

Потапов Б.Б. - канд. тех. наук, профессор, НМетАУ, Украина

Пинчук В.А. – канд. тех. наук, доцент, НМетАУ, Украина

ОЦЕНКА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА УГЛЕЙ УКРАИНЫ

Для расчета термодинамических показателей процессов термической переработки предложен метод расчета энтальпии образования углей из элементов в стандартных состояниях; представлены результаты расчета энтальпии образования для основных углей Украины в рабочем, аналитическом, сухом беззольном состоянии. Рассчитаны адиабатические температуры воздушной и кислородной газификации некоторых марок углей.

Введение

В настоящее время для моделирования теплофизических процессов в металлургии и энергетике используются методы термодинамических расчетов равновесного состояния, позволяющих определить термодинамические характеристики процесса и состав продуктов реакций [1,2]. Эти методы часто применяют в исследовании различных задач переработки твердого топлива (горение, пиролиз, газификация, гидрогенизация т. д.). Основной исходной информацией являются состав и количество топлива и окислителя (при этом необходимо знать лишь атомарный состав исходных веществ), а также их термодинамические свойства этих веществ в зависимости от температуры.

Постановка задачи

Поскольку в любом процессе соблюдается закон сохранения энергии при всех возможных химических превращениях, происходящих в связи с установлением равновесия, величина термодинамического потенциала (т.е. полной внутренней энергии) должна оставаться неизменной:

$$U = \int_{T_0}^T C_v \cdot dT + \Delta_f H^0(T_0), \quad (1)$$

Под полной внутренней энергией вещества подразумевается

общий ее запас, который включает в себя тепловую составляющую энергии $\int_{T_0}^T C_v \cdot dT$ и химическую составляющую энергии $\Delta_f H^0(T_0)$.

Для тепловой составляющей полной внутренней энергии в качестве точки отсчета чаще всего принимается 0 К. Химической составляющей энергии является энтальпия образования вещества при стандартных условиях $\Delta_f H^0(298,15)$ и составляющая, зависящая от температуры $H(T) - H(298,15)$.

Существует два подхода к определению энтальпии образования угля:

-энтальпия образования определяется в виде суммы энтальпий образования элементов в стандартных состояниях;

-энтальпия образования рассматривается как энергия, выделяющаяся при изобарическом разложении органической массы угля.

Для моделирования и исследования теплофизических процессов удобно определять энтальпию образования угля как сумму энтальпий образования веществ из элементов в стандартных состояниях по показателям элементарного состава. В справочной литературе данные по энтальпии образования углей отсутствуют, что затрудняет оценку их термодинамического потенциала и показателей энергетической эффективности их термохимических превращений.

Методика и результаты исследований

Известно, что угли состоят из горючей части и балласта (влаги и золы) [3]. При термической переработки углей происходит нагрев минеральной массы до высоких температур, в результате чего вещества минеральной массы претерпевают превращения, включая процессы разложения и образования новых веществ при различных взаимодействиях. Характер процессов определяется свойствами среды, в которой реализуется процесс переработки, а также температурой. Чаще всего при расчетах процессов термической переработки углей составом минеральной части пренебрегают.

Кроме того, уголь при переработке может использоваться как в рабочем состоянии, так и в подсушенном (т.е. с учетом только гигроскопической влаги), что отражается на составе топлива и влияет на исходное состояние системы топливо-окислитель. Таким образом, состав угля удобно характеризовать химической брутто-формулой, например в рабочем состоянии

$$C_k^\delta H_l^\delta O_m^\delta N_n^\delta S_\xi^\delta (H_2O)_\omega^\delta A_g^\delta, \quad (2)$$

где $k, l, m, n, \xi, \omega, \nu$ -числа молей соответствующих компонентов углерода С, водорода Н, кислорода О, азота N, серы S, влаги H_2O , золы А в 1 кг угля в рабочем состоянии, моль/кг.

При этом, например, процесс сжигания в воздухе описывается следующим уравнением

$$\begin{aligned} & \alpha_{сж} \nu_{сж} \cdot (O_2 + \beta N_2 + \gamma Ar + \chi H_2O) + C_k^p H_l^p O_m^p N_n^p S_\xi^p (H_2O)_\omega^p A_g^p = \\ & = kCO_2 + (l/2 + \omega + \alpha_{сж} \nu_{сж} \chi) H_2O + \xi SO_2 + (\alpha_{сж} - 1) \nu_{сж} O_2 + \quad , (3) \\ & + (\alpha_{сж} \nu_{сж} \beta + n/2) N_2 + \alpha_{сж} \nu_{сж} \gamma Ar + A_g^p + Q_n^p \end{aligned}$$

где $\nu_{сж}$ - число молей кислорода, необходимое для полного сжигания 1 кг угля с образованием основных компонентов, содержащих кислород CO_2, H_2O, SO_2 ; β, γ, χ -число молей азота, аргона и паров воды во влажном воздухе на моль кислорода; $\alpha_{сж}$ – коэффициент избытка окислителя; Q_n^p - низшая теплота сгорания угля, кДж/кг.

