

### Контрольные вопросы

1. Какие компоненты входят в состав нефтей?
2. В каких технологических процессах на НПЗ вырабатывают топочные мазуты?
3. В чем проявляется нестабильность мазутов и чем обуславливается это свойство?
4. Почему вязкость считают важнейшей характеристикой жидкого топлива? В каких единицах выражают этот показатель? Как измеряют условную вязкость?
5. Почему перед разгрузкой цистерн с мазутом на ТЭС их содержимое нагревают? Каким показателем характеризуют условия, при которых мазут теряет текучесть?
6. С какой целью на ТЭС определяют температуру вспышки жидкого топлива? В чем заключается сущность методики такого определения?
7. Мазуты каких марок используют на ТЭС? Как различаются основные характеристики мазутов разных марок?
8. Как определяют влажность и зольность мазутов?

## Глава 4

### ТВЕРДОЕ ТОПЛИВО. СОСТАВ И СТРОЕНИЕ

#### 4.1. Органическая часть

**Химическое строение гумолитов.** Химическое строение гумолитов имеет весьма сложный и еще далеко не полностью изученный характер. Исходными веществами, из которых формируется органическая часть гумолитов, являются *гуминовые кислоты* (см. § 1.1) — высокомолекулярные соединения с молекулярной массой 700—1500 углеродных единиц, имеющие однотипное химическое строение (рис. 4.1). Центральную часть молекулы (на рисунке заштрихована) составляет конденсированное ароматическое «ядро» — плоская сетка, образованная в основном шестигранниками из углеродных атомов, подобными молекулам бензола. Число ячеек сетки достигает 10. В ядре могут быть также кольцевые структуры из пяти и четырех атомов углерода; часть углеродных атомов может быть замещена гетероатомами S, O, N. Ядро молекулы окружено «бахромой» — неупорядоченной периферийной частью, которая состоит из углеводо-

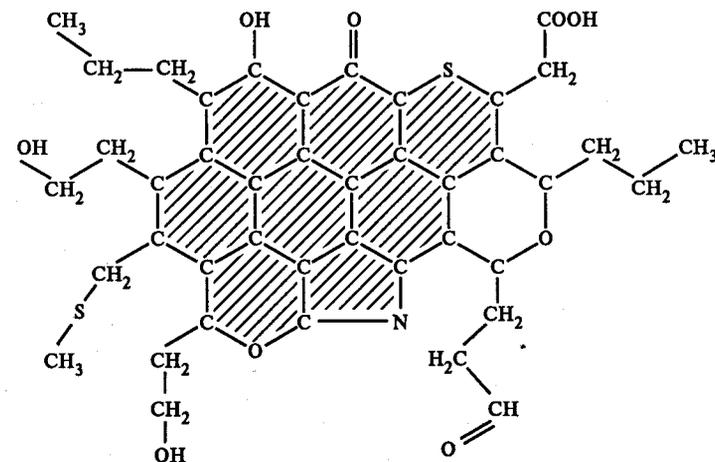


Рис. 4.1. Модель строения молекул гуминовых кислот

Элементный состав, %, органической части гумолитов на разной стадии углефикации

Топливо	C <sup>o</sup>	O <sup>o</sup>	H <sup>o</sup>	N <sup>o</sup>
Древесина	50	40—44	5—6	0,5—1,5
Торф	55—60	33—38	5—6	0,5—1,5
Бурый уголь	64—77	15—25	5—6	0,5—1,5
Каменный уголь	75—90	4—15	5—6	0,5—1,5
Антрацит	94—97	2—4	1—2	0,5—1,5

родных и других радикалов, включающих в себя кислородные и серные мостики ( $—O—$  и  $—S—$ ), а также кислородсодержащие атомные группы: гидроксильную ( $—OH$ ), карбонильную ( $=C=O=$ ), карбоксильную ( $—COOH$ ). Последняя является особенно характерной для гуминовых кислот, именно ею определяются их кислотные свойства.

