ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 1980

Seria: ENERGETYKA z. 76 Nr kol. 663

Stefan POSTRZEDNIK

BADANIA I ANALIZA NORMALNEJ ENTALPII CHEMICZNEJ ODGAZOWYWANEJ SUBSTANCJI WĘGLOWEJ[x)]

Streszczenie. W pracy przedstawiono wyniki przeprowadzonych badań zmian wartości opałowej substancji węglowej, poddanej procesowi odgazowania. Opracowano odpowiednie zależności matematyczne, pozwalające na określenie wartości normalnej entalpii chemicznej substancji palnej danego gatunku węgla, odgazowanego w określonym stopniu.

1. WSTĘP

Przy sporządzaniu bilansu energii procesów chemicznych wymagana jest znajomość tzw. bezwzględnej entalpii substancji uczestniczących w badanych przemianach [1], [4].

Wartość bezwzględnej entalpii $i\ (T,p)$ dowolnej substancji określa się jako sumę [2]

$$i\ (T,p) = i_{ch,n} + \Delta i \Big|_{T_n,p_n}^{T,p} \tag{1}$$

gdzie:

$\Delta i \Big|_{T_n,p_n}^{T,p}$, kJ/kg – nadwyżka entalpii fizycznej substancji w zakresie od parametrów normalnych (odniesienia) – temperatury T_n, ciśnienia p_n – do aktualnych wartości temperatury T, ciśnienia p,

$i_{ch,n}$, kJ/kg – entalpia chemiczna normalna (określona dla parametrów normalnych T_n, p_n).

Jeżeli spełniony zostanie warunek równości parametrów normalnych i otoczenia ($T_n = T_{ot}$, $p_n = p_{ot}$), wówczas wartość opałowa W_d substancji (złożonej z pierwiastków c, h, o, n, s) jest szczególnym przypadkiem entalpii chemicznej normalnej ($W_d = i_{ch,n}$). Ponieważ badania przedmiotowe tej

x) Praca wykonana w ramach problemu międzyresortowego MR-1-10. "Optymalizacja zagadnień termodynamicznych i przepływowych".

Tablica 1

Charakterystyka badanych węgli

Parametr	Symbol próby węgla	A	B	C
Zawartość wilgoci	w_o^a, %	4,20	1,44	2,75
Zawartość popiołu	p_o^a, %	4,00	5,30	7,19
Zawartość części lotnych	V^a, %	20,74	24,86	30,61
	V^{daf}, %	22,59	26,68	34,43
Stosunek odgazowania całkowitego Z_o, wg wzoru (12)	Z_o, -	0,3379	0,3801	0,4599
Wartość opałowa	$W_{d,o}^a$, $\frac{kJ}{kg}$	30 008,1	32 190,0	29 334,9
	$W_{d,o}^{daf}$, $\frac{kJ}{kg}$	32 801,0	34 555,2	32 648,1
Spiekalność wg Rogi	RI, -	0	67	40
Zawartość siarki całkowitej	S_t^a, %	0,50	0,51	1,82
Typ wg PN-68/G-97002	-	38	35,1	32,2

pracy dotyczą substancji węglowej, dlatego w dalszym ciągu mowa będzie o jej wartości opałowej W_d. Następstwem złożonych przemian chemicznych procesu odgazowywania węgla są zmiany wartości opałowej stałej substancji węglowej. Kształtowanie się wartości opałowej w zależności od stopnia odgazowania węgla jest głównym zagadnieniem rozwiązywanym w ramach tej pracy. Uzyskane wyniki badań zamierza się w przyszłości wykorzystać do określenia ciepła odgazowania węgli.

Badaniom poddano trzy rodzaje węgla kamiennego, oznaczone umownie symbolami A, B, C. Parametry charakterystyczne tych węgli podano w tablicy 1.

Próbki do badań przygotowano zgodnie z normą PN-74/G-04502. Jako podstawową wielkość, decydującą o zmianach wartości opałowej odgazowanej substancji węglowej, przyjęto - oprócz stopnia odgazowania X - także parametr normowy zawartości części lotnych V^{daf} substancji wyjściowej użytej do badań.

2. METODA BADAWCZA

Zastosowana metoda badawcza polega na wyznaczeniu (pomiarze) wartości opałowej $W^a_{d,o}$ próbki węgla nieodgazowanego (surowego), a następnie wartości opałowej W^a_d tego samego węgla, lecz odgazowanego do pewnego stopnia. Różny stopień odgazowania uzyskiwano poprzez prażenie próbek węgla w odpowiednich temperaturach T, bez dostępu tlenu (w atmosferze obojętnej), w dostatecznie długim czasie. Stosowano następujące temperatury

i	0	1	2	3	4	5
T_i, K	293	473	673	873	1073	1273

Uzyskiwano w ten sposób stan odgazowania zupełnego, o różnym stopniu odgazowania [6]. Ciepło spalania i wartość opałową substancji węglowej oznaczono zgodnie z normą PN-73/G-04513, a niezbędne dane dotyczące składu elementarnego (wodór, węgiel, popiół) oznaczono metodą Rauhmachera. Każdą z 18 prób wykonano dwukrotnie. Uzyskane wyniki pomiarów, odniesione ostatecznie do jednostki ilości substancji bezwodnej i bezpopiołowej (daf), pozwoliły następnie na przeprowadzenie analizy uzyskanych danych, ustalenie wiarygodnych zależności funkcyjnych i opracowanie odpowiednich formuł matematycznych.

3. WIELKOŚCI OPISOWE I OBLICZENIOWE

Biorąc pod uwagę dowolną próbkę węgla o masie m wyodrębnić w niej można następujące podstawowe składniki [4]:

- substancję palną, m_s
- popiół (substancja mineralna), m_p
- wilgoć całkowitą, m_w

związane zależnością

$$m = m_s + m_p + m_w. \tag{2}$$

Oznaczając indeksem $)_o$ stan węgla nieodgazowanego, można odpowiednio dla węgla surowego napisać

$$m_o = m_{s,o} + m_{p,o} + m_{w,o}. \tag{3}$$

Przetrzymywanie węgla w odpowiednio wysokiej temperaturze T powoduje w pierwszej kolejności usunięcie wilgoci z próbki, a następnie wydzielenie części lotnych. Maksymalną ilość substancji wydzielonych części lotynch $m_{l,T}$, w danej temperaturze T, określa się jako

$$m_{l,T} = m_{s,o} - m_{s,T}. \tag{4}$$

Z równań (2) i (3) wynikają wielkości

$$m_{s,T} = m_T - m_{p,T} - m_{w,T}, \tag{5}$$

$$m_{s,o} = m_o - m_{p,o} - m_{w,o}. \tag{6}$$

Podstawiając (5), (6) do (4) uzyskuje się

$$m_{l,T} = (m_o - m_T) - (m_{p,o} - m_{p,o} - m_{p,T}) - (m_{w,o} - m_{w,T}). \tag{7}$$

Stosunek odgazowania węgla Z_T zdefiniowany zostanie jako [3]

$$Z_T \overset{df}{=} \frac{m_{l,T}}{m_{s,o}}, \qquad Z_T \geqslant 0, \tag{8}$$

gdzie podstawiając (6) i (7), otrzymuje się

$$Z_T = \frac{(m_o - m_T) - (m_{p,o} - m_{p,T}) - (m_{w,o} - m_{w,T})}{m_o - m_{p,o} - m_{w,o}} \tag{9}$$

Jeżeli znane są względne zawartości wilgoci i popiołu

$$w_o^a = \frac{m_{w,o}}{m_o}, \quad w_T^a = \frac{m_{w,T}}{m_o}, \quad p_o^a = \frac{m_{p,o}}{m_o}, \quad p_T^a = \frac{m_{p,T}}{m_o} \tag{10}$$

wtedy wykorzystać można formułę roboczą

$$Z_T = 1 - \left(\frac{m_T}{m_o}\right) \frac{1 - p_T^a - w_T^a}{1 - p_o^a - w_o^a}. \tag{11}$$

Stosunek (m_T/m_o) oznaczony jest bezpośrednio w trakcie odgazowania próbki. Dla temperatury odgazowani $T \geqslant 400$ K można przyjęć $w_T^a \approx 0$.

Parametr odniesienia dla stosunku odgazowania (Z) określa się dla danego gatunku węgla z zależności [6]

$$Z_o = V^{daf}(1 + 1{,}038\ V^{daf}). \tag{12}$$

Stopień odgazowania paliwa definiuje się wtedy następująco

$$X \overset{df}{=} \frac{Z}{Z_o}, \qquad 1 \geqslant X \geqslant 0. \tag{13}$$

Uzyskane wyniki badań pozwoliły ustalić zależność funkcyjną zmian wartości opałowej substancji palnej od stopnia odgazowania węgla. Ilościowe względne zmiany wartości opałowej substancji palnej określone zostaną ze wzoru definicyjnego

$$Y \overset{df}{=} \frac{m_{s,o}\ W_{d,o}^{daf} - m_s\ W_d^{daf}}{m_{s,o}\ W_{d,o}^{daf}} \tag{14}$$

gdzie uwzględniając zależności (4) i (8), uzyskuje się

$$Y = 1-(1 - Z)\left(\frac{W_d^{daf}}{W_{d,o}^{daf}}\right). \tag{15}$$

Poszukiwać się będzie zależności funkcyjnej

$$Y = f_Y(X,\ V^{daf}), \tag{16}$$

obowiązującej dla zakresu V^{daf} przebadanych gatunków węgla. Postać funkcji (16) zostanie ustalona na podstawie uzyskanych wyników pomiarów.

Tablica 2

Parametry odgazowanej próbki (A)

Symbol próby	m_0 mg	m_T mg	p_T^a %	Z_T -	X -
A - 0	2000,0	2000,0	4,00	0,0	0,0
A - 1	1995,4	1864,5	4,20	0,0249	0,0737
A - 2	2001,2	1810,9	4,64	0,0600	0,1776
A - 3	2003,7	1545,7	5,24	0,2037	0,6028
A - 4	2001,3	1424,4	5,68	0,2688	0,7955
A - 5	1990,2	1404,3	5,76	0,2756	0,8156
B - 0	2000,0	2000,0	5,30	0,0	0,0
B - 0	1994,3	1919,1	5,73	0,0273	0,0718
B - 2	1998,7	1779,6	6,41	0,1064	0,2799
B - 3	2007,3	1489,2	7,70	0,2657	0,6991
B - 4	1991,8	1405,6	8,09	0,3045	0,8011
B - 5	1998,5	1364,2	8,34	0,3291	0,8658
C - 0	2000,0	2000,0	7,19	0,0	0,0
C - 1	1992,7	1881,8	7,54	0,0305	0,0663
C - 2	1999,3	1659,4	8,86	0,1601	0,3481
C - 3	2003,6	1328,0	11,09	0,3457	0,7517
C - 4	2008,6	1214,9	12,15	0,4101	0,8917
C - 5	2004,9	1209,1	12,19	0,4119	0,8956

Tablica 3

Parametry kaloryczne odgazowanego węgla (A)

Parametr / Symbol próby	Ciepło spalania	Zawartość wodoru	Wartość opałowa	Wartość opałowa	Y
	W_g^a, kJ/kg	H_T, %	W_d^a, kJ/kg	W_d^{daf}, kJ/kg	-
A - 0	31 084,6	4,43	30 008,1	32 801,0	0,0
A - 1	31 063,5	4,22	30 094,3	32 025,1	0,0480
A - 2	31 938,4	3,53	31 163,3	32 618,9	0,0653
A - 3	32 585,9	2,62	32 010,0	33 779,8	0,1800
A - 4	31 392,8	1,14	31 190,2	33 068,2	0,2629
A - 5	31 431,9	0,92	31 180,1	33 086,0	0,2693
B - 0	33 275,8	4,78	32 190,0	34 555,2	0,0
B - 1	32 357,4	4,48	31 341,2	33 749,3	0,0500
B - 2	32 150,8	3,66	31 346,1	33 493,0	0,1338
B - 3	31 262,3	2,23	30 772,0	33 339,1	0,2915
B - 4	30 695,5	1,08	30 475,0	33 157,0	0,3327
B - 5	30 697,9	1,06	30 459,9	33 230,8	0,3548
C - 0	30 540,3	5,18	29 334,9	32 648,1	0,0
C - 1	30 026,0	4,84	28 904,0	32 131,2	0,0558
C - 2	30 250,6	3,71	29 435,1	32 297,0	0,1692
C - 3	30 091,9	2,42	29 559,8	33 246,9	0,3337
C - 4	28 885,9	1,17	28 643,0	32 604,8	0,4109
C - 5	28 866,5	1,10	28 609,1	32 580,3	0,4131

4. WYNIKI POMIARÓW

Na wykonanie każdego z pomiarów składało się:
- przygotowanie próbki węgla o określonym stopniu odgazowania,
- wyznaczenie wartości opałowej paliwa.

Podstawowymi wielkościami mierzonymi w trakcie przygotowania próbek były:
- masy próbki węgla surowego, m_o
- masa próbki węgla odgazowanego, m_T
- zawartość balastu (popiołu i wilgoci) w próbce, p_o^a, p_T^a, w_o^a.

Wielkości te podane zostały w tablicy 2. Za pomocą wzorów (11) i (13) określono następnie stosunek Z_T i stopień X odgazowania paliwa. Pomiary kalorymetryczne ciepła spalania W_g^a węgli odgazowanych w różnym stopniu dostarczyły wyników przedstawionych w tablicy 3. Obliczenie następnie wartości opałowej W_d^{daf} dla stanu bezpopiołowego i bezwodnego pozwoliło na określenie parametru obliczeniowego Y według wzoru (15).

5. ZALEŻNOŚCI FUNKCYJNE I FORMUŁY OBLICZENIOWE

W oparciu o uzyskane wyniki pomiarów, na rys.1 przedstawiono zależność funkcyjną (16). Uzyskany tutaj układ punktów pozwala na przyjęcie liniowej zależności wielkości bezwymiarowej Y od stopnia odgazowania X. Z uwagi na warunek konieczny, jaki musi spełniać ta zależność

$$Y = 0 \quad \text{dla} \quad X = 0, \qquad (17)$$

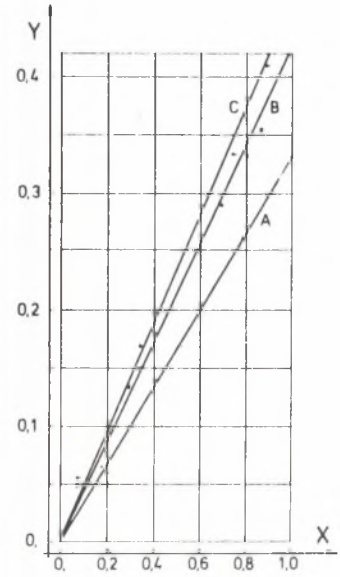
poszukiwać się będzie aproksymacji w formie

$$Y = a(V^{daf}) \cdot X. \qquad (18)$$

Współczynnik $a(V^{daf})$ przyjmować będzie różne wartości dla różnych gatunków badanych węgli. Na podstawie przeprowadzonej analizy aproksymacyjnej, wyznaczono ostatecznie zależność w postaci

$$a(V^{daf}) = -14.921\,(V^{daf})^2 + 9.664 \cdot (V^{daf}) - 1.081 \qquad (19)$$

z błędem przeciętnym aproksymacji 8,8%.



