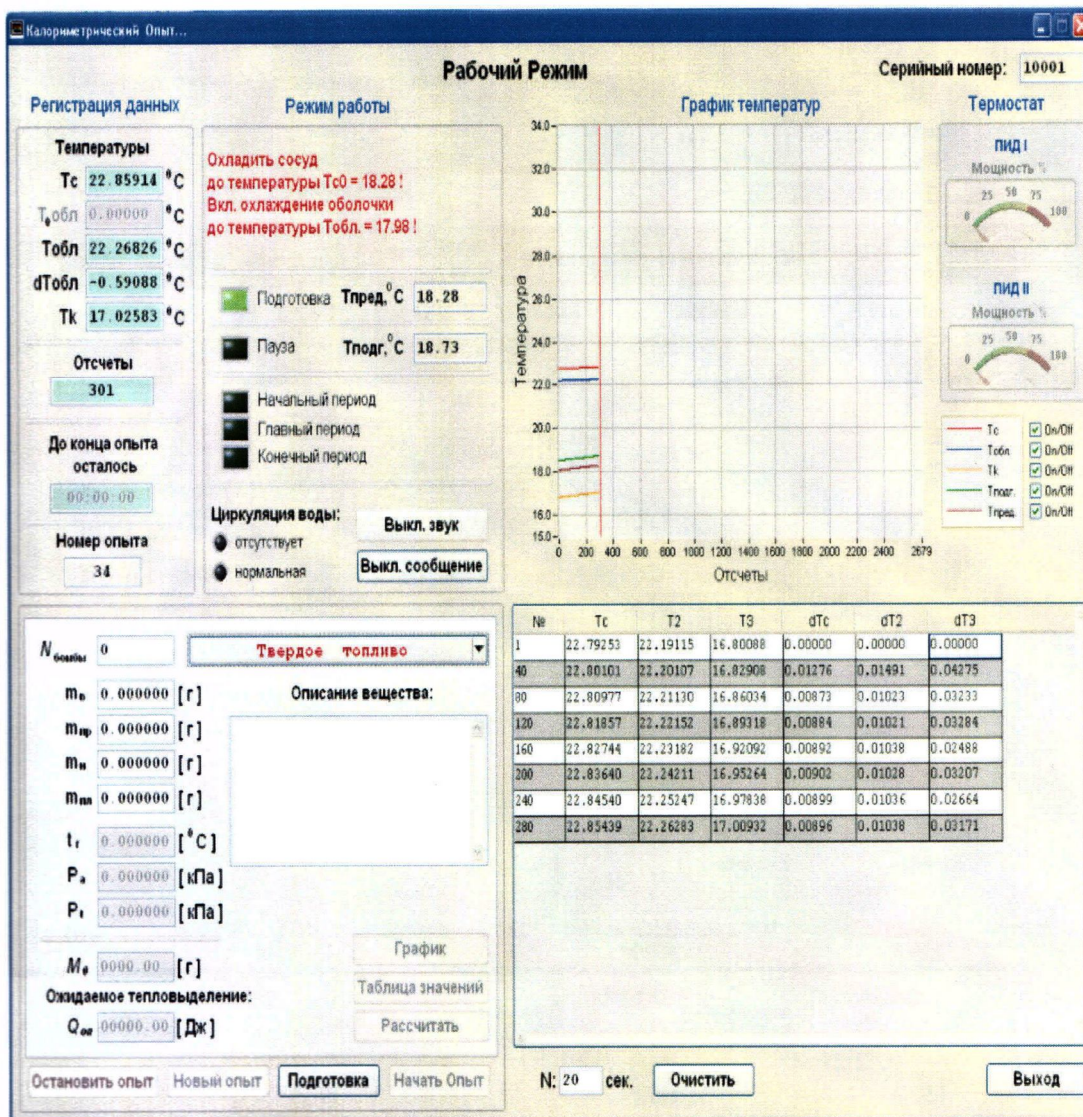


Рис. 12. Окно «Калориметрический опыт. Рабочий режим»

В нижней части экрана монитора расположены кнопки с названием их функций.

Кнопка «Остановить опыт» – останавливает опыт.

Кнопка «Новый опыт» стирает записи в разделах «Описание вещества», массы навесок, номер бомбы предыдущего опыта, устанавливает порядковый номер опыта, позволяет ввести с клавиатуры данные для нового опыта.

Кнопка «Подготовка» информирует оператора о необходимости охладить сосуд до начальной температуры опыта с помощью холодной болванки. Для охлаждения болванку следует поместить в холодильник.

При достижении сосудом заданной температуры подается непрерывно звучащий сигнал, предупреждающий о необходимости извлечь из сосуда охлаждающую болванку. Прервать сигнал можно клавишей «Выкл. Звука». Отключается звуковое сопровождение всего эксперимента. Охлаждение адиабатической оболочки происходит автоматически включаемым вентилятором, а на экран монитора выводится сообщение «Сосуд охлажден». Установите бомбу в сосуд и нажмите кнопку «Начать опыт». Когда температура сосуда и адиабатической оболочки достигнут заданных пределов, открывается кнопка «Начать опыт».

После установки бомбы в сосуд и нажатия кнопки «Начать опыт» проверяется цепь поджигания и выдается сообщение «Цепь поджигания проверена. Подогрев сосуда включен». В окне выдается сообщение «До конца опыта осталось XXX отчетов», указывается время окончания опыта.

В правой части экрана расположен график, показывающий изменение температур сосуда и оболочки во времени (число отчетов). С началом нового опыта экран графика очищается от предыдущей информации.

Под графиком расположена таблица температур сосуда T_c , оболочки T_2 и корпуса T_3 , а также изменения температур сосуда dT_c , оболочки dT_2 и корпуса dT_3 за заданный период времени.

Монотонный характер изменения величины dT_c и минимальная величина dT_2 позволяют оператору контролировать нормальную работу калориметра.

2. С клавиатуры ввести параметры опыта:

- № – номер бомбы;
- m_b – массу вещества;
- m_{np} – массу сгорающей проволоки.

3. Для начала опыта нажать кнопку «Подготовка». На экране монитора загорается индикатор «Подготовка», нажать кнопку «Начать опыт», на мониторе загорается надпись «Цепь поджигания проверена. Подогрев сосуда включен», загорается индикатор «Пауза».

Калориметрическое испытание делят на три периода и в ходе опыта световыми сигналами отмечается прохождение соответствующих периодов: – Начального; Главного и Конечного:

– *Начальный период* предшествует сжиганию навески, калориметр отслеживает изменение температуры в сосуде и оболочке;

– *Главный* – в течение этого периода происходит сгорание навески вещества, передача выделившейся теплоты калориметрической системе и выравнивание температуры всех ее частей;

– *Конечный* – служит для учета теплообмена калориметрической системы с окружающей средой в условиях конечной температуры испытания.

Калориметр в течение начального периода отслеживает изменение температуры в сосуде и оболочке.

Начальный период заканчивается сигналом «Внимание! До поджига осталось 10 сек.».

Начало Главного периода отмечается сообщением «Внимание, поджиг», производится поджиг исследуемого вещества. После поджига в течение 30 сек. звучит тревожный сигнал. С момента начала тревожного сигнала до его окончания нельзя подходить к калориметру ближе, чем на 3 м. После зажигания образца на мониторе загорается «Условие поджига выполнено. Внимание! Идет опыт!».

Если поджиг прошел успешно, то на мониторе загорается надпись: «Главный период. Условие поджига выполнено! До конца периода осталось ХХХ отчетов».

При отсутствии поджига работа калориметра останавливается. На мониторе загорается «Поджиг не выполнен. Условие поджига не выполнено. Удалите бомбу».

Окончание опыта отмечается звуковым сигналом, на экране монитора загорается «Опыт завершен!».

4. После окончания измерения снять крышки с калориметра и вынуть бомбу из сосуда с помощью держателя.

5. Открыть оба клапана, выпустить продукты сгорания и разобрать бомбу.

6. Тщательно осмотреть внутреннюю поверхность бомбы, чашечки. При наличии сажистого налета на внутренней поверхности бомбы данное определение удельной теплоты сгорания считают недействительным и его повторяют заново. Если навеска торфа или угля при сгорании разбрасывается и частицы, попадая на дно бомбы, остаются не сгоревшими, то сжигание таких проб производят без введения воды.

При отсутствии сажистого налета внутри бомбы или несгоревшего топлива смывают содержимое крышки, корпуса и тигля в стакан дис-

тиллированной водой. Содержимое стакана (смыв бомбы) подвергают анализу для определения массы серы, перешедшей при сжигании топлива в бомбе в серную кислоту. Допускается определение содержания общей серы в промывных водах весовым методом по ГОСТ 8606.

В малосернистом торфе массовую долю общей серы принимают равной 0,3 %.

Для продолжения работы на калориметре нажать кнопки «Новый опыт» и затем «Подготовка», загорается индикатор «Подготовка» на мониторе и «Охладить сосуд до температуры T_{co} . Включить охлаждение оболочки до температуры T_{obl} !» Охлаждение адиабатической оболочки происходит автоматически включаемым вентилятором. Охлаждение сосуда производится с помощью холодной болванки, хранящейся в холодильнике, помещаемой в калориметрический сосуд на 3–7 минут вместо бомбы. После охлаждения сосуда и оболочки до температуры $T_{пред}$ звучит сигнал и загорается сообщение «Сосуд охлажден. Установите бомбу в сосуд и нажмите кнопку «Начать опыт». Испытания продолжают.

Расчет опыта:

1. Для получения результатов нажать кнопку «Рассчитать».

На экране откроется таблица «Основные результаты», соответствующая опыту по сжиганию твердого топлива (см. рис. 13). Значения параметров ввести с клавиатуры:

- W^a – влажность аналитической массы топлива, %;
- W_t^r – влажность рабочей массы топлива, %;
- S^a – содержание серы в аналитической массе топлива, %;
- H^a – содержание водорода в аналитической массе топлива, %;
- α – коэффициент, учитывающий теплоту образования и растворения в воде азотной кислоты, равный 0,001 – при испытании тощих углей и антрацитов; 0,0015 – для испытания других углей, горючих сланцев и торфа.

Нажимается кнопка «Сохранить» и на мониторе появляются значения теплоты сгорания.

Расчет удельной теплоты сгорания энергетических топлив по бомбе и низшей теплоты сгорания происходит автоматически. Результаты измерений выводятся на монитор, а затем заносятся в память прибора. Результаты испытания можно распечатать на принтере.

Определение удельной теплоты сгорания топлива в бомбе по каждой пробе производится по двум навескам, а за окончательный результат принимают среднее двух определений. Если полученные результаты расходятся более чем на 85 кДж/кг или 20 ккал/кг, то проводят третье определение, и за результат принимают среднее тех значений, значения которых находятся в пределах допустимых расхождений.

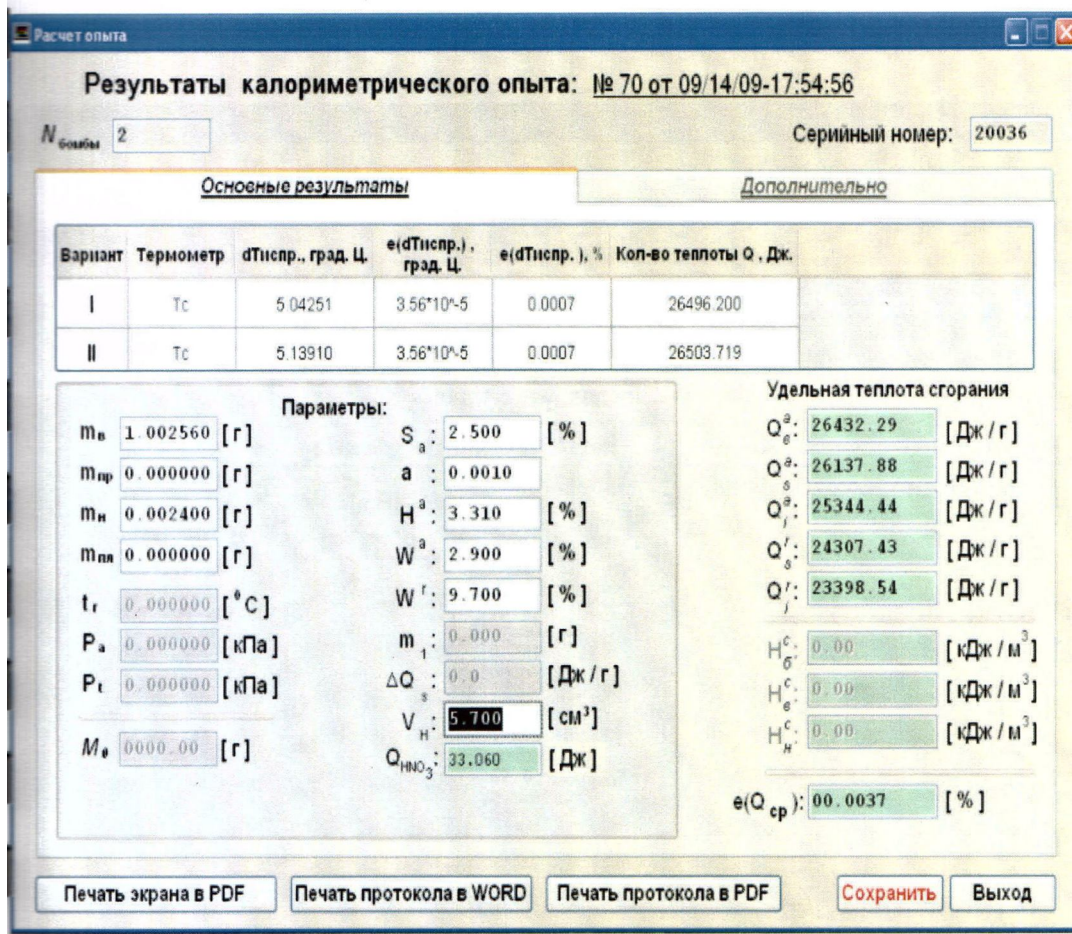


Рис. 13. Окно «Расчет опыта. Результаты calorimetric experiment»

Определив удельную теплоту сгорания аналитической пробы топлива Q_b^a экспериментально, можно вычислить ее для абсолютно сухого топлива по формуле:

$$Q_b^d = Q_b^a \frac{100}{100 - W^a}, \text{ кДж/кг,}$$

а также рассчитать высшую и низшую теплоту сгорания на рабочую массу [13].

2. Высшую теплоту сгорания рабочего топлива Q_s^r определяют по формуле:

$$Q_s^r = Q_s^a \frac{(100 - W_t^r)}{100 - W^a}, \text{ кДж/кг,}$$

где W^a – содержание влаги в испытуемой аналитической пробе, %;
 W_t^r – содержание влаги в рабочем топливе по испытуемой пробе, %;

Q_s^a – высшая теплота сгорания испытуемой пробы топлива, кДж/кг, определяют по формуле:

$$Q_s^a = Q_b^a - (\beta S_b^a + \alpha Q_b^a),$$

где β – коэффициент, учитывающий теплоту образования серной кислоты из двуокиси серы и растворения этой кислоты в воде, численно равный 94–103 кДж (22,5 ккал на 1 % серы, перешедшей при сжигании топлива в калориметрической бомбе в серную кислоту); S_b^a – сера, перешедшая при сжигании топлива в бомбе в серную кислоту, в весовых процентах. Если неизвестно содержание общей серы в испытуемом топливе, то ее определяют в смыве бомбы по ГОСТ 8606-95; α – коэффициент, учитывающий теплоту образования и растворения в воде азотной кислоты, равный 0,001 – при испытании тощих углей и антрацитов; 0,0015 – при испытании других углей, горючих сланцев и торфа.

3. Низшую теплоту сгорания пробы топлива Q_i^r вычисляют по формуле:

$$Q_i^r = Q_s^r - 24,42 \cdot (W_t^r + 8,94H^r), \text{ кДж/кг},$$

где 24,42 – теплота парообразования и охлаждения воды, выделившейся при сгорании топлива в калориметрической бомбе, соответствующей 1 % воды при температуре измерения 25 °С, кДж/кг; W_t^r – содержание влаги в рабочем топливе в испытуемой пробе, %; 8,94 – коэффициент пересчета массовой доли водорода на воду; H^r – содержание водорода в рабочем топливе, определенное по формуле:

$$H^r = H^a \cdot \frac{(100 - W_t^r)}{100 - W^a},$$

где H^a – массовая доля водорода в аналитической пробе топлива, %.

Для торфа массовую долю водорода на сухую беззольную массу H^{daf} принимают равным 6,0 %.

4. Условную горючую массу Q_b^{daf} углей и торфа рассчитывают по формуле:

$$Q_b^{daf} = Q_b^a \cdot \frac{100}{(100 - W^a - A^a)}, \text{ кДж/кг}.$$

Результаты анализа вычисляют до третьего десятичного знака, а окончательный результат округляют до второго десятичного знака.

Определение теплоты сгорания проводят параллельно в двух навесках. Результаты двух определений, выполненных в разное время в одной и той же лаборатории одним лаборантом при использовании одной и той же аппаратуры, не должны отличаться более чем на значение, указанное в таблице 13.

Допускаемые расхождения

Высшая теплота сгорания	Максимально допустимое расхождение, кДж/кг	
	Сходимость по Q_s^d	Воспроизводимость по Q_s^d
Твердое топливо	85	170
Топливо с (Q_s^d) менее 14300 кДж/кг и S^d более 4 %	120	330

Среднее значение результатов двух определений, выполненных в двух лабораториях на представительных навесках, взятых от одной пробы, не должно отличаться более чем на значение, указанное в таблице 13.

Если расхождения между результатами двух определений превышает допускаемое, проводят третье определение из той же пробы и за результат принимают среднее арифметическое двух наиболее близких результатов в пределах допускаемых расхождений.

Для поверки и калибровки калорифера необходимо определить его энергетический эквивалент. Значение энергетического эквивалента вносят в окне с параметрами калориметра в калибровочном режиме. Порядок определения энергетического эквивалента смотрите в Приложении 1.

7.4. Контрольные вопросы

1. Перечислите теплотехнические характеристики топлива, какая из них является основной?
2. Что понимают под удельной теплотой сгорания?
3. Что является балластом в топливе и как он влияет на теплоту сгорания?
4. Какой показатель энергетической ценности топлива принято использовать при расчетах расхода топлива? Привести формулу этого показателя.
5. В чем заключается сущность метода определения теплоты сгорания топлива?
6. Дайте определение и напишите формулу расчета высшей теплоты сгорания на рабочую массу.
7. Дайте определение условной горючей массы топлива и напишите формулу расчета.
8. На какие периоды делится калориметрическое испытание? Что происходит в каждом из них?

9. Опишите порядок сборки калориметрической бомбы.
10. С какой целью на дно бомбы наливают дистиллированную воду?
11. В каких случаях топливо сжигают в виде брикета, порошка?
12. Что такое запальная проволочка и с какой целью она используется при сжигании топлива?
13. Опишите процесс брикетирования навески топлива.
14. Зачем проводится повторное калориметрическое испытание и какой результат принимается для дальнейших расчетов?
15. Дайте определение и напишите формулу расчета низшей теплоты сгорания.
16. Какие расхождения допускаются при определении теплоты сгорания? Какая должна быть воспроизводимость результатов?
17. Что выделяется при сжигании топлива? По какому признаку определяют успешное проведение опыта?
18. С какой целью на дно тигля укладывается слой асбеста? Какие условия необходимо соблюдать при проведении калориметрического эксперимента?
19. Что такое энергетический эквивалент? Сущность определения энергетического эквивалента.

8. Элементный состав топлива

Элементный состав топлива является одним из основных показателей топлива. Данные элементного состава используют для проведения тепловых расчетов при конструировании котельных агрегатов, а так же для поверочных расчетов котельных агрегатов, переводимых на сжигание нового вида топлива. Кроме того, при помощи данных элементного состава рассчитывается объем дымовых газов, теплота сгорания, расход топлива, по ним можно оценить вредные выбросы следующих оксидов: азота (No_x), серы (SO_2), углерода (CO_2).

Органическая масса твердых горючих ископаемых состоит из пяти элементов: углерода (55–98 %), водорода (0,5–10,8 %), кислорода (0,1–32 %), азота (0,1–2,6 %), серы (0,2–10,0 %). Эти элементы, кроме азота, обычно входят и в состав минеральных примесей, а водород и кислород – в состав воды. Перечисленные элементы образуют сложные по молекулярному строению вещества и в сумме составляют почти 100 % органической массы. Элементный состав органической массы является одной из основных характеристик качества топлива.

Свойства топлива в значительной мере зависят от соотношения отдельных элементов, входящих в состав его органической массы в виде сложных химических соединений.

Углерод является основным элементом, входящим в органическую массу углей и во многом определяет их технические свойства. При горении он соединяется с кислородом воздуха, в результате чего выделяется значительное количество тепла, (каждый килограмм чистого аморфного углерода выделяет 34100 кДж/кг (8140 ккал/кг) [1].

Теплота сгорания углей тем выше, чем выше содержание углерода и ниже – кислорода. Но следует учитывать, что помимо углерода значительный вклад в теплоту сгорания угля вносит водород. С химической зрелостью углей уменьшается количество водорода. Поэтому повышение теплоты сгорания углей возрастает вместе с их зрелостью только до некоторого предела, после которого повышение содержания углерода не увеличивает, а, наоборот, снижает теплоту сгорания. Так, например, теплота сгорания антрацитов, которые содержат 93–97 % углерода, меньше теплоты сгорания коксовых и отощенных спекающихся углей, содержащих 87–95 % углерода.

Водород – теплотворный элемент угля, имеющий значение только в несвязанной с кислородом форме и является вторым по важности элементом, входящим в состав органической массы углей. Количество водорода колеблется от 1 до 6 %, а в некоторых сапропелевых углях достигает 11 %. Часть водорода при сгорании топлива соединяется с кислородом, образуя воду, остальной водород несвязанный с кислородом, называется свободным, полезным. Считается, что именно он может служить источником тепловой энергии при сжигании топлива. При сгорании одного килограмма свободного газообразного водорода с образованием воды выделяется 143500 кДж тепла (34200 ккал/кг). Поскольку часть тепла расходуется на испарение образующейся воды, то практически выделяется тепла несколько меньше – 28700 ккал/кг. Условно содержание полезного водорода в топливе определяется по формуле [13]:

$$H_{\text{пол}} = H - \frac{O}{8},$$

где H – общее весовое содержание водорода в топливе, O – содержание кислорода. Остальную часть водорода относят к балласту топлива.

По теплоте сгорания водород превышает углерод более чем в четыре раза. Содержание свободного водорода неодинаково в углях различной зрелости. Оно растет с увеличением химической зрелости угля и достигает своего максимума в жирных и коксовых углях, после чего уменьшается, что показано в таблице 14. Антрациты содержат меньше свободного водорода, и этим объясняется их более низкая теплота сгорания по сравнению с коксовыми и жирными углями.

Таблица 14

Показатели теплотехнического и элементного состава метаморфического ряда углей (на примере Донецкого бассейна) [14]

Стадия метаморфизма	Влага лабораторная W^l , %	Теплота сгорания Q^{daf} , кал/кг	На безводное и беззольное топливо, %			
			Выход летучих веществ V^{daf}	Содержание		
				углерода C_o^{daf}	водорода H_o^{daf}	кислорода O^{daf}
Б	10–25,4		39–67	57,6–75,6	4,5–5,9	20–28,8
Д	4,3–10,3	7700–8000	35–46	76,0–80,7	4,9–5,6	11,0–15,7
Г	1,3–2,5	7900–8500	36–46	80,0–84,5	5,4–5,8	6,5–11,0
Ж	0,4–1,7	8450–8650	25–40	84,0–89,0	4,9–5,7	3,0–7,0
К	0,3–0,9	8500–8750	18–28	88,5–90,5	4,5–5,0	1,4–4,2
ОС	0,5–0,8	8700–8800	14–19	90,1–91,7	4,5–4,9	1,0–2,0
Т	0,5–0,8	8500–8700	7–14	90,7–92,7	3,7–4,3	1,3–2,1
ПА	0,7–0,8	8500–8550	5–6	92,2–92,5	3,3–3,5	1,4–1,8
А	0,9–3,2	8000–8250	1–2	95,1–97,5	0,8–1,9	0,2–1,5

Содержание *кислорода* в твердом топливе колеблется в широких пределах, достигая 40 % в некоторых торфах, в бурых углях – 17–32 %, в каменных углях – 15,7 % и снижаясь до 1–2 % в полуантрацитах и антрацитах. Чем ниже степень зрелости углей, тем выше в них содержание кислорода иными словами, чем моложе топливо, тем больше в нем содержание кислорода. Кислород относится к балластным компонентам топлива, но в топливе он находится в связанном состоянии с другими элементами, поэтому его условно включают в горючую часть.

Из таблицы 14 видно, что процесс метаморфизма наиболее ярко отражается на химическом составе угля и, прежде всего на увеличении содержания углерода. Наряду с увеличением содержания углерода изменяются и другие химические показатели.

Азот встречается во всех видах твердых горючих ископаемых. Он связан, главным образом, с органическим веществом. Содержание азота в различных видах топлива колеблется в пределах от 0,2 до 5,7 %, торф и бурые угли обычно содержат больше азота, чем каменные угли и антрацит. Установлено, что количество азота в каменных углях связано с их коксующимися свойствами.

При сжигании угля весь азот выделяется в свободном состоянии и отчасти в виде окислов. Поэтому азот рассматривают как инертную составную часть, когда уголь используют для получения тепла. Азот как и кислород является нежелательной примесью топлива и понижает его теплотворную способность.

Сера имеет невысокую теплоту сгорания – 2,3 МДж/кг и содержится в топливе в малых количествах (0,3–4 %). Содержание серы в энерге-

тическом топливе считается примесью нежелательной, так как продукты ее сгорания (оксиды серы SO_2 и SO_3) отрицательно влияют на отдельные элементы котельной установки и загрязняют окружающую среду. Различают серу органическую, входящую в сернисто-органические соединения с углеродом, водородом и другими элементами топлива; серу колчеданную, входящую в состав колчедана и пирита (железного колчедана) FeS_2 , который содержится в угле в виде мельчайших зерен, прослоек; серу сульфатную, входящую в состав минеральных примесей топлива в виде различных солей серной кислоты сульфатов кальция, магния и др. Величину сульфатной серы в теплотехнические расчеты не вводят, а относят к минеральной части топлива.

Две разновидности серы: органическая и пиритная составляют основную часть серы в топливе, и участвуют в процессе горения, их сумма представляет собой серу горючую. Сера сульфатная в процессе горения не участвует, ее содержание обычно не превышает 0,2–0,3 % массы топлива.

Общее содержание серы в каменных углях оценивается по группам: малосернистые – 0,5–1,5 %; среднесернистые – 1,6–2,5 %; сернистые – 2,6–4,0 %; высокосернистые – более 4 %.

Зная элементный состав топлива можно вычислить теплоту сгорания по эмпирической формуле, предложенной Д.И. Менделеевым [15]:

$$Q_i^{daf} = C^{daf} + 1030 \cdot H^{daf} - 109 \cdot (O - S^{daf}), \text{ кДж/кг.}$$

Данная формула показывает хорошие результаты, но менее точные, чем непосредственное определение теплоты сгорания топлива в калориметрической бомбе.

Ниже приведем классические и современные методы определения элементного состава твердого топлива.

8.1. Метод ускоренного определения содержания углерода и водорода

Содержание углерода и водорода в бурых и каменных углях, антраците, горючих сланцах и торфе определяют по ГОСТ 6389-81. Сущность ускоренного метода определения углерода и водорода основана в сжигании навески топлива в токе кислорода, взятого в большом избытке, окислении продуктов неполного сгорания раскаленной окисью меди с последующим определением массы образующихся при сжигании оксида углерода и воды. Для лучшего окисления продуктов горения навеску топлива покрывают порошком окиси меди или окиси хрома [16].

При продвижении зоны нагрева лодочки с навеской по ходу тока кислорода продукты неполного сгорания окисляются раскаленной оки-

стью меди, весь водород превращается в воду, а углерод – в диоксид углерода. Эти продукты поглощаются соответствующими реагентами и определяются гравиметрически.

Сжигание навески проводится в фарфоровой лодочке, помещенной в реакционную трубку из кварцевого стекла или неглазурованного фарфора длиной 1000–1100 мм, с внутренним диаметром 15–20 мм. Реакционная трубка помещается в электрическую печь, состоящую из двух элементов, с внутренним диаметром 35–40 мм. Первый элемент печи подвижный длиной 130–150 мм с нагревом до 900 °С и второй элемент печи неподвижный длиной 330–350 мм с нагревом до 600 °С. Схема установки приведена на рисунке 14.

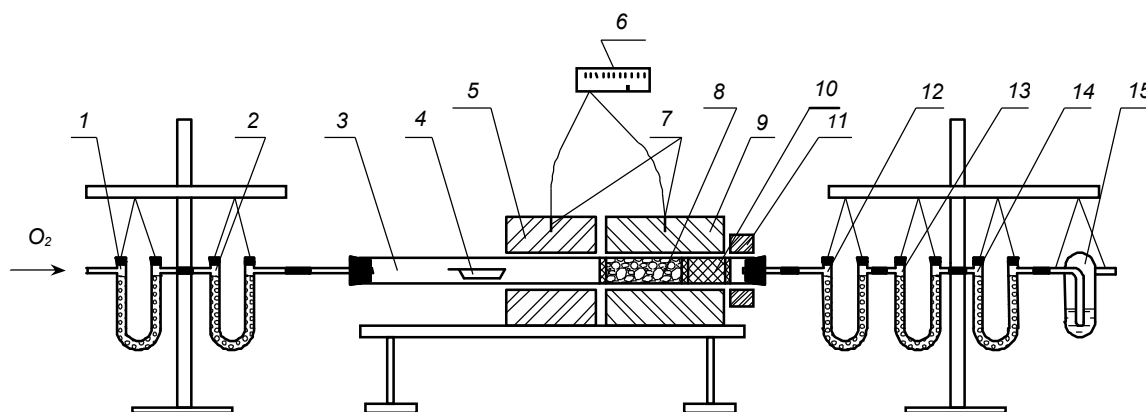


Рис. 14. Схема установки для определения углерода и водорода:

1, 2 – сосуды очистительной системы кислорода; 3 – трубка для сжигания; 4 – лодочка с навеской топлива; 5 – первый нагревательный элемент трубчатой печи; 6 – милливольтметр; 7 – термопары; 8 – оксид меди; 9 – второй нагревательный элемент трубчатой печи; 10 – хромовокислый свинец; 11 – обогревательная муфта; 12, 13, 14 – сосуды поглотительной системы; 15 – счетчик пузырьков

Подготовка к испытанию

1. Для очистки кислорода от двуокиси углерода и влаги к баллону с кислородом присоединить очистительную систему, состоящую из U-образных трубок 1, 2 или склянок Дрекслея (см. рис. 14). Трубка 1 предназначена для очистки кислорода от двуокиси углерода, заполненная аскаритом (или 40% раствором едкого кали (1/3 объема склянки Дрекслея)). Трубка 2 – для очистки кислорода от влаги, заполненная ангидроном (или концентрированной серной кислотой (1/3 объема склянки Дрекслея)).

2. После очистительной системы установлена трубчатая печь, состоящая из двух нагревательных элементов 5, 9 и муфты 11, в которые помещена трубка для сжигания 3, заполненная гранулированным оксидом меди 8 и хромовокислым свинцом 10.

3. К трубке для сжигания 3 присоединить поглотительную систему, состоящую из предварительно взвешенных склянок 12, 13, 14:

– для поглощения воды установить U-образную трубку 12, заполненную хлористым кальцием или склянку Дрекслея, заполненную концентрированной серной кислотой на 1/3 склянки;

– для поглощения двуокиси углерода установить две U-образные трубки 13 и контрольную 14, наполненные каждая на 2/3 объема аскаритом и на 1/3 объема хлористым кальцием. В случае использования в качестве поглотительной системы калиаппарат, заполненный 40%-ным раствором едкого кали, то после него также необходимо установить одну U-образную контрольную трубку, заполненную теми же твердыми поглотителями.

4. К последнему элементу поглотительной системы присоединить счетчик пузырьков 15 или склянку Дрекслея, заполненную 100 см³ серной кислотой, служащей для предохранения поглотительной системы от попадания в нее влаги из воздуха и для контроля скорости пропускания кислорода.

Подготовка трубки для сжигания навески с топливом:

1. Заполнение реакционной трубки начинают с конца, обращенного к поглотительной системе в следующем порядке:

а) на расстоянии 50–70 мм от конца трубки установить слой прокаленного асбеста толщиной 5–7 мм;

б) насыпать в трубку хромовокислый свинец для поглощения оксидов серы на 100–120 мм по длине;

в) установить слой асбеста длиной 5–7 мм;

г) насыпать гранулированную окись меди, заполняя трубку на 220–250 мм по длине;

д) установить слой прокаленного волокнистого асбеста длиной 5–7 мм.

2. Оба конца трубки для сжигания закрыть резиновыми пробками со вставленными в них стеклянными оплавленными на концах трубками.

3. После наполнения трубки для сжигания перед анализом ее прокалить. При этом поглотители для улавливания воды и двуокиси углерода, образующихся при сгорании топлива, не присоединять, установить только гусек или промывную склянку с серной кислотой.

4. Включить электрический ток в элементах печи и пустить ток кислорода и при помощи винтового зажима регулировать его скорость (2–3 пузырька в секунду). При достижении максимальной температуры, установленной для каждого элемента печи, пропускать кислород еще в течение часа.

За 15–20 минут до окончания прокаливания с помощью муфты удалить сконденсировавшуюся влагу на конце трубки.

Проведение контрольного опыта:

После прокаливания трубки провести контрольный опыт без навески топлива.

1. Предварительно взвешенные поглотительные склянки установить между трубкой и гуськом.

2. Проверить всю аппаратуру на герметичность. Для этого установить скорость тока кислорода один пузырек в секунду, надеть на последнюю поглотительную склянку резиновую трубку со стеклянной оплавленной палочкой. Поток кислорода через 2 минуты должен прекратиться. В противном случае герметичность проверить по частям, отделив аппараты один за другим, каждый раз закрывая крайний сосуд резиновой трубкой.

3. Максимально нагревают два элемента печи, и пропускают ток кислорода в течение 20 мин.

4. Аппараты поглотительной системы по одному отсоединить, надеть на соединительные отростки резиновые трубки, закрытые стеклянными палочками и оставить около весов на 20 минут.

5. Аппараты поглотительной системы взвесить без резиновых трубок со стеклянными заглушками

Изменение массы поглощающих влагу аппаратов должно быть не более $\pm 1,0$ мг, поглощающих двуокись углерода аппаратов не более $\pm 0,5$ мг. В противном случае устранить причины увеличения веса поглотителей, и после устранения повторить опыт.

Проведение испытания:

1. Включить два элемента печи 5 и 9 и нагреть их согласно сжигаемому топливу.

2. Из аналитической пробы, приготовленной по ГОСТ 10742-95, взять в предварительно взвешенную лодочку навеску топлива 0,25–0,3 г и равномерным слоем распределить по дну лодочки.

3. Навеску топлива сверху засыпать порошкообразной окисью меди (или окисью хрома) почти до верхнего края лодочки, слегка уплотнить и поместить в пробирку с притертой пробкой.

4. Сосуды 12, 13, 14 поглотительной системы взвесить с точностью до 0,0001 г.

5. Поглотительную систему присоединить к трубке для сжигания, проверить систему на герметичность.

6. Открыть кран на кислородном баллоне и установить скорость пропускания кислорода через всю систему. Во время испытания кислород должен проходить через всю установку с постоянной скоростью и ток его в поглотительной системе не должен прерываться.

7. Открыть трубку для сжигания 3 со стороны очистительной системы кислорода.

8. Лодочку с навеской топлива 4 вынуть пинцетом из пробирки и быстро поместить в трубку для сжигания 3 на расстоянии 1–2 см от первого элемента печи 5.

9. Трубку закрыть пробкой и передвинуть первый элемент печи 5 навстречу току кислорода до половины лодочки 4, выдержать 2 минуты.

10. Закрыть полностью всю лодочку первым элементом печи 5. В зависимости от вида испытуемого топлива и материала трубки для сжигания определить из таблицы 15 необходимую продолжительность сжигания навески топлива и температуру первого элемента печи.

Таблица 15

Температура печи и продолжительность нагрева

Наименование топлива	Температура первого элемента печи в °С	Продолжительность сжигания, мин.	
		В кварцевой трубке	В фарфоровой трубке
Торф	700±25	5	10
Угли	700±25	8	13
Горючие сланцы	800±25	12	17

Примечание: Если топливо высококалорийное, то массу навески следует уменьшить.

11. По окончании сжигания навески первый элемент печи продвигают навстречу току кислорода до конца трубки, а затем в несколько приемов в течение 10 минут по ходу тока кислорода (в противоположную сторону) ко второму элементу печи. Одновременно надвигают муфту сначала на конец реакционной трубки, а затем на отросток аппарата для поглощения влаги, сгоняя сконденсировавшуюся влагу в шарообразное расширение этого отростка.

Примечания:

а) В течение всего испытания температуру первой печи держат 800±10 °С, второй печи – 600±10 °С.

б) В процессе сжигания в период интенсивного горения скорость потока кислорода в поглотительных аппаратах резко снижается, поэтому в этот период необходимо увеличить скорость потока кислорода и довести до 2–3 пузырьков в секунду. Затем вновь установить скорость 1–2 пузырька в секунду одинаковую для поглотительных и очистительных сосудов.

12. Прекратить подачу кислорода.

13. Аппараты поглотительной системы отсоединить друг от друга, закрыть каждый из них с двух сторон резиновыми трубками со ставленными в них стеклянными заглушками.

14. Перенести аппараты к весам. Через 30 мин взвесить, предварительно сняв резиновые трубки со стеклянными заглушками.

15. Соединить открытый конец реакционной трубки со склянкой Дрекселя с серной кислотой.

16. Выключить электрический ток во всех элементах печи и в муфте. Если непосредственно после окончания одного испытания проводят следующее, то ток в печи и муфте не отключают.

17. Вынуть из реакционной трубки лодочку. Трубку закрыть пробкой. Тщательно исследовать золу в лодочке, при обнаружении несгоревших частиц испытание повторить.

Взвешивания производить с погрешностью не более 0,0002 г.

Обработка результатов:

Результаты взвешиваний при определении углерода внести в таблицу 16.

Таблица 16

Определение углерода в аналитической пробе топлива

№ пробы	Масса на- вески, г	Масса поглотительной U-образной трубки 13, г		Масса контрольной U-образной трубки 14, г		C ^a , %
		до определения	после определения	до определения	после определения	
	<i>m</i>	<i>m</i> ₁	<i>m</i> ₂	<i>m</i> ₃	<i>m</i> ₄	
1						
2						

Содержание углерода в аналитической пробе топлива в процентах вычисляют по формуле:

$$C^a = \frac{[(m_2 - m_1) + (m_4 - m_3)] \cdot 0,273}{m} \cdot 100,$$

где 0,273 – коэффициент пересчета CO₂ на C.

Результаты взвешиваний при определении водорода занести в таблицу 17.

Таблица 17

Определение водорода в аналитической пробе топлива

№ пробы	Масса на- вески	Масса поглотительной U-образной трубки 12, г		Влажность в аналитической пробе топлива, %	Содержание водорода в аналитической пробе топлива, %
		до определения	после определения		
	<i>m</i>	<i>m</i> ₅	<i>m</i> ₆	<i>W</i> ^a	<i>H</i> ^a
1					
2					

Содержание водорода в аналитической пробе топлива в процентах вычисляют по формуле:

$$H^a = \left[\frac{(m_6 - m_5) \cdot 100}{m} - W^a \right] \cdot 0,112,$$

где 0,112 – коэффициент для пересчета H₂O на H.

Содержание углерода или водорода в условной горючей массе в процентах (C^г или H^г) вычисляют по формулам:

$$C^g = C^a \cdot \frac{100}{100 - W^a - A^a},$$

$$H^g = H^a \cdot \frac{100}{100 - W^a - A^a},$$

где C^г, H^г – содержание углерода и водорода в условной горючей массе, %; C^а, H^а – содержание углерода и водорода в аналитической пробе, %; W^а – влажность в аналитической пробе топлива, %; A^а – зольность анализируемой аналитической пробы, %.

Вычисление результатов анализа, а также пересчет результатов анализа на условную горючую массу проводят с точностью до 0,01% и округляют до второго десятичного знака. Определение содержания углерода и водорода по каждой пробе проводят параллельно в двух навесках. Расхождение между результатами двух параллельных определений по аналитической пробе не должно превышать значений, указанных в таблице 18.

Таблица 18

Допускаемые расхождения между результатами двух параллельных определений

Элемент	Максимально допустимое расхождение, %	
	В одной лаборатории (сходимость), % абс.	В разных лабораториях (воспроизводимость), % абс.
Углерод	0,5	1,0
Водород	0,15	0,3

При получении результатов с расхождениями больше, чем в таблице, проводят третье определение и за окончательный результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух наиболее близких определений в пределах допускаемых расхождений. Если результат третьего определения находится в пределах допускаемых расхождений по отношению к результатам каждого из двух предыдущих определений, то за окончательный результат принимают среднее арифметическое результатов трех определений.

8.2. Определение содержания азота

Количество содержания азота в твердом топливе определяют по ГОСТ 28743-93. Стандарт распространяется на бурые и каменные угли, антрациты, лигниты, горючие сланцы и торф и устанавливает два метода определения азота по Кьельдаля: полумикрометод и макрометод.

В каменных углях и антрацитах азот распределен равномерно даже при наличии прослоек. В некоторых бурых углях и лигнитах содержание азота колеблется в разных прослойках одного пласта, это затрудняет отбор и приготовление проб и делает нежелательным применение полумикрометод с навеской 0,1 г, поэтому предпочтительно применять макрометод Кьельдаля [17].

Определение азота в твердом топливе макрометодом Кьельдаля основано на способности кипящей серной кислоты окислять органическое вещество испытуемого топлива до диоксида углерода и воды и образовывать при этом сульфат аммония, который затем разлагается щелочью с выделением газообразного аммиака. Аммиак, в свою очередь, улавливается раствором серной кислоты и определяется титрованием. Окисление топлива проводят в присутствии сернокислого калия с добавлением в качестве катализатора сернокислой меди.

Проведение анализа:

1. Для определения азота в твердом топливе собрать установку для отгонки аммиака по схеме, показанной на рисунке 15.

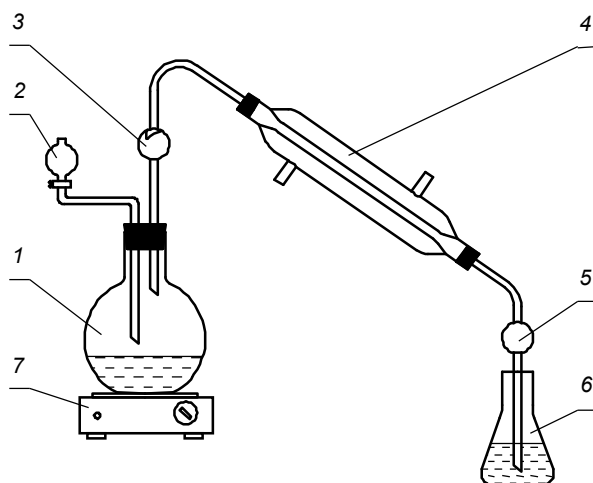


Рис. 15. Схема установки для отгонки аммиака:

1 – круглая плоскодонная колба; 2 – капельная воронка; 3 – каплеуловитель (насадка Кьельдаля); 4 – холодильник с прямой трубой; 5 – стеклянная трубка длиной 200 мм с шариковым расширением; 6 – колба-приемник, 7 – электрическая плитка

2. Из аналитической пробы топлива отобрать навеску массой 0,5 г в пробирку и взвесить вместе с пробиркой с погрешностью, не превышающей 0,0002 г.

3. Пробирку укрепить в специальном проволочном зажиме с резиновым кольцом и длиной ручкой (см. рис. 16) и надеть на пробирку колбу Кьельдаля таким образом, чтобы отверстие пробирки находилось у самого дна колбы.

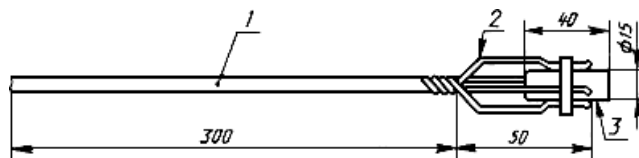


Рис. 16. Устройство для взятия навески:

1 – ручка; 2 – проволочный зажим; 3 – пробирка для навески

4. Колбу с пробиркой перевернуть, пересыпая навеску топлива из пробирки на дно колбы, после чего пробирку вынуть, освободить ее от зажима и взвесить. Точную массу навески вычислить по разности масс пробирки с навеской и пустой пробирки после перенесения навески в колбу Кьельдаля.

5. В колбу Кьельдаля налить 10 см^3 концентрированной серной кислоты, смывая частицы топлива, которые могут оказаться на стенках колбы.

6. Для повышения температуры кипения серной кислоты внести 5 г сульфата калия.

7. Для ускорения процесса окисления топлива внести 0,1 г сульфата меди, а для труднорастворимых углей и антрацитов, кроме того, внести 0,05 г селена.

8. Колбу закрыть грушевидной стеклянной пробкой и поместить в вытяжной шкаф.

9. Закрепить колбу в штативе и в наклонном положении поместить над песочной баней либо в колбонагревателе.

10. Медленно в течение часа нагреть колбу, затем нагрев усилить и довести содержимое колбы до кипения, не доводя до пенообразования.

Примечания:

а) Дно колбы не должно касаться нагревательного элемента.

б) Для лучшего нагревания верхнюю часть колбы обернуть асбестом.

в) Для ускорения процесса разложения топлива содержимое колбы следует нагревать при максимально допустимой температуре непрерывно длительное время, периодически перемешивать.

г) Для уменьшения пенообразования в колбу помещают 2-3 стеклянных капилляра. При сильном вспенивании колбу снять и круговым движением перемешать ее содержимое.

11. Кипячение продолжать до тех пор, пока топливо полностью не разложится и жидкость в колбе не станет совершенно прозрачной, окрашенной в зеленовато-голубой цвет. Кипячение продолжить еще в течение часа. После разложения на дне колбы не должно оставаться темных неразложившихся крупинок топлива. (Разложение может продолжаться от нескольких часов до нескольких дней).

12. Приступить к отгонке аммиака из раствора. Для этого раствор в колбе охладить и прибавить 100 см^3 дистиллированной воды, ополаскивая при этом стеклянную пробку, перенести разбавленный раствор в колбу для отгонки 1 (см. рис. 15).

13. Ополоснуть колбу Кьельдаля несколько раз дистиллированной водой, сливая промывные воды в колбу 1 и довести объем жидкости в ней до 300 см^3 .

14. Для равномерного кипения в колбу для отгонки 1 поместить 3–4 стеклянных капилляра.

15. Колбу 1 с раствором поставить на электрическую плитку 7. Закрыть резиновой пробкой со вставленными в нее насадкой Кьельдаля 2 и капельной воронкой 3.

16. В капельную воронку 3 налить 40 %-ный раствор едкого натра или едкого кали.

17. В колбу-приемник 6 налить $10\text{--}20\text{ см}^3$ раствора серной кислоты, добавить 2–3 капли индикатора метилового оранжевого и разбавить дистиллированной водой до $20\text{--}30\text{ см}^3$.

18. Колбу-приемник 6 закрыть. Конец трубки с шаровым расширением должен быть опущен на 1 см в поглотительный раствор серной кислоты.

19. Быстро открыть колбу 1 и опустить в нее 2–3 кусочка гранулированного цинка и снова быстро закрыть.

20. В холодильник 4 подать ток воды.

21. В колбу 1 постепенно тонкой струйкой из капельной воронки влить 50 см^3 40 %-ного раствора щелочи.

22. Содержимое колбы 1 нагреть до кипения и перегнать $100\text{--}150\text{ см}^3$ жидкости в колбу-приемник. Во время отгонки следить за тем, чтобы кипячение колбы не прекращалось, а жидкость из приемника не поднималась в трубку с шаровым расширением и в холодильник.

Примечание: В случае подъема жидкости из приемника в трубку с шаровым расширением следует немного приоткрыть колбу-приемник.

23. По окончании отгонки аммиака, не прекращая нагрева колбы, приоткрыть колбу-приемник 6 так, чтобы конец трубки с шаровым расширением не касался поглотительного раствора. Продолжить собирать в колбу-приемник 6 конденсат ($3\text{--}5\text{ см}^3$), промывая тем самым прибор для отгонки.

24. Прекратить нагрев колбы 1, охладить ее, отсоединить холодильник от насадки Кьельдаля 3. Промыть дистиллятом внутреннюю трубку холодильника и трубку с шаровым расширением. Собрать промывные воды в колбу-приемник 6. Общий объем жидкости в колбе 6 не должен превышать 200 см³.

25. В колбу-приемник добавить 2–3 капли индикатора метилового красного, (раствор окрасится в розовый цвет), и титровать 0,1Н раствором щелочи NaOH или KOH до перехода розовой окраски в желтую.

26. Через все стадии анализа, но без навески топлива проводят контрольный опыт для внесения поправки на содержание азота в реактивах.

Примечание: Количество раствора серной кислоты в поглотительной колбе при отгонке аммиака в контрольном опыте и при проведении определения должно быть одинаковым. При использовании новой партии одного из применяемых реактивов контрольный опыт повторяют.

Определение содержания азота в каждой пробе проводится параллельно по двум навескам. За окончательный результат принимают среднее арифметическое в пределах допускаемых расхождений.

Обработка результатов:

Все взвешивания проводят с погрешностью не более 0,1 мг. Результаты определений представлены в таблице 19.

Таблица 19

Результаты определения азота

№ пробы	Масса навески, г	Объем раствора щелочи, израсходованной на титрование, см ³	Объем раствора щелочи израсходованный на титрование контрольной пробы, см ³	Содержание азота в аналитической пробе, %
	<i>m</i>	<i>V</i> ₁	<i>V</i> ₂	<i>N</i> ^а
1				
2				

Содержание азота в аналитической пробе топлива вычисляют по формуле, %:

$$N^a = \frac{0,0014 \cdot (V_1 - V_2)}{m} \cdot 100,$$

где 0,0014 – коэффициент, равный массе азота, соответствующей 1 см³ 0,1Н раствора щелочи.

Расхождения между результатами двух параллельных определений не должны превышать значений, указанных в таблице 20.

Допускаемые расхождения между результатами

Азот	Максимально допускаемые расхождения между результатами (рассчитанными для одинакового содержания влаги), % абс	
	В одной лаборатории	В разных лабораториях
	0,05	0,10

Если расхождение между результатами двух определений превышает значения, приведенные в таблице 20, то проводят третье определение. За результат принимают среднее арифметическое двух наиболее близких результатов в пределах допускаемых расхождений.

8.3. Определение содержания общей серы

Определение общей серы в бурых и каменных углях, антраците, сланцах и торфе, а также в продуктах их обогащения, брикетах и коксе проводят по ГОСТ 8606-93. Сущность метода заключается в сжигании навески аналитической пробы топлива вместе со смесью Эшка (смесь оксида магния и углекислого натрия). Образовавшиеся сульфаты растворяют и осаждают хлористым барием в солянокислой среде, с последующим весовым определением полученного сернокислого бария [18].

При проведении анализа по определению общей серы требуется соблюдение следующих условий:

1. Отбор навески из аналитической пробы топлива должен производиться после тщательного перемешивания из двух-трех мест по всей ее глубине.

2. Определение серы проводят параллельно в двух навесках, отобранных из одной и той же аналитической пробы.

3. Одновременно через все стадии анализа проводят два контрольных опыта для внесения поправки в результат определения на содержание серы в применяемых реактивах.

4. Взвешивание навесок производить с погрешностью не более 0,0002 г.

5. При проведении анализа и приготовлении растворов должны применяться реактивы квалификации не ниже «ч.д.а».

При определении общей серы необходимы следующие реактивы:

– Смесь Эшка (смесь двух частей оксида магния и одной части безводного карбоната натрия). Смесь должна быть порошкообразной тонкого помола.

– Соляная кислота концентрированная, плотностью 1,18 г/см³.

– Барий хлористый 10 %-ной концентрации. Перед применением раствор отфильтровать через плотную фильтровальную бумагу «синяя лента».

- 0,1 %-ный водный раствор индикатора метилового красного ли-бо 0,1 %-ный водный раствор индикатора метилового оранжевого.
- Серебро азотнокислое 3 %-ный водный раствор.
- Вода дистиллированная.

Проведение испытания:

1. Фарфоровый тигель высокой формы, предварительно прокаленный, взвесить.
2. Дно тигля (для уменьшения воздействия на фарфоровую поверхность) покрыть ровным слоем 0,5 г смеси Эшка, взвешенной с погрешностью не более 0,1 г.
3. Отобрать навеску массой, указанной в таблице 21 (в зависимости от предполагаемой массовой доли общей серы в топливе) и взвесить с погрешностью $\pm 0,1$ мг. Для кокса навеску отбирают массой 1 г.

Таблица 21

Масса навески исследуемого топлива

Предполагаемая массовая доля общей серы	Масса навески, г
до 5	1,0
от 5 до 10	0,5
свыше 10	0,25

Примечания:

- а) Для лучшего перемешивания навески со смесью Эшка навеску следует взвесить отдельно в стаканчике, добавить к ней 2,5 г смеси и тщательно перемешать, а затем перенести во взвешенный тигель.
- б) Одновременное определение в муфельной печи общей серы и другого показателя (например, зольности не допускается).
4. Смесь навески со смесью Эшка поместить в тигель и выровнять поверхность осторожным постукиванием по тиглю.
5. Содержимое тигля равномерно покрыть смесью Эшка массой 1 г. Для бурых углей и торфа общая масса смеси Эшка может составлять 6 г.
6. Тигли с содержимым помещают в холодную муфельную печь, которую постепенно в течение 1,5 часов разогреть до температуры 800 ± 25 °С и выдержать при этой температуре 2 часа.
7. Нагреть дистиллированную воду.
8. После прокаливания вынуть тигли из муфельной печи и оставить до охлаждения.
9. Содержимое тигля разрыхлить стеклянной палочкой и перенести в химический стеклянный стакан емкостью 400 мл.
10. Тщательно обмыть внутренние стенки тигля горячей дистиллированной водой.

11. При обнаружении в воде несгоревших частиц топлива определение прекратить и анализ следует повторить с увеличением времени прокаливании на 1 час.

12. При отсутствии несгоревших частиц в стакан добавить 100–150 мл горячей дистиллированной воды.

13. Водный раствор в течение 5 минут прокипятить, затем профильтровать через фильтр «белая лента». Раствор с осадком не перемешивать, отфильтровать сначала светлую часть раствора, затем перенести на фильтр осадок, тщательно смывая осадок со стенок и дна стакана.

14. Остаток на фильтре не менее 5 раз промыть горячей дистиллированной водой из промывалки, взмучивая остаток на фильтре. Общее количество раствора должно быть не более 250 мл.

Примечание: Необходимо внимательно следить, чтобы осадок не прошел в раствор, для этого периодически стакан с раствором круговым движением перемешивать. В середине стакана на дне не должно быть белой мути. Раствор должен быть прозрачным.

15. В фильтрат ввести 2–3 капли раствора индикатора метилового красного. Раствор окрасится в розовый цвет.

16. Для нейтрализации фильтрата (до слабокислой реакции) в раствор добавляют несколько капель соляной кислоты до перехода окраски в желтый цвет. Допускается применять разбавленную (1:1) соляную кислоту и индикатор метиловый оранжевый.

17. Раствор нагреть до кипения и кипятить 5 мин. для вытеснения диоксида углерода.

18. Уменьшить нагрев раствора до прекращения кипения.

19. Постепенно, (в течение 20 секунд) при перемешивании стеклянной палочкой в раствор добавить из пипетки 10 см³ холодного раствора хлористого бария, так, чтобы он попадал в центр горячего раствора. Образующийся серноокислый барий выпадет в осадок.

20. Раствор с осадком выдержать на кипящей водяной или песочной бане в течение 30 мин при температуре, близкой к кипению.

Примечание: Для более полного осаждения серноокислого бария раствор с осадком следует оставить на сутки.

21. Раствор с осадком фильтруют через плотный беззольный фильтр (синяя лента).

22. Осадок (серноокислый барий) на фильтре промывают горячей дистиллированной водой до полного удаления ионов хлора. Для определения полноты удаления ионов хлора взять из-под воронки на часовое стекло несколько капель фильтрата и добавить к нему 3–4 капли рас-

твор а азотнокислого серебра. Если при этом раствор не помутнеет, промывание считают законченным.

23. Влажный фильтр с осадком аккуратно свернуть, складывая верхнюю часть фильтра внутрь, перенести во взвешенный предварительно прокаленный до постоянного веса тигель. Тигель используют фарфоровый низкой формы.

24. Тигель с фильтром поместить в холодную муфельную печь, постепенно нагреть до температуры 800 ± 25 °С и прокалить 15–20 мин.

25. Тигель вынуть из печи, охладить на воздухе в течение 5 мин., а затем в эксикаторе.

26. Одновременно с основным анализом провести два контрольных анализа без навески топлива на содержание серы в применяемых реактивах, соблюдая все условия, как и при определении серы. Поправка на содержание серы в реактивах не должна превышать 0,005 г.

27. Охлажденные тигли взвесить с точностью до 0,0002 г.

Обработка результатов:

Результаты анализа занести в таблицу 22.

Таблица 22

Результаты определения общей серы

№ пробы	№ тигля	Масса навески, г	Масса тигля, г		Масса тигля с контрольным анализом, г		Сера общая, %
			пустого до определения	с осадком после прокаливания	пустого до определения	после прокаливания	
			m	m_1	m_2	m_3	
1							
2							

Содержание общей серы в аналитической пробе топлива S_t^a в процентах вычисляют по формуле:

$$S_t^a = \frac{[(m_2 - m_1) - (m_4 - m_3)] \cdot 13,74}{m},$$

где 13,74 – коэффициент пересчета массы сернистого бария на серу.

Результат принимают как среднее арифметическое результатов двух параллельных определений и представляют с точностью $\pm 0,1$ %.

Допускаемые расхождения между результатами двух параллельных определений не должны превышать величин, указанных в таблице 23.

Таблица 23

Допускаемые расхождения между результатами

Общая сера (S, %)	Допускаемые расхождения полученных результатов	
	в одной лаборатории, абс. %	в разных лабораториях, абс. %
до 5 %	0,05	0,1
свыше 5 %	0,1	0,2

Если расхождение между результатами двух параллельных определений превышает значение, указанное в таблице 23, то проводят третье определение и за результат принимают среднее арифметическое результатов двух наиболее близких определений в пределах допускаемого расхождения.

Пересчеты результатов элементного анализа на другие состояния топлива (воздушно-сухое, рабочее, сухое, сухое беззольное) приведены в Приложении 2.

8.4. Определение элементного состава топлива анализатором «VarioMicroCube»

Элементный анализатор «VarioMicroCube» – это современный прибор для полностью автоматического количественного анализа элементного состава твердого вещества (C, H, N, S, O).

В зависимости от режима работы прибора и его комплектации, прибор может одновременно измерять содержание следующих элементов из одной взятой навески: CHNS, CNS, CHN, CN, N, S, O (при использовании комплекта для кислорода O determination kit). Основные параметры прибора приведены в таблице 24.

Внешний вид прибора «Vario MicroCube» показан на рисунках 17, 18.

Печь расположена за передней дверцей прибора (см. рис. 18) и содержит два независимых нагревателя.

Температуры нагревателей программно устанавливаются с компьютера. Температура печей контролируется программным обеспечением. Печи могут быть отключены при выдаче сообщения о неисправности. Реакционные трубки расположены в печи следующим образом: восстановительная трубка слева, трубка сжигания справа.

Основные параметры элементного анализатора «VarioMicroCube»
в режиме работы CHNS [19]

Метод анализа	Каталитическое сжигание образцов в трубке, избирательная абсорбция газовых компонент, разделение измеряемых газовых компонент в адсорбционной колонке, детектирование теплопроводности катарометром (TCD).
Детектор	Катарометр (термо-кондуктивный детектор (TCD)), опциональный инфракрасный детектор (IR) для серы.
Динамический рабочий диапазон для CHNS (в зависимости от установленных опций и режима измерения)	С: 0–7 мг абс. или 100 % отн. Н: 0–0,5 мг абс. или 100 % отн. N: 0–1,1 мг абс. или 100 % отн. S: 0–1,2 мг абс. или 100 % отн. При определении с инфракрасным детектором (IR) – S: 0,0005–0,6 мг абс.
Объем образца	В интервале от 1 до 10 мг в зависимости от вещества.
Потребляемые газы	Гелий (He), чистота 99,996 %, давление 0–2,5 бар. Кислород (O ₂), чистота 99,995 %, давление 0–2,5 бар.



Рис. 17. Вид закрытого прибора спереди:
1 – Верхняя крышка прибора; 2 – автоподатчик образцов (автосэмплер, карусель) на 120 позиций; 3 – передняя дверца прибора

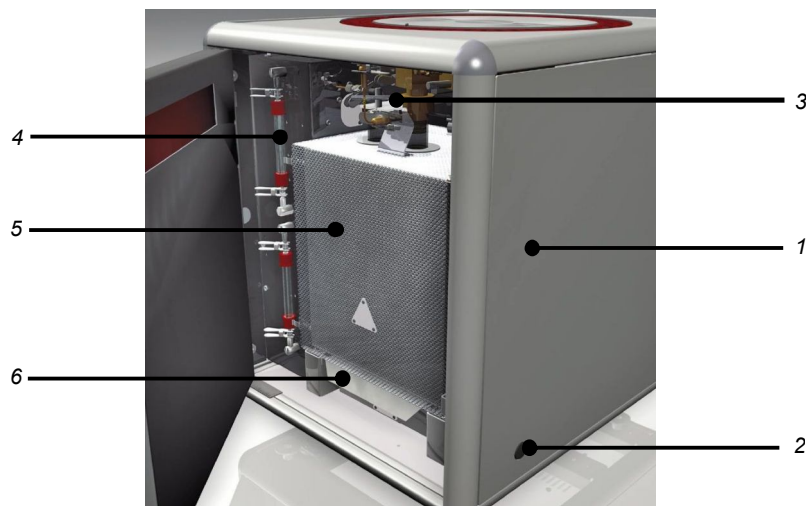


Рис. 17. Вид прибора с открытой передней дверцей:

1 – правая дверца прибора; 2 – кнопка включения прибора; 3 – шаровой кран (Ball valve); 4 – осушительная трубка (Drying tube); 5 – печь с теплозащитным кожухом (Furnace with heat protection cladding); 6 – теплозащитная крышка кварцевого мостика (Quartz glass bridge heat protection cover)

8.4.1. Общие принципы работы с элементным анализатором и программным обеспечением

Приготовление проб исследуемых топлив произвести согласно ГОСТ 10742-71 [5]. Далее, с помощью аналитических микровесов Mettler Toledo Excellence Plus сформировать необходимое количество навесок приблизительно по 2 мг. Используя входящие в комплект пинцет и лопаточку, аккуратно упаковать навески в оловянные лодочки. Завершить формирование ручным прессом.

Необходимо сформировать комплект образцов для анализа:

- 3 образца пустых лодочек;
- 3 образца sulfanilamide;
- 20 образцов исследуемых топлив;
- 3 образца sulfanilamide;
- 20 образцов исследуемых топлив и т.д.

Включение прибора:

1. Включить компьютер, дождаться завершения процесса загрузки;
2. Включить прибор кнопкой «Пуск», расположенной на левой боковой панели. Дождаться, когда шаровой кран выполнит референсный круг;
3. Запустить в компьютере программное обеспечение прибора;
4. Открыть баллоны с газами кислородом O_2 и гелием He. Выставить давление редуктора кислорода 2 bar. В программе отображаемое значение давления гелия должно составлять (1200–1250 mbar);

5. Выполнить референсный круг карусели с помощью диалогового окна «System – Carousel position». Убедиться, что в ячейках карусели нет образцов и подтвердить это в программе;

6. Выбрать режим работы эксперимента с помощью команды меню «System – Mode». В открывшемся диалоговом окне «Analysis mode» в поле «Mode» выбрать пункт «CHNS», нажать кнопку «ОК», чтобы сохранить свой выбор. Автоматически произойдет перезапуск программного обеспечения;

7. Задать необходимые параметры температуры в соответствии с таблицей 25, выполнив команду «Options – Settings – Parameters», вкладка «Temperatures».

Таблица 25

Описание параметров температуры в режиме работы CHNS

Параметр	Значение	Заводская установка
Furnace 1 (Печь 1)	Температура трубки сожжения, печь, расположенная справа	1150 °С
Furnace 2 (Печь 2)	Температура трубки восстановления, печь, расположенная слева	850 °С
Adsorp. column. Standby	Температура адсорбции разделительной колонки	40 °С
Adsorp. column. Cooling temp.	Температура охлаждения адсорбционной колонки в конце анализа	100 °С

8. Дождаться, пока прибор достигнет заданных температур;

9. Расположить образцы в ячейках карусели в следующем порядке:

1–3 – оставить пустыми;

4–6 – пустые спрессованные лодочки;

7–9 – лодочки с sulfanilamide;

10–29 – образцы исследуемого топлива;

30–32 – лодочки с sulfanilamide;

33–52 – образцы исследуемого топлива и т. д;

10. Заполнить таблицу данных по шаблону, приведенному в таблице 26. В верхней части интерфейса программы нажать кнопку «Auto»;

Таблица 26

Шаблон заполнения входных данных для анализа

№ п/п	Weight (Вес), мг	Name	Method	Humidity (Влажность), %
1–3	1	RunIn	2mgChem70s	0
4–6	1	Blank	2mgChem70s	0
7–9	Масса лодочек с sulfanilamide	sulfanilamide	2mgChem70s	0
10–29	Масса лодочек с исследуемым топливом	Название проб	2mgChem70s	Аналитическая влажность топлива
30–32	Масса лодочек с sulfanilamide	sulfanilamide	2mgChem70s	0
33–52	Масса лодочек с исследуемым топливом	Название проб	2mgChem70s	Аналитическая влажность топлива

11. Дождаться завершения анализа всех образцов. Исследование содержимого одной ячейки занимает 10 минут.

Обработка результатов:

Вычесть показатели лодочек из общего результата ячейки с помощью команды «Math. – Blank values – Calculate».

Учесть влияние внешних факторов на результаты с помощью команды «Math. – Factor».

Итоговые результаты анализа в виде графиков представлены во вкладке «Graphic field».

Режим сна:

Если прибор будет использоваться в течение следующих 5 дней, то прибор и компьютер остаются включенными. Необходимо запустить режим сна «Sleep Function». Для этого выберите в программе «Options – Settings – Sleep/Wake-up» и запустите функцию спящего режима:

1. Отметьте поле «Reduce carrier gas to» – снижение потока несущего газа. Введите «0» в поле «%» процент потока (от рабочего) несущего газа, проходящий через прибор в режиме сна;

2. Отметьте поле «Reduce furnace 1 temp» – понижение температуры печи сожжения;

3. Введите «1000» в поле «C» напротив «Reduce furnace 1 temp». Это позволит снизить температуру печи сожжения. По заводским установкам предлагается снижать ее с 1150 до 1000 °C.

Отключение прибора:

1. Выключить подачу He и O₂;

2. Установить в программе температуру обеих печей 0 °C, открыть окно «Instrument parameters», выбрав «Options – Settings – Parameters»;

3. Подождать 2–3 часа, пока прибор не остынет, по крайней мере, до 100 °C;

4. Выйти из программы, выбрав команду «File – Exit» в меню программы;

5. Выключить прибор и его периферию;

6. Отсоединить прибор от розетки. Теперь прибор готов к длительному перерыву в работе.

8.4.2. Оценка погрешности измерений:

Для оценки качества результатов, полученных путем прямых измерения с многократными наблюдениями, применяются статистические методы оценки погрешности измерений по алгоритму, изложенному в ГОСТ 8.207-76 [20].

Согласно [20] при статистической обработке группы результатов измерений следует выполнить следующие операции:

1. Исключить грубые погрешности;

2. Вычислить среднее арифметическое \bar{C} исправленных результатов наблюдений, принимаемое за результат измерений (таблица 27);
3. Вычислить оценку среднего квадратического отклонения $S(\bar{C})$ результата измерений (таблица 27);
4. Вычислить доверительные границы случайной погрешности ε (случайной составляющей погрешности) результата измерений (таблица 27);
5. Вычислить границы неисключенной систематической погрешности (неисключенных остатков систематической погрешности) результата измерения;
6. Вычислить доверительные границы погрешности результата измерения.

Таблица 27

Обработка результатов измерений

C	\bar{C}	$S(\bar{C})$	ε
C_1	$\bar{C} = \frac{\sum_{i=1}^n C_i}{n}$	$S(\bar{C}) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2}{n \cdot (n-1)}}$	$\varepsilon = t \cdot S(\bar{C})$, где t – коэффициент Стьюдента, который в зависимости от доверительной вероятности P и числа результатов наблюдений n находят по [20]

8.5. Контрольные вопросы

1. Какие элементы входят в состав твердого топлива? Какие из них являются горючими, негорючими?
2. Какие элементы, входящие в состав твердого топлива являются балластом?
3. Какова роль углерода и водорода в составе топлива с точки зрения энергетики?
4. Какова роль кислорода, серы и азота в составе топлива с точки зрения энергетики?
5. Какие виды серы находятся в топливе в свободном виде, связанном, какие из них горючие?
6. Напишите эмпирическую формулу расчета теплоты сгорания.
7. Какими способами можно определить элементный состав топлива?
8. Назовите основные элементы прибора «Vario MicroCube».
9. Пояснить принцип работы элементного анализатора «Vario MicroCube».
10. Назовите особенности подготовки пробы «Vario MicroCube» для работы.
11. Каково предназначение стандартных образцов для анализа?
12. Назовите особенности обработки полученных результатов с помощью программного обеспечения «Vario MicroCube».

Заключение

Использование пособия при изучении дисциплин «Физико-химические свойства натуральных топлив»; «Котельные установки и парогенераторы», «Технология сжигания органических топлив», «Физика горения натурального топлива»; «Учебно-исследовательская работа студентов»; «Творческий проект» и при выполнении выпускных квалификационных работ позволяет студентам освоить навыки самостоятельной, инженерной и научной деятельности.

В качестве основных выводов отмечено, что студенты знакомятся:

- с составом твердого топлива, его характеристиками;
- принципами организации контроля качества твердого топлива;
- теоретическими основами отбора проб, их обработки и разделки;
- с методами технического анализа твердого топлива и очаговых остатков;
- с современными методами определения теплоты сгорания топлива;
- с классическими и современными методами элементного анализа твердого топлива;

и приобретают навыки:

- подготовки твердого топлива к анализу;
- определения основных теплотехнических характеристик топлива;
- определения теплоты сгорания топлива;
- определения элементного состава твердого топлива;
- оценки качества исследуемых энергетических топлив.

Список литературы

1. Русчев Д.Д. Химия твердого топлива. / Под ред. Д.А. Розенталя. – Л.: Химия, 1976. – 254 с.
2. Белосельский Б.С., Барышев В.И. Низкосортные энергетические топлива. – М.: Энергоатомиздат, 1989. – 134 с.
3. Белосельский Б.С., Вдовченко В.С. Контроль твердого топлива на электростанциях. – М.: Энергоатомиздат, 1987. – 176 с.
4. Справочник химика-энергетика. Энергетическое топливо. / Под ред. С.М. Гурвича. – М.: «Энергия», 1972. – Т. 3. – 215 с.
5. ГОСТ 10742-71. Угли бурые, каменные, антрацит, горючие сланцы и угольные брикеты. Методы отбора и подготовки проб для лабораторных испытаний. – М.: Изд-во Стандартов, 2002. – 20 с.
6. ГОСТ 27314-91. Топливо твердое минеральное. Методы определения влаги. – М. Изд-во Стандартов, 1992. – 15 с.
7. ГОСТ 11305-83. Торф. Методы определения влаги. – М. Изд-во Стандартов, 1983. – 8 с.
8. ГОСТ 11022-95. Топливо твердое минеральное. Методы определения зольности. – Минск: Изд-во Стандартов, 2004. – 20 с.
9. ГОСТ 6382-2001. Топливо твердое минеральное. Методы определения выхода летучих веществ. – Минск: Изд-во Стандартов, 2003. – 11 с.
10. Щеголев М.М., Гусев Ю.Л., Иванова М.С. Котельные установки. – М.: Изд-во литературы по строительству, 1972. – 384 с.
11. ГОСТ 147-95. Топливо твердое минеральное. Определение высшей теплоты сгорания и вычисление низшей теплоты сгорания. – Минск: Изд-во Стандартов, 1996. – 46 с.
12. Калориметр бомбовый АБК-1. Техническое описание и руководство по эксплуатации. – М.: Изд-во Стандартов, 2009. – 38 с.
13. Годовская К.И., Рябина Л.В., Новик Е.Ю. и др. Технический анализ. – М. Изд-во «Высшая школа», 1987. – 414 с.
14. Кирюков В.В. Методы исследования вещественного состава твердых горючих ископаемых. – Л.: Изд-во «Недра», 1970. – 240 с.
15. Тепловой расчет котлов: (Нормативный метод). – 3-е изд., перераб. и доп. – СПб: Изд. НПО ЦКТИ, 1998. – 256 с.
16. ГОСТ 6389-81. Угли бурые, каменные, антрацит, сланцы горючие и торф. Ускоренный метод определения углерода и водорода. – М. Изд-во Стандартов, 1981. – 13 с.
17. ГОСТ 28743-93. Топливо твердое минеральное. Методы определения азота. – Минск: Изд-во Стандартов, 1995. – 16 с.

18. ГОСТ 8606-93. Топливо твердое минеральное. Определение общей серы. Метод Эшка. – Минск: Изд-во Стандартов, 1999. – 7 с.

19. Руководство пользователя прибора «Vario VicroCube».

20. ГОСТ 8.207-76. Прямые измерения с многократными наблюдениями. Методы обработки результатов наблюдений. Основные положения. – Введ. 1977-01-01. – М.: Изд-во Стандартов, 1986. – 32 с.

21. ГОСТ 27313-89. Топливо твердое. Обозначение аналитических показателей и формулы пересчета результатов анализа для различных состояний топлива. – М.: Изд-во Стандартов, 1990. – 11 с.

Определение энергетического эквивалента калориметра

Перед вводом калориметра в эксплуатацию необходимо определить энергетический эквивалент калориметра [12]. Энергетический эквивалент проверяют не реже одного раза в течение 6 месяцев по веществу, теплотворная способность которого точно известна. Такое стандартное вещество должно отвечать следующим требованиям: не содержать примесей, не быть гигроскопичным, обладать стойкостью к окислению и термостабильностью. Таким требованиям соответствует бензойная кислота.

Метод определения энергетического эквивалента основан на сжигании навески стандартного вещества – бензойной кислоты с аттестованной теплотой сгорания в калориметрической бомбе в среде сжатого кислорода. Бензойная кислота сгорает только в хорошо спрессованном виде, и это надо учитывать при изготовлении из нее брикета.

Энергетический эквивалент вычисляется по отношению количества теплоты, выделившейся при сгорании бензойной кислоты, к изменению исправленной температуры калориметрического сосуда. Полученный энергетический эквивалент используют в расчетах при определении удельной теплоты сгорания твердого топлива.

Для определения энергетического эквивалента выполняют следующие операции:

- бензойную кислоту просушить в эксикаторе в открытом бюксе над пятиокисью фосфора в течение 24 часов;
- приготовить 6 брикетов бензойной кислоты с помощью пресса. Масса каждого брикета должна быть в пределах от 1,010 г;
- приготовленные брикеты поместить в эксикатор в открытом бюксе и выдержать их над пятиокисью фосфора не менее 3-х суток;
- взвесить брикет бензойной кислоты с погрешностью не более 0,2 мг;
- поместить тигель с брикетом бензойной кислоты в кольцо держателя бомбы. Конец запальной проволоки продеть через отверстие в брикете, затем оба конца проволоки закрепить на электродах и прижать между гайками;
- налить 1 см³ дистиллированной воды в крышку бомбы;
- установить крышку в подставку и завинтить стакан бомбы;

– закрыть оба клапана у бомбы и с помощью кислородопроводящей трубки присоединить к УЗК для наполнения бомбы кислородом. Наполнение проводить следует медленно в течение 1–2 минут до давления 2,94 МПа (30 атм.);

– закрыть клапан. Усилия не прилагать!;

– с помощью держателя установить бомбу в сосуд и закрыть сосуд и оболочку крышками;

– после окончания измерения снять крышки с калориметра и вынимают бомбу из сосуда с помощью держателя;

– открыть один из клапанов и выпустить продукты сгорания, бомбу разобрать;

– при отсутствии сажистого налета внутри бомбы или несгоревшей бензойной кислоты смыть содержимое крышки, корпуса и тигля в стакан дистиллированной водой;

– добавить в раствор 2 капли метилового красного и титровать 0,1N раствором гидроксида калия или натрия. Измерить объем раствора гидроксида калия или натрия, израсходованный на титрование, с целью определения поправки на образование азотной кислоты, образующейся при окислении азота, содержащегося в кислороде, взятом для сжигания бензойной кислоты.

Ввести с помощью клавиатуры значение V_n (см³), нажать кнопку «Сохранить» и на мониторе появится значение C_1 (Дж/°С), пересчитанные с поправкой на теплоту образования HNO_3 .

Внутреннюю поверхность калориметрической бомбы и ее детали вытереть и, не закрывая клапанов, оставить до последующего опыта с осушающим реактивом на дне калориметрической бомбы.

Если внутри бомбы имеются вкрапления сажи или несгоревшая бензойная кислота, результат считается не действительным и опыт следует повторить.

Обозначение показателей качества и формулы пересчета результатов анализа для различных состояний топлива

При анализе углей определение того или иного показателя проводят, используя воздушно-сухую аналитическую пробу. Но иногда результаты этих анализов необходимо выразить на другие состояния топлива (рабочее, сухое, сухое беззольное). Для этого пользуются определенными обозначениями и терминами [21].

Обозначениями, которые состоят из:

- символа, характеризующего основной показатель топлива;
- верхнего индекса символа, уточняющего состояние топлива;
- нижнего индекса символа, дополняющего характеристику основного показателя.

Терминами:

- рабочее состояние топлива (индекс r) – состояние топлива с таким содержанием влаги и зольностью, с которым оно используется потребителем;
- аналитическое состояние топлива (индекс a) – состояние топлива, предварительно измельченное до крупности зерен менее 0,2 мм и доведением влажности топлива до равновесного состояния с влажностью лабораторного помещения;
- сухое состояние топлива (индекс d) – состояние топлива, не содержащего влаги (кроме гидратной);
- сухое беззольное состояние топлива (индекс daf) – условное состояние топлива, не содержащего общей влаги и золы.

Обозначение показателей качества твердого топлива приведены в таблице П2-1.

Таблица П2-1

Обозначение показателей качества твердого топлива [21]

Показатель	Обозначение показателя	Индекс для обозначения состояния топлива			
		r	a	d	daf
1. Общая влага	W_t	W_t^r	–	–	–
1.1. Внешняя влага	W_{ex}	W_{ex}^r	–	–	–
1.2. Влага воздушно-сухого топлива	W_h	–	–	–	–
2. Влага аналитической пробы	W^a	–	W^a	–	–
3. Гидратная влага	W_{MM}	W_{MM}^r	W_{MM}^a	W_{MM}^d	–
4. Зольность	A	A^r	A^a	A^d	–

Продолжение таблицы П2-1

Показатель	Обозначение показателя	Индекс для обозначения состояния топлива			
		r	a	d	daf
5. Выход летучих веществ	V	V^r	V^a	V^d	V^{daf}
6. Высшая теплота сгорания	Q_s	Q_s^r	Q_s^a	Q_s^d	Q_s^{daf}
7. Низшая теплота сгорания	Q_i	Q_i^r	Q_i^a	Q_i^d	Q_i^{daf}
8. Общий углерод	C	C^r	C^a	C^d	–
9. Общий водород	H	H^r	H^a	H^d	–
10. Азот	N	N^r	N^a	N^d	N^{daf}
11. Кислород	O	O^r	O^a	O^d	O^{daf}
12. Общая сера	S_t	S_t^r	S_t^a	S_t^d	–

Результаты анализа пересчитывают на другое состояние с использованием соответствующих формул, приведенных в таблице П2-2

Таблица П2-2

Формулы для пересчета результатов анализа на различные состояния топлив [21]

Состояние топлива	Формула пересчета в состояние топлива			
	r	a	d	daf
r	1	$\frac{100 - W^a}{100 - W_t^r}$	$\frac{100}{100 - W_t^r}$	$\frac{100}{100 - (W_t^r + A^r)}$
a	$\frac{100 - W_t^r}{100 - W^a}$	1	$\frac{100}{100 - W^a}$	$\frac{100}{100 - (W^a + A^a)}$
d	$\frac{100 - W_t^r}{100}$	$\frac{100 - W^a}{100}$	1	$\frac{100}{100 - A^d}$
daf	$\frac{100 - (W_t^r + A^r)}{100}$	$\frac{100 - (W^a + A^a)}{100}$	$\frac{100 - A^d}{100}$	1

Учебное издание

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ ТОПЛИВ

Учебное пособие


Составители

НИКОЛАЕВА Валентина Ивановна
БУВАКОВ Константин Владимирович
ТАБАКАЕВ Роман Борисович

Научный редактор *доктор физико-математических наук,
профессор Г.В. Кузнецов*

Компьютерная вёрстка *К.В. Буваков*

**Зарегистрировано в Издательстве ТПУ
Размещено на корпоративном портале ТПУ
в полном соответствии с качеством предоставленного оригинал-макета**

ИЗДАТЕЛЬСТВО  ТПУ. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.
Тел./факс: 8(3822)56-35-35, www.tpu.ru