Превращение торфа в бурый уголь сопровождается отрывом наиболее слабо удерживаемых звеньев в периферийной части молекул. Освобождающиеся у соседних молекул валентности замыкаются друг на друга. В результате происходит полимеризация — молекулы срастаются в единую трехмерную структуру. При этом ядра макромолекул располагаются параллельно друг другу, образуя «пакеты» — некое подобие кристаллитов. Неупорядоченная часть молекул составляет аморфную часть угольного вещества.

Дальнейшая углефикация приводит к постепенному разрушению неупорядоченной части молекул, которое начинается с наименее термостойких кислородных группировок. В их числе разрушаются карбоксильные группы (с выделением  $CO_2$ ), и гуминовые кислоты становятся нейтральными веществами. Если уголь совсем не содержит гуминовых кислот, его считают уже не бурым, а каменным.

На каменноугольной стадии углефикации идет разрушение углеводородных периферийных радикалов, «осколки» которых частично превращаются в газообразные вещества ( $CH_4$  и др.), а частично расходуются на достройку ядер молекул новыми кольцами. Чем выше степень углефикации, тем большую долю в органическом веществе угля составляет упорядоченная часть и меньшую — неупорядоченная.

Описанные процессы преобразования гумолитов вызывают закономерные изменения содержания в них химических элементов (табл. 4.1). Наиболее четко прослеживается уменьшение содержания кислорода с ростом степени углефикации. На стадии перехода от каменных углей к антрацитам уменьшается также содержание водорода. Содержание азота на всех стадиях остается практически постоянным. Содержание серы нельзя связать со степенью углефикации, поскольку оно в основном определяется другими факторами.

**Коллоидно-химические свойства.** Все виды твердого топлива относятся к числу высокодисперсных коллоидных систем, общими особенностями которых являются гетерогенное (неоднородное) строение и развитая поверхность раздела фаз (разнородных составных частей системы). Вблизи таких поверхностей вещества находятся под действием поверхностных сил, и это накладывает существенный отпечаток на свойства всей системы.

Гумолиты низкой степени углефикации с позиций коллоидной химии относят к числу *гидрофильных гелей*. Гидрофильность проявляется в способности коллоидной системы после высушивания самопроизвольно восстанавливаться при соприкосновении с водой. Гелями называют коллоидные системы, способные сохранять определенную форму подобно твердым телам. Такое свойство гелям придает их внутренняя структура — пространственная сетка, образованная коллоидными частицами или крупными молекулами в результате действия сил межмолекулярного притяжения. Внутри этой сетки может удерживаться большое количество воды.

Гелевая природа органической части торфа и углей проявляется в их способности удерживать в своем объеме воду (коллоидальную влагу), в усадке при высушивании и набухании при увлажнении. Сильнее всего эти свойства представлены у торфа, с ростом степени углефикации они ослабевают. На стадии каменных углей гумолиты из гидрофильных коллоидов постепенно превращаются в *гидрофобные*, не способные к самопроизвольному восстановлению коллоидного состояния после высушивания. Но и каменные угли, и антрациты остаются высокодисперсными телами. Площадь поверхности раздела твердой фазы и воздуха (или влаги) в 1 г угля достигает  $10—20\text{ м}^2$ . Такая большая поверхность обусловлена наличием в углях множества пор и трещин разнообразных размеров: от 1 нм до сот микрометров. Удельная поверхность определяется наиболее узкими из них.

**Петрографический состав.** *Петрография* — раздел геологии, который посвящен описанию различных горных пород, включая горючие ископаемые. При этом породы подразделяют на разновидности по многим визуальным, физическим и химическим признакам.

Петрографическое изучение углей (гумолитового типа) показало необходимость различать в них определенные составные части —

петрографические компоненты. Во многих случаях компоненты бывают сильно раздроблены и перемешаны друг с другом, поэтому выявляют их с помощью микроскопа при рассмотрении полированных и протравленных срезов угля (аншлифов). Петрографические микрокомпоненты отличаются друг от друга по показателю отражения света, цвету, структуре и рельефу. Близкие по характеру микрокомпоненты объединяют в группы.

По ГОСТ 12112-78\* для бурых углей установлены следующие группы микрокомпонентов (и их обозначения):

- 1) *гуминит (H)* — однородный, бесструктурный материал с наибольшим показателем отражения;
- 2) *инертинит (I)* — матовый пористый непрочный материал, в котором сохранилась клеточная структура древесины (стенки клеток обуглены);
- 3) *липтинит (L)* — структурные элементы, которые образовались из частей растений, отличающихся повышенным содержанием липоидов, например спор, кутикулы (покровной пленки стеблей и листьев) и т.п.;
- 4) *альгинит (Alg)* — преобразованные остатки альг—одноклеточных водорослей, для которых также характерно повышенное содержание липоидов;

5) *минеральные примеси (Ml)*;

6) *микстинит (M)* — смесь мельчайших частиц минеральных примесей с инертинитом.

В каменных углях по ГОСТ 9414-74\* различают следующие группы микрокомпонентов:

- 1) *витринит (Vi)* — стеклообразное вещество — продукт углефикации гуминита;
- 2) *фюзинит (F)* — продукт углефикации инертинита, сходный с ним по внешним признакам;
- 3) *семивитринит (Sv)* — структурные элементы промежуточного характера между витринитом и фюзинитом;
- 4) *лейптинит (L)*;
- 5) *альгинит (Alg)*;
- 6) *микстинит (M)*;
- 7) *минеральные примеси (Ml)*.

Последние четыре группы аналогичны соответствующим группам микрокомпонентов бурых углей.

Петрографические исследования внесли большой вклад в науку об углях. Они позволили выделить критерий, четко связанный со степенью углефикации углей и поэтому занявший главенствующее место в их современной классификации. Таким критерием является средний показатель отражения света витринитом  $R_0$ , %, закономерно

возрастающий с ростом степени углефикации. Измерение  $R_0$  проводят под микроскопом (ГОСТ 12113-83\*).

Петрографический состав углей влияет на многие их технологические характеристики, поэтому классификация предусматривает выделение особых технологических подгрупп топлива с преобладанием витринита (витринитовый уголь) и фюзинита (фюзинитовый уголь).

## 4.2. Минеральная часть

**Происхождение минеральных примесей.** Присутствие в твердом топливе минеральных веществ объясняется тремя причинами.

1. Минеральные компоненты находились в исходном органическом материале, из которого образовалось топливо. Количество внесенных таким путем примесей невелико — до 0,5 % сухой массы топлива. Их называют *первичными* примесями.

2. Вместе с органическим материалом при формировании залежи топлива накапливались минеральные вещества, занесенные в залежь водой и ветром, так называемые *вторичные* примеси. Вместе с первичными их называют еще *внутренними* примесями, потому что они присутствуют внутри пласта топлива.

3. При добыче топлива из пласта происходит захват некоторого количества прилегающей пустой породы. Поэтому в добытом топливе содержатся куски и частицы чисто минерального происхождения — *третичные*, или *внешние*, минеральные примеси. Количество их зависит от геологической структуры залежи, способа добычи и применяемых механизмов.

Существуют технологические приемы, позволяющие отделять от топлива значительную часть внешних минеральных примесей, т.е. обогащать его горючими компонентами. Такое обогащение во многих случаях позволяет заметно повысить качество твердого топлива и улучшить условия эксплуатации оборудования на электростанции.

**Химический и минералогический состав.** Минеральные примеси твердого топлива состоят из большого числа разнообразных веществ, основными из которых являются:

алюмосиликаты (глинистые вещества, например каолинит  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ );

другие минералы сложного состава, которые также обычно представляют в виде комбинации оксидов, например ортоклаз  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ ;

кремнезем  $\text{SiO}_2$  (основной компонент песка);

карбонаты  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{FeCO}_3$ ,  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ;

сульфиды  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{CaS}$ ;

сульфаты  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{FeSO}_4$ ;

оксиды железа  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ;

соли щелочных металлов  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ .

Помимо перечисленных минеральных веществ в образовании негорючего остатка (зола, шлака) при сжигании топлива могут участвовать органо-минеральные вещества, например соли гуминовых кислот — гуматы. Так, при сгорании гумата кальция образуется  $\text{CaO}$ , который следует считать составной частью первичных минеральных примесей.

Количественное соотношение между указанными минеральными веществами может быть очень разным и зависит не от степени углекислотности, а от особенностей месторождения. Например, минеральная часть подмосковного бурого угля на 2/3 состоит из глинистых веществ, а канско-ачинского бурого угля — преимущественно из гуматов кальция (внутренние примеси) и кремнезема (внешние).

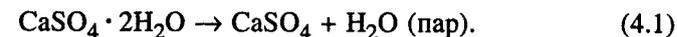
Кроме указанных основных минеральных компонентов твердое топливо всегда содержит микропримеси, которые иногда представляют значительный интерес для народного хозяйства, потому что концентрация их в топливе может в 10—100 раз превышать среднюю концентрацию в земной коре. Такими примесями могут быть соединения платины, палладия, никеля, кобальта, ванадия, германия, урана и т.п.

**Зольность топлива.** Как уже отмечалось (см. § 1.2), о содержании минеральных примесей в топливе обычно судят по его зольности  $A$  — массовой доле твердого остатка, образующегося после полного сгорания всех горючих компонентов топлива. Химический состав минеральных примесей также чаще всего узнают по составу золы. Последний и сам по себе представляет значительный интерес, так как от него зависит надежность работы систем удаления золы и шлака из котлов.

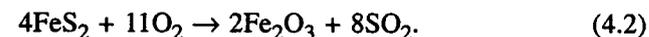
Определяя количество и состав золы, нельзя забывать, что минеральные примеси топлива переходят в нее в преобразованном состоянии. Полнота преобразований зависит от условий сжигания, поэтому для получения воспроизводимых значений зольности ГОСТ 11022-95\* предписывает строго определенные условия лабораторного озоления топлива: навеску ( $1 \pm 0,1$ ) г топлива, измельченного до размеров частиц не более 0,2 мм, помещают тонким слоем в специальную фарфоровую лодочку, обеспечивающую неограниченный доступ воздуха, и прокачивают при температуре ( $815 \pm 15$ ) °C до тех пор, пока масса остатка не перестанет изменяться. Нагревание навески ведут постепенно, не допуская ее бурного воспламенения,

чтобы не возникали интенсивные газовые потоки, которые могут выносить часть зольного остатка, т.е. снижать точность анализа. Между результатами параллельных измерений допускаются расхождения от 0,2 до 0,7 % в зависимости от определяемой зольности.

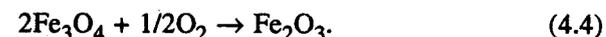
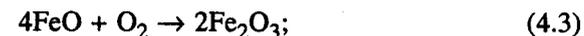
Основные преобразования минеральных примесей при их озолении в указанных условиях сводятся к следующему. При температуре выше 150 °C начинают разлагаться кристаллогидраты с выделением водяных паров. В первую очередь разлагается гипс:



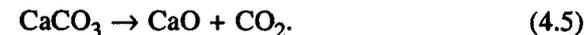
Разложение других кристаллогидратов, в частности каолинита и прочих алюмосиликатов, завершается в температурном интервале 400—600 °C. При этих же температурах происходит окисление (сгорание) сульфида железа (колчедана):



Одновременно низшие оксиды железа превращаются в высший оксид:



При температуре выше 500 °C происходит разложение карбонатов с выделением диоксида углерода, например



Образующийся свободный оксид кальция при температуре более 600 °C способен связывать оксиды серы из газообразных продуктов сгорания по реакции



Получаемый по этой реакции сульфат называется вторичным в отличие от первичных сульфатов, содержащихся в исходном топливе. Перечисленные реакции протекают в ходе нагревания навески до стандартной температуры озоления (815 °C); при более высоких температурах возможны другие процессы: сублимация (испарение) некоторых минеральных веществ, в первую очередь соединений щелочных металлов, разложение сульфатов и др.

Массовую долю минеральных примесей в топливе до его сжигания  $M^d$  можно приближенно найти по массе золы  $A^d$ , полученной после сжигания, если учесть изменения массы минеральных компонентов в ходе реакций (4.1)—(4.6):

$$M^d = A^d + W_{\text{гидр}}^d + [\text{CO}_2]_{\text{к}}^d + 0,625S_{\text{п}}^d - 2,5(S_A^d - S_{\text{сфт}}^d), \quad (4.7)$$

где  $W_{\text{гидр}}^d$  — содержание в топливе кристаллогидратной воды, %:

$$W_{\text{гидр}}^d = 0,1 \left\{ A^d - [\text{Fe}_2\text{O}_3]^d - 1,27[\text{CO}_2]_{\text{к}}^d - 2,5(S_A^d - S_{\text{сфт}}^d) - 4,25S_{\text{сфт}}^d \right\}; \quad (4.8)$$

$[\text{CO}_2]_{\text{к}}^d$  — массовая доля в топливе диоксида углерода, образующегося при разложении карбонатов, %;  $S_{\text{п}}^d$  — массовая доля в топливе пиритной серы, %;  $S_{\text{сфт}}^d$  и  $S_A^d$  — содержание сульфатной серы соответственно в исходном топливе и полученной золе, %;  $[\text{Fe}_2\text{O}_3]^d$  — содержание оксида железа в золе, %.

Знание действительного содержания минеральных примесей в исходном топливе позволяет определять массовую долю в нем органической части, которая составляет, %, 100 —  $M$ .

### 4.3. Влага топлива

**Виды влаги по характеру ее связи с топливом.** Существует несколько механизмов удерживания воды в твердом топливе, например гидратная вода фиксирована химическими (валентными) связями в минеральных веществах — кристаллогидратах. Гидратную воду не принято называть влагой; при определении влажности топлива обычными методами гидратную воду не учитывают.

В число составляющих топливной влаги входит сорбционная влага, удерживаемая в топливе силами межмолекулярного взаимодействия.

Сорбционная влага подразделяется на адсорбционную, удерживаемую на поверхности твердого материала, и абсорбционную (коллоидальную), удерживаемую в объеме твердой фазы. Характерной особенностью обоих видов сорбционной влаги является зависимость ее количества в топливе от внешних условий — температуры и парциального давления водяного пара  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  или относительной влажности воздуха, %,  $\phi = 100 (p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{нас}})$ , где  $p_{\text{нас}}$  — давление насыщенного водяного пара при данной температуре.

Пример такой зависимости показан на рис. 4.2 в виде изотерм сорбции — кривых изменения равновесной влажности топлива с изменением относительной влажности воздуха при фиксированной температуре. Сравнение таких кривых, относящихся к разным температурам, показывает, что с ростом температуры сорбция уменьшается.

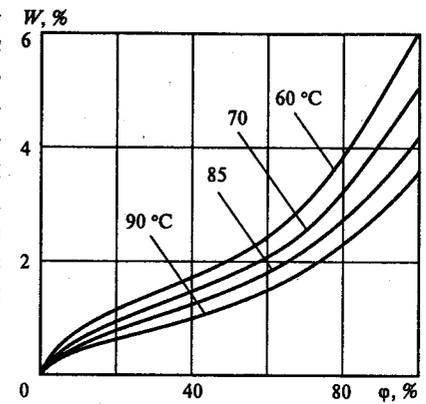


Рис. 4.2. Изотермы сорбции водяного пара антрацитом

Способность различных материалов, в том числе и топлива, поглощать влагу из воздуха, называется гигроскопичностью. Наибольшей гигроскопичностью из различных видов топлива обладает торф; рост степени углефикации приводит к снижению гигроскопичности. Чтобы сравнивать различные виды топлива по этому показателю, последний определяют как равновесную влажность топлива при стандартных условиях: температуре 20 °C и относительной влажности воздуха 60 %. Влагу, содержащуюся в топливе при этих условиях, называют гигроскопической.

Второй механизм удерживания влаги в твердом топливе обусловлен действием сил поверхностного натяжения на границе раздела жидкости (воды) и газа (воздуха). В результате действия этих сил происходит всасывание влаги в капилляры — поры и трещины топлива при его контакте с жидкостью (водой). Силы поверхностного натяжения создают в устье капилляра так называемое капиллярное давление  $\Delta p$ , которое направлено внутрь капилляра. Его можно рассчитать по формуле

$$\Delta p = 2\sigma \cos\theta/r, \quad (4.9)$$

где  $\sigma$  — удельная сила поверхностного натяжения, Н/м (или, что то же, удельная поверхностная энергия, Дж/м<sup>2</sup>);  $\theta$  — краевой угол смачивания жидкостью твердого материала, град;  $r$  — радиус капилляра, м.

Очень узкие капилляры (радиусом менее  $10^{-7}$  м) могут заполняться водой без контакта топлива с жидкой фазой. В этих капиллярах возможна конденсация пара при таких его парциальных давлениях, которые ниже нормального давления насыщения при данной температуре. Это явление носит название капиллярной конденсации.

*Капиллярная влага* в основной своей части неустойчива: при достаточно длительной выдержке топлива в атмосфере воздуха с  $\phi < 100\%$  она испаряется из капилляров; чем ниже  $\phi$ , тем более узкие капилляры перестают удерживать влагу.

Еще один механизм удерживания влаги в топливе заключается в адгезии (прилипанию) водяной пленки к кускам топлива при соприкосновении их с жидкой водой. В слое топлива таким путем может происходить заполнение влагой промежутков между кусками (частичками). Влага, удерживаемая по этому механизму, называется *поверхностной*. Поверхностная влага неустойчива, длительность ее существования зависит от начальной влажности топлива, а также температуры и влажности окружающего воздуха. Водяная пленка на кусках топлива обычно постепенно исчезает в результате испарения, капиллярного всасывания и сорбционных процессов, однако в атмосфере со 100%-ной влажностью она может сохраняться в течение многих часов.

**Технологические показатели влажности топлива.** В число важнейших показателей, характеризующих качество получаемого электростанцией или подаваемого на сжигание топлива, входит массовая доля влаги в его рабочей массе  $W^r$ . ГОСТ 27314-91 предусматривает два подхода к измерению этого показателя.

Один из них — одноступенчатое определение количества влаги в топливе либо по уменьшению массы пробы в результате ее высушивания при температуре 105—110 °С, либо методом дистилляции в аппарате Дина и Старка с растворителем — толуолом (подробно об определении влаги в жидком топливе см. § 3.4). Такой подход используют редко, так как влажность рабочей массы топлива существенно зависит от внешних условий, изменяющихся при доставке топлива в лабораторию, что может привести к значительным погрешностям.

Чтобы избежать таких погрешностей, применяют другой подход: подготовку пробы к определению влажности проводят в неотопленном помещении, а само определение выполняют в два этапа. Первым этапом является измерение массовой доли внешней влаги  $W_{ex}$  (индекс *ex* — от английского слова *external*, соответствующего русскому названию данного вида влаги). На этом этапе пробу топлива взвешивают сразу же после доставки ее в лабораторию, а затем рассыпают тонким слоем на специальном противне и доводят до *воздушно-сухого состояния*, в котором содержание влаги в топливе приходит в равновесие с воздухом при лабораторных условиях. Чтобы ускорить достижение этого состояния, топливо выдерживают несколько часов в сушильном шкафу при температуре 40 (бурые угли)

или 50 °С (другие угли и горючие сланцы). Когда закончится изменение массы пробы, по разности между установившейся  $m_2$  и начальной  $m_1$  массами находят массовую долю испарившейся внешней влаги, %:

$$W_{ex} = [(m_1 - m_2)/m_1] \cdot 100. \quad (4.10)$$

Вторым этапом определения влажности рабочей массы топлива является измерение массовой доли влаги в воздушно-сухом топливе (гигроскопической влаги)  $W_h^1$ . С этой целью применяют либо метод сушки при температуре 105—110 °С, либо метод дистилляции.

*Общую влагу*  $W_t^r$  (индекс *t* от английского *total* — общий) находят суммированием внешней влаги и влаги воздушно-сухого топлива, причем второе слагаемое необходимо предварительно пересчитать в проценты рабочей массы, так как величина  $W_h$  выражена в процентах воздушно-сухого топлива. Поэтому суммирование производят по формуле

$$W_t^r = W_{ex}^r + W_h(100 - W_{ex}^r)/100. \quad (4.11)$$

Допустимые расхождения параллельных определений массовой доли общей влаги составляют от 0,2 до 0,7 % в зависимости от значения  $W_t^r$ .

За исключением определения  $W_h$  все остальные анализы топлива выполняют после измельчения его воздушно-сухой пробы до размеров частиц не более 0,2 мм. В этом состоит приготовление *аналитической пробы*. Влага, содержащаяся в такой пробе, называется *аналитической* и обозначается  $W^a$ . Величины  $W^a$  и  $W_h$  могут не совпадать друг с другом, так как измельчение топлива изменяет содержание в нем адсорбционной влаги. Для определения  $W^a$  также используют метод сушки, причем допускается ускоренный вариант с нагреванием навески до 160 °С. Следует, однако, иметь в виду, что при 100 °С и выше у углей небольшой степени углефикации изменение массы может быть обусловлено не только испарением влаги, но и такими сопутствующими процессами, как термическое разложение и окисление кислородом воздуха. Поэтому время сушки навески при повышенной температуре лимитируется, особенно в ускоренном методе.

<sup>1</sup>Ранее эту влагу называли лабораторной и обозначали  $W_{л}$ .

Твердое топливо на многие ТЭС доставляют по железным дорогам в открытых вагонах (без крыши), в которых топливо может подвергаться сильному увлажнению атмосферными осадками. Однако способность топлива удерживать в себе влагу имеет предел, называемый *максимальной влагоемкостью*  $W_{\text{макс}}$ . Методики ее определения по ГОСТ 8858-76\* для бурых и каменных углей несколько различаются.

Пробу (50 г) бурого угля с размерами зерен не более 3 мм встряхивают 30 мин в воде, затем отфильтровывают на бумажном фильтре и удаляют избыточную поверхностную влагу отжатием угля между двумя пачками фильтровальной бумаги в специальной деревянной матрице при усилии сжатия 100 Н.

Каменный уголь или антрацит берут в виде аналитической пробы. Навеску 20 г встряхивают в воде 5 мин, затем отфильтровывают на бумажном фильтре и не менее чем на 4 ч помещают в атмосферу кондиционирования, создаваемую в специальном аппарате, в котором поддерживают температуру и относительную влажность воздуха 30 °С и 96 % соответственно.

В обоих случаях анализ заканчивается определением массовой доли влаги в пробах, подготовленных описанными способами. Это определение проводят методом сушки при 105—110 °С.

Допускаемые расхождения результатов двух параллельных определений максимальной влагоемкости по абсолютному значению изменяются в зависимости от получаемого значения  $W_{\text{макс}}$ . В относительных величинах они составляют около 6 %, если определения проведены в одной лаборатории, и 10 % для разных лабораторий.

**Влияние влаги на качество топлива.** Присутствие в топливе влаги неблагоприятно отражается на его основных технологических характеристиках, существенно снижает тепловую экономичность электростанции и может создавать значительные трудности в ее работе.

Прежде всего из-за наличия влаги в топливе сокращается содержание горючей части. К тому же при сгорании топлива часть выделяющейся теплоты расходуется на испарение влаги. В итоге влага топлива сильно снижает его теплоценность, увеличивает потери теплоты с уходящими дымовыми газами, снижает температуру в топке. При высокой влажности топлива могут возникать трудности в обеспечении необходимого для горения температурного уровня в топке.

Наконец, влага топлива может быть причиной перебоев в работе системы топливоподачи на ТЭС. С увеличением влажности твердого топлива ухудшается подвижность его частиц, а при достижении определенного, критического содержания влаги, называемого *влажностью*

*сыпучести*  $W_{\text{сып}}^1$ , топливо совсем лишается способности перемещаться под действием силы тяжести. Это может произойти при относительно небольшом дополнительном увлажнении топлива, так как обычно показатель  $W_{\text{сып}}$  близок к рабочей влажности  $W'_i$ .

При минусовых температурах влажное кусковое топливо нередко смерзается в монолит. Поступление на ТЭС вагонов со смