

Ewald WYSTEMP

## ANALIZA PIERWIASTKÓW PALIW WĘGLOWYCH

**Streszczenie.** W pracy przedstawiono metodę wyznaczania udziału pierwiastków: węgla, wodoru, siarki, azotu i tlenu w paliwach węglowych. Metoda polega na izochorycznym spalaniu próbki paliwa w bombie kalorymetrycznej i badaniu produktów spalania.

## 1. WSTĘP

Paliwa stałe w swojej substancji palnej zawierają przede wszystkim pierwiastki: węgla, wodoru, tlenu azotu i siarki. Udział pierwiastka węgla decyduje o stopniu uwęglenia paliwa, z którym szereg własności fizycznych - w celach praktycznych - można powiązać w sposób liniowy (temperatura zapłonu, ciepło spalania, przewodność elektryczna, własności koksownicze i inne) [1], [2].

Znajomość składu pierwiastkowego paliw ma również duże znaczenie praktyczne w bilansowaniu pierwiastków różnorodnych procesów termochemicznych.

Stosowane metody analizy pierwiastkowej paliw węglowych zapożyczone są z dziedziny chemii organicznej i polegają na spalaniu próbki oraz badaniu produktów spalania.

Przedstawiona w pracy nowa metoda badawcza umożliwia oznaczenie zawartości azotu i tlenu w paliwie. Istotą tej metody jest badanie produktów izochorycznego spalania próbki paliwa w bombie kalorymetrycznej o znanej objętości  $V$ . Oprzyrządowanie bomby kalorymetrycznej umożliwia pobranie próbki utleniacza lub spalin do analizy chemicznej gazów za pomocą chromatografu oraz umożliwia pomiar ciśnienia  $p_0$  produktów spalania po rozładowaniu bomby. Temperaturę gazu w bombie odczytuje się po osiągnięciu równowagi termicznej układu (kąpiel wodna i bomba), czego dowodem jest stabilizacja wskazań ciśnienia gazu. Ilość próbek spalonych przy badaniu danego paliwa wynosi co najmniej dwie. Pierwsza próba ma na celu ustalenie ilości wytworzonych kwasów. Przy tej próbie do bomby wlewa się  $\sim 100$  ml wody destylowanej w celu rozpuszczenia w niej powstałych kwasów. Drugi pomiar, wymaga opisanego wyżej oprzyrządowania. W czasie tego pomiaru wypuszcza się spaliny przez absorbery pary wodnej i dwutlenku węgla. Masy zasorbowanej wody  $\bar{m}_{H_2O}$  i dwutlenku węgla  $\bar{m}_{CO_2}$  ustala się na wadze. Szybkość wypływu gazu ustala się tak, by z przepływomierza pęcherzykowego wpływało mniej aniżeli 4 pęcherzyki na sekundę. W tej próbie do bomby nie nalewa się wody.

## 2. LICZBA MOLEI SPALIN W BOMBIE KALORYMETRYCZNEJ

Ilość moli spalin wilgotnych zawartych w bombie kalorymetrycznej wyrazić można w postaci sumy trzech składników

$$n_s'' = n_{ss}'' + \frac{\bar{m}_{H_2O}}{18} + \frac{V}{(MR)} \frac{p_o''}{T_o''} Z_s'' H_2O, \quad (2.1)$$

z których pierwszy  $n_{ss}''$  określa liczbę moli spalin suchych, drugi zaś  $\bar{m}_{H_2O}$  stanowi masę zasorbowanej wody w g w absorberze. Trzeci składnik określa ilość moli pary wodnej, pozostającej w bombie kalorymetrycznej po wypuszczeniu spalin i ustaleniu się parametrów termicznych  $p_o''$  i  $T_o''$ .  $Z_s'' H_2O$  to udział molowy pary wodnej w spalinach przy ciśnieniu  $p_o''$  i temperaturze  $T_o''$ . Sybmol  $V$  jest znaną objętością zbiornika (bomby) w  $m^3$ .

Molowy udział pary wodnej w spalinach wilgotnych oblicza się ze wzoru

$$Z_s'' H_2O = \frac{X_{z ss}''}{1 + X_{z ss}''}, \quad (2.2)$$

w którym  $X_{z ss}''$  jest molowym stopniem zawilżenia spalin suchych w bombie kalorymetrycznej, wyrażonym wzorem

$$X_{z ss}'' = \frac{44}{18} \frac{\bar{m}_{H_2O}}{\bar{m}_{CO_2}} Z_{ss}'' CO_2. \quad (2.3)$$

Symbole  $\bar{m}_{H_2O}$  i  $\bar{m}_{CO_2}$  są to ważone ilości zasorbowanej pary wodnej i dwutlenku węgla w g, zaś  $Z_{ss}'' CO_2$  jest molowym udziałem  $CO_2$  w spalinach suchych.

Ilość moli spalin suchych obliczyć można ze wzoru

$$n_{ss}'' = n_s'' (1 - Z_s'' H_2O). \quad (2.4)$$

Podstawiając wzór (2.4) do wzoru (2.1), otrzymujemy zależność

$$n_s'' = \frac{\bar{m}_{H_2O}}{18} \frac{1}{Z_s'' H_2O} + \frac{V}{(MR)} \frac{p_o''}{T_o''}. \quad (2.1a)$$

We wzorze tym wszystkie wielkości są znane, a zatem ilość moli spalin wilgotnych zawartych w bombie kalorymetrycznej, przy ciśnieniu około 20 bar,

można wyznaczyć bez korzystania ze wzorów specjalnych dla gazów rzeczywistych.

Bombę kalorymetryczną podczas wyładowania spalin utrzymuje się w kąpie-  
li wodnej o znanej temperaturze  $T''_0$ , którą dobiera się w ten sposób, aby  
zawarta w spalinach para wodna była w stanie przegrzanym.

### 3. UDZIAŁ PIERWIASTKA WĘGLA W SUBSTANCJI PALNEJ PALIWA

Po spaleniu naważki paliwa w bombie kalorymetrycznej wyznacza się wiel-  
kości  $\bar{m}_{H_2O}$  i  $\bar{m}_{CO_2}$  oraz ciśnienie  $p''_0$  i temperaturę  $T''_0$  gazu pozosta-  
łego w bombie.

Dwutlenek węgla w spalinach pochodzi ze spalania substancji palnej pali-  
wa, z rozkładu węglanów  $n''_{CO_2w}$  zawartych w części mineralnej paliwa, jak  
też z utleniacza  $n'_{CO_2}$  doprowadzonego do bomby. Zatem równanie bilansu  
pierwiastka węgla jest następujące

$$\frac{C^a m^a}{12 p} + n''_{CO_2w} + n'_{CO_2} = n''_{CO_2} \quad (3.1)$$

z którego

$$C^a = \frac{12}{m^a p} (n''_{CO_2} - n''_{CO_2w} - n'_{CO_2}) \quad (3.1a)$$

Przy badaniu koksów  $n''_{CO_2w} = 0$ .

### 4. UDZIAŁ PIERWIASTKA WODORU W SUBSTANCJI PALNEJ PALIWA

W naważce paliwa wodór występuje jako: składnik substancji palnej  $h$ ,  
wilgoci paliwa  $w$  oraz w postaci wody krystalicznej  $m_{KH_2O}$ . Część wodoru  
występuje również w utleniaczu w postaci wilgotności  $n'_{H_2O}$ . Znikoma część  
pary wodnej  $m_{KH_2O}$  uwolniona zostanie w temperaturze około  $500^\circ C$  [3] pod-  
czas termicznej dysocjacji grup hydroksylowych krzemianów i kaolinu wystę-  
pujących w masie mineralnej paliwa. Z uwagi na występującą trudność pomia-  
ru tej ilości wody powszechnie traktuje się ją jako wodę pirogeną, pow-  
stałą z termicznej destrukcji substancji palnej. Udział wody krystalicz-  
nej maleje ze zmniejszaniem się udziału masy mineralnej w paliwie. W pro-  
duktach spalania wodór występuje w postaci wilgotności spalin  $n''_{H_2O}$ , jak

również w kwasach: siarkowym  $H_2SO_4$  i azotowym  $HNO_3$ . Zatem równanie bilansu (pierwiastka) wodoru można napisać w postaci

$$h_{m_p}^a + \frac{2}{18} w_{m_p}^a + 2n_{H_2O}' + \frac{2}{18} m_{kH_2O} = 2 n_{H_2O}'' + 2 n_{H_2SO_4}'' + n_{HNO_3}'', \quad (4.1)$$

z którego

$$h^a = \frac{1}{m_p} (2 n_{H_2O}'' + 2 n_{H_2SO_4}'' + n_{HNO_3}'' - \frac{2}{18} w_{m_p}^a - 2n_{H_2O}' - \frac{2}{18} m_{kH_2O}). \quad (4.2)$$

Gdy do badań użyje się paliwa suchego, to symbol  $w^a = 0$ :

## 5. UDZIAŁ SIARKI PALNEJ W PALIWIE

W węglu siarka występuje w związkach organicznych jako tak zwana siarka organiczna oraz w substancji mineralnej w postaci związków  $CaSO_4$ ,  $FeSO_4$ ,  $FeS_2$  i  $FeS$  [4]. Siarka nieorganiczna występuje w masie mineralnej paliwa najczęściej w postaci pirytu  $FeS_2$ .

Podczas spalania naważki cała siarka organiczna i część siarki ze siarczanów przejdzie do spalin jako  $SO_3$ , który łatwo łączy się z wodą, tworząc kwas siarkowy.

Liczbę moli powstałego kwasu siarkowego i azotowego wyznacza się stosunkowo prostą metodą chemiczną za pomocą mianowanych roztworów wodnych  $Ba(OH)_2$ ,  $Na_2CO_3$  i  $HCl$  w obecności wskaźników (fenoloftaleiny i oranżu metylowego) [2].

Zatem

$$S^a = \frac{32}{m_p} n_{H_2SO_4}'', \quad (5.1)$$

która stanowi siarkę palną paliwa.

## 6. UDZIAŁ AZOTU W PALIWIE

W bilansie azotu po stronie substratów uwzględnia się azot pochodzący z paliwa oraz azot doprowadzony z utleniaczem  $n_{N_2}'$ . W produktach spalania azot występuje w postaci składnika spalin  $n_{N_2}''$  oraz występuje w postaci kwasu azotowego  $n_{HNO_3}''$ .

Zatem równanie bilansu azotu można napisać

$$\frac{n^a}{28} m_p^a + n'_{N_2} = n''_{N_2} + \frac{1}{2} n''_{HNO_3} \quad (6.1)$$

Stąd

$$n^a = \frac{28}{m_p} (n''_{N_2} + \frac{1}{2} n''_{HNO_3} - n'_{N_2}) \quad (6.2)$$

Ilość moli kwasu azotowego wyznacza się w tej samej próbce, w której wyznacza się liczbę moli kwasu siarkowego.

## 7. UDZIAŁ TLENU W PALIWIE

Tlen do bomby kalorymetrycznej doprowadza się głównie z utleniaczem w stanie wolnym jako  $O_2$ , jak również może wystąpić w utleniaczu jako  $CO_2$ . Ilość tlenu występująca w paliwie zależy od jego wieku geologicznego. Węgla młodsze mają więcej tlenu od węgla starszych.

Bilans tlenu można wyrazić następująco

$$\begin{aligned} n'_{O_2} + n'_{CO_2} + \frac{1}{2} n'_{H_2O} + \frac{O^a}{32} m_p^a + \frac{1}{2} \frac{w}{18} m_p^a + \frac{1}{2} \frac{m_{kH_2O}}{18} + n''_{CO_2w} &= \\ &= n''_{O_2} + n''_{CO_2} + \frac{1}{2} n''_{H_2O} + 2n''_{H_2SO_4} + \frac{3}{2} n''_{HNO_3} \end{aligned} \quad (7.1)$$

w którym  $n''_{CO_2w}$  jest liczbą moli  $CO_2$  w węglanach masy mineralnej.

Z (7.1) wynika, że

$$\begin{aligned} O^a = \frac{32}{m_p} (n''_{O_2} + n''_{CO_2} + \frac{1}{2} n''_{H_2O} + 2n''_{H_2SO_4} + \frac{3}{2} n''_{HNO_3} - n'_{O_2} - n'_{CO_2} - \\ - \frac{1}{2} n'_{H_2O} - n''_{CO_2w} - \frac{1}{2} \frac{w}{18} m_p^a - \frac{1}{2} \frac{m_{kH_2O}}{18}) \end{aligned} \quad (7.2)$$

W przeważającej liczbie analizy chemiczne paliwa ograniczają się do określenia pierwiastków C, H i S, a udziały azotu i tlenu podaje się łącznie jako liczbę uzupełniającą do stu procent.

## 8. LICZBA MOLE UTLENIACZA W BOMBIE KALORYMETRYCZNEJ

Przy ustaleniu liczby mole utleniacza (o ciśnieniu  $20 < p < 35$ ) ominięto trudność związaną ze stosowaniem równania dla gazu rzeczywistego. Ponadto wyeliminowano konieczność wykonania pomiaru ciśnienia i temperatury (utleniacza zamkniętego w bombie kalorymetrycznej), co eliminuje błędy wynikające z tych pomiarów.

Bilans składników paliwa w stanie a - analitycznym określa równanie

$$c^a + h^a + s^a + o^a + n^a + w^a + A^a = 1. \quad (8.1)$$

Wprowadzając do tej równości wzory (3.1a), (4.2), (5.1), (6.2) i (7.2) oraz porządkując poszczególne wyrażenia można na ilość mole utleniacza napisać wzór

$$n' = \frac{44 Z''_{sCO_2} + 32 Z''_{sO_2} + 28 Z''_{sN_2} + 18 Z''_{sH_2O}}{44 Z'_{CO_2} + 32 Z'_{O_2} + 28 Z'_{N_2} + 18 Z'_{H_2O}} n''_s +$$

$$+ \frac{98 n''_{H_2SO_4} + 63 n''_{HNO_3} - 44 n''_{CO_2w} - n_{kH_2O} - (1 - A^a) m_p^a}{44 Z'_{CO_2} + 32 Z'_{O_2} + 28 Z'_{N_2} + 18 Z'_{H_2O}}, \quad (8.2)$$

w którym symbol  $Z$  oznacza udział mowy składnika w gazie. Udział popiołu oznaczono zgodnie z PN literą  $A$ .

Ilość mole poszczególnych składników występujących we wzorach (3.1) do (7.2) oblicza się ze wzorów

$$n'_i = Z'_i n' \quad (8.3)$$

oraz

$$n''_i = Z''_i n''_s. \quad (8.4)$$

Znając ilości utleniacza, spalin i pozostałe wielkości można przystąpić do obliczenia udziałów poszczególnych pierwiastków.

## 9. WYNIKI OBLICZEŃ

Opisaną metodą określono udziały pierwiastków dla trzech koksów i dwóch węgli. W tabelicy 9.1 dla przykładu przedstawiono wyniki obliczeń składu chemicznego koksu 1350/20 h.

Tablica 9.1

Nr próby	Skład chemiczny wg analizy				
	C <sup>s</sup>	H <sup>s</sup>	S <sup>s</sup>	N <sup>s</sup>	O <sup>s</sup>
1	0,86250	0,00930	0,00408	0,00953	0,00170
2	0,86238	0,00931	0,00412	0,01050	0,00085
3	0,86208	0,01026	0,00416	0,00909	0,00144
4	0,86227	0,00933	0,00412	0,00999	0,00174
5	0,86228	0,00931	0,00413	0,01083	0,00079
6	0,86235	0,00932	0,00413	0,01029	0,00207
7	0,86222	0,00932	0,00413	0,01084	0,00079
8	0,86221	0,00929	0,00421	0,01062	0,00081
9	0,86224	0,00933	0,00420	0,01061	0,00081
10	0,86225	0,00934	0,00418	0,01084	0,00064

Z przytoczonej tablicy wynika, że największe błędy pomiaru popełnia się (w tej metodzie) przy określeniu udziału tlenu, który występuje w paliwie w minimalnej ilości.

## 9. LITERATURA

- [1] Jurkiewicz J., Rosiński S.: Karbochemia. PWN, Warszawa 1968.
- [2] Roga B., Wnękowska L.: Analiza węgla i koksu. PWT, Warszawa 1966.
- [3] Klassen W.T.: Flotacja węgla. Wyd. Śląsk, Katowice 1966.
- [4] Roga B., Tomkow K.: Chemiczna Technologia węgla. WTN, Warszawa 1971.

## АНАЛИЗ ЭЛЕМЕНТОВ УГОЛЬНОГО ТОПЛИВА

### Резюме

В статье метод определения химического состава угольных топлив. Рассматривается методика обозначения удельного веса элементов: угля, водорода, кислорода и серы при помощи изохорического сгорания образца топлива в калориметрической бомбе.

**ANALYSIS OF CARBON FUELS' ELEMENTS****S u m m a r y**

A meted for determing carbon, hydrogen, sulfur, nitrogen, and oxygen concentrations in coal fuels is presented in this paper. The method is based on burning a small amount of fuel in the calorimetric bomb.