Аналогично можно описать процесс газификации. При этом коэффициент избытка окислителя будет меньше единицы и при нормальных условиях газ будет содержать CO, H_2, H_2S .

Уравнение (3) можно записать в виде уравнения сохранения энтальпии

$$\begin{aligned} & \alpha_{сж} \nu_{сж} \cdot (I_{O_2} + \beta I_{N_2} + \gamma I_{Ar} + \chi I_{H_2O}) + \Delta_f H_{угл}^0 (298,15) = \\ & = k I_{CO_2} + (l/2 + \omega + \alpha_{сж} \nu_{сж} \chi) I_{H_2O} + \xi I_{SO_2} + (\alpha_{сж} - 1) I_{O_2} + \quad , (4) \\ & + (\alpha_{сж} \nu_{сж} \beta + n/2) I_{N_2} + \alpha_{сж} \nu_{сж} \gamma I_{Ar} + g_{A_g^p} \Delta H_{A_g^p} + Q_n^p \end{aligned}$$

где I_i - энтальпия i -го вещества, кДж/моль, равная $I_i = H_i(T) - H_i(298,15) + \Delta_f H_i^0(298,15)$; $\Delta_f H_{угл}^0(298,15)$ - энтальпия образования угля, кДж/кг; $g_{A_g^p}$ - массовая доля золы в 1 кг угля; $\Delta H_{A_g^p}^0(298,15)$ - суммарная энтальпия образования зольных компонентов угля, кДж/кг равная

$$\Delta H_{f, A_p}^0(298,15) = \sum_{i=1}^n g_i \Delta H_{f, 298,15 i}^0, \quad (5)$$

где g_i -массовая доля i -го компонента в 1 кг золы; $\Delta H_{f, 298,15 i}^0$ - энтальпия образования i -го вещества золы, кДж/кг.

Энтальпия зольной составляющей с учетом сложных соединений может быть рассчитана методами химической термодинамики [4].

Проведены расчеты энтальпии образования углей из элементов в стандартных состояниях основных углей Украины. Основные характеристики углей взяты из [5] и представлены в таблице 1.

Таблица 1

Основные характеристики углей Украины

W ^p , %	W ^{гн} , %	A ^c , %	C ^г , %	H ^г , %	N ^г , %	O ^г , %	S ^г , %
<i>Донецкий бассейн, длиннопламенный ДР</i>							
13	4,5	28	75	5,5	1,6	13,0	4,9
<i>Донецкий бассейн, жирный ЖР</i>							
6,0	1,5	25,0	83,5	5,1	1,5	5,9	4,0
<i>Донецкий бассейн, отощенный спекающийся ОСР</i>							
5,0	1,0	25,0	87,0	4,5	1,5	3,0	4,0
<i>Донецкий бассейн, антрацит А</i>							
8,5	4,0	30,0	92,0	1,8	0,8	2,7	2,6
<i>Львовско-Волынский бассейн, нововолынская шахта №6, газовый ГР</i>							
9,2	3,8	18,3	79,9	5,2	1,6	8,8	4,5
<i>Львовско-Волынский бассейн, великомостовая шахта №4, ГЖР</i>							
5,6	1,6	20,2	83,0	5,6	1,4	7,3	2,7
<i>Днепровский бассейн, Александрия уголь, бурый БР</i>							
50	8,8	36,0	66,2	5,8	0,7	20,9	6,4
<i>Днепровский бассейн, Ново-Дмитровское месторождение, бурый Б1</i>							
40	8,0	40,0	63,5	5,8	1,0	26,5	4,0

Известно, на территории Украины расположено три угольных бассейна Донецкий, Львовско-Волынский, Днепровский. В Донецком бассейне встречаются угли всех марок – от длиннопламенных до антрацитов. Угли поставляются потребителям с зольностью не более 40 %. Минеральная масса этих углей характеризуются высоким содержанием SiO₂. Во Львовско-Волынском бассейне преимущественно встречаются газовые и жирные угли, характеризующиеся повышенным содержанием серы. Угли должны

поставляться с зольностью не более 23 %. Днепровский бассейн объединяет месторождения бурого угля, характеризующегося большим количеством влаги (от 40 до 60%) и серы (от 4 до 6,5%). Минеральная часть характеризуется повышенным содержанием окиси кальция СаО. Отличия по влажности и в составе минеральной части углей различных месторождений отражается и на их исходном потенциале.

Результаты расчетов энтальпии образования углей для различных состояний представлены в таблице 2.

Таблица 2

Энтальпия образования углей из элементов в стандартных состояниях, кДж/кг

Марка угля	Состояние угля		
	рабочее	аналитическое	сухое беззольное
Длиннопламенный ДР	-5054,8	-4236,8	-604,5
Жирный ЖР	-3930,8	-3474,3	-201,5
Отощенный спекающийся ОСР	-4758,9	-3833,5	-537,4
Антрацит А	-3775,6	-2549,7	-134,3
Газовый ГР	-3177,3	-2567,2	-510,5
Газовый жирный ГЖР	-3296,5	-2878,3	-214,9
Бурый БР	-9240,4	-5783,3	-1182,1
Бурый Б1	-8758,4	-6293,8	-1074,7

Энтальпия образования углей необходима для расчетов процессов термической переработки углей, в частности для определения адиабатической температуры процесса, а, следовательно, для свойств и состава продуктов переработки.

Адиабатическая температура определяется из условия

$$\Delta H_{исх} = \Delta H_{тек}(T_a, p), \quad (6)$$

где $\Delta H_{тек}(T_a, p)$ - текущая энтальпия продуктов в зависимости от температуры T и давления p , кДж/кг; T_a - адиабатическая температура, К; $\Delta H_{исх}$ - исходная энтальпия образования веществ.

Исходная энтальпия образования веществ может быть рассчитана по соотношению

$$\Delta H_{исх} = g_{уг} \Delta_f H_{угл}^0 + g_{ок} \Delta_f H_{ок}^0(T_0, p_0), \quad (7)$$

где $g_{\text{уг}}$, $g_{\text{ок}}$ - соответственно массовые доли угля и окислителя;
 (T_0, p_0) - соответственно исходные температура и давление окислителя; $\Delta_f H_{\text{угл}}^0$, $\Delta_f H_{\text{ок}}^0$ - соответственно энтальпия образования угля и окислителя;

При подогреве угля необходимо добавить к $\Delta H_{\text{уг}}$ разность энтальпий $H_{\text{угл}}(T) - H_{\text{угл}}(298.15)$.

Результаты расчета адиабатической температуры процесса газификации на примере газового жирного и длиннопламенного угля представлены на рис. 1.

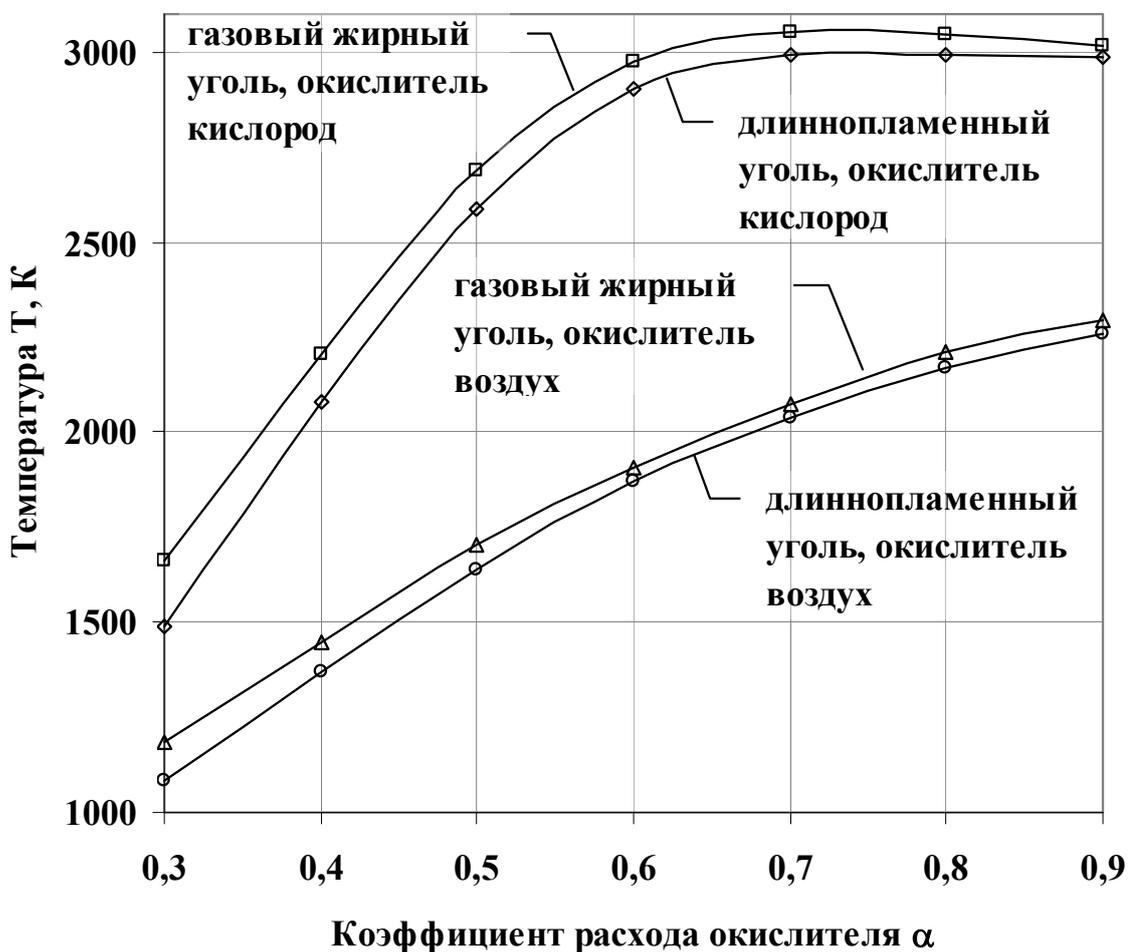


Рис.1 Зависимость адиабатической температуры для газового и длиннопламенного угля от вида окислителя

Из полученных данных видно, что разница в исходной энтальпии образования углей в 1758 кДж/кг обуславливает разницу в

адиабатической температуре газификации углей в среднем в 100-150 К для кислородной газификации и 80-100 К при воздушной газификации. В области коэффициента расхода окислителя более 0,7 разница в температуре становится менее существенна.

Таким образом, минеральные вещества угля не только снижают количество горючей массы угля и его теплоту сгорания, но и исходный потенциал угля, а также вызывают необходимость расхода тепла на нагрев и разложение минеральных компонентов, что приводит к существенному снижению температуры процесса. Наличие влаги в исходном угле также оказывает значительное влияние на потенциал и дальнейшие характеристики процесса. Проведенные расчеты показали, что использование бурых углей для газификации без предварительного осушения невозможно, но эти угли могут быть использованы как ценное сырье для химической переработки.

Выводы

Для оценки энергетической эффективности процессов термической переработки и определения его термодинамических показателей важно знать термодинамический потенциал конкретных углей определенного состава. Определение термодинамического потенциала углей возможно путем определения энтальпии образования угля как суммы энтальпий образования веществ из элементов в стандартных состояниях по показателям элементарного состава.

Значительное влияние на потенциал угля и дальнейшие характеристики процесса переработки оказывает количество минеральной составляющей и наличие влаги в угле. Результаты расчетных исследований показали, что энтальпия образования основных углей Украины изменяется от (-3177,3 кДж/кг) для газового угля до (-9240,4 кДж/кг) для бурого угля.

Используя полученные значения энтальпии образования углей, установлена адиабатическая температура процесса воздушной и кислородной газификации некоторых марок углей. Для газового угля при воздушной газификации в зависимости от количества окислителя температура составляет 1200-1700 К, при кислородной 1650-2600 К, а для длиннопламенного 1100-1600 К при воздушной и 1450-2500 К при кислородной. Полученные данные позволяют определить предельный температурный уровень процесса и выбрать тип газификации угля.

Список литературы

1. Синярев Г.Б., Ватолин Н.А., Трусов Б.Г., Моисеев Г.К. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. М: Наука, 1982.-289 с.
2. Пинчук В. А. Компьютерное моделирование процесса газификации угля с использованием равновесной модели// Металлургическая теплотехника. Сборник научных трудов Национальной металлургической академии Украины.– Днепропетровск: НМетАУ.- 2002. - Том 8. –С. 107-113.
3. Еремин И.В., Броневец Т.М. Марочный состав углей и их рациональное использование. –М.: Недра, 1994.-255 с.
4. Кричевский И.Р. Понятия и основы термодинамики. –М.: Химия, 1970, -356 с.
5. Энергетическое топливо СССИ (Ископаемые угли, горючие сланцы, торф, мазут и горючий природный газ)/ Справочник. В.С. Вдовченко, М.И. Мартынова, Н. В. Новицкий и др. -М.: Энергоатомиздат, 1991.-184 с.