Rys. 1. Względne zmiany wartości opałowej

A, B, C - oznaczają różne typy węgla (tabl. 1)

Wzory (18) i (19) są słuszne dla węgli, dla których normowy parametr zawartości części lotnych zawarty jest w granicach

$$0.220 \leqslant (V^{daf}) \leqslant 0.345. \tag{20}$$

Łącząc ze sobą równania (13), (15), (18), uzyskuje się gotową formułę obliczeniową

$$W_d^{daf} = W_{d,o}^{daf} \frac{1 - (\frac{a}{Z_o}) \cdot Z}{1 - Z}, \tag{21}$$

w której czynniki a oraz Z_o oblicza się odpowiednio z równań (19) oraz (12).

Dla przebadanego zakresu (V^{daf}) węgla kamiennego iloraz $(a/Z_o) > 1.0$, co oznacza, że wartość opałowa paliwa W_d^{daf} maleje ze wzrostem stopnia odgazowania. Niezależnie od zale. ności funkcyjnej (18) poszukiwano bezpośredniej formuły wielomianowej

$$\left(\frac{W_d}{W_{d,o}}\right)^{daf} = 1 + P(V^{daf}) \cdot Z + Q(V^{daf}) \cdot Z^2 + R(V^{daf}) \cdot Z^3, \tag{22}$$

w której współczynniki P, Q, R określa się jako

$$P(V^{daf}) = 0.9369(V^{daf}) - 0.5732, \tag{23}$$

$$Q(V^{daf}) = -17.7437\ (V^{daf}) + 9.3456, \tag{24}$$

$$R(V^{daf}) = 59.4419\ (V^{daf}) - 27.7582. \tag{25}$$

Uzyskana aproksymacja (22), wyznaczona z przeciętnym błędem 6,3%, posiada postać dogodną szczególnie do dalszych obliczeń.

6. PODSUMOWANIE

Wielokrotnie zostało stwierdzone, że wartość opałowa węgla surowego jest wyższa od wartości opałowej koksu z niego wyprodukowanego [4], [5]. Przeprowadzone systematyczne badania potwierdziły tę zależność.

Wykonanie pomiarów wartości opałowej węgla odgazowanego w różnych stopniu, dostarczyło cennych informacji dotyczących charakteru zmian entalpii chemicznej paliwa, w trakcie zachodzenia procesu jego odgazowania.

Analizowana zależność została opisana w sposób dwojaki - za pomocą równań (18), (19) oraz (22), (23), (24), (25).

Aproksymacja (22) nie daje jednostajnej zmienności funkcji zmian wartości opałowej odgazowywanego węgla. W pewnych przypadkach, w początkowej fazie odgazowania, wartość opałowa węgla może nieznacznie wzrastać, aby następnie zmaleć poniżej wartości opałowej węgla surowego. Sprawa ta winna być w dalszym ciągu dokładniej zbadana.

7. LITERATURA

[1] Ochęduszko St.: Termodynamika stosowana. WNT, Warszawa 1974.

[2] Szargut J.: Termodynamika. PWN, Warszawa 1974.

[3] Alechin W.: Processy tiermiczeskogo priewriaszczenija kamiennych uglej. Nauka 1968.

[4] Gumz W.: Kurzes Handbuch der Brennstoff und Feuerungstechnik. Springer-Verlag 1962.

[5] Loison R.: Le coke. Dunod Paris 1970.

[6] Postrzednik S.: Badania i analiza parametrów zupełnego odgazowania węgla. Koks, Smoła, Gaz (w druku).

ИССЛЕДОВАНИЕ И АНАЛИЗ НОРМАЛЬНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ЭНТАЛЬПИИ ДЕГАЗИРОВАННЫХ УГЛЕЙ

Р е з ю м е

В статье приводятся результаты исследований изменений теплотворной способности углей во время их пиролиза. Выведено математические зависимости для определения значения нормальной химической энтальпии горючего вещества углей, дегазированных в определенной степени.

INVESTIGATION AND ANALYSIS OF THE NORMAL CHEMICAL COAL ENTHALPY AT THE CARBONIZATION

S u m m a r y

The paper presents the results of the coal calorific value investigation at the coal carbonization. The adequate mathematical depedneces and approximations, as function of the coal carbonization ratio, for the normal chemical coal enthalpy calculations has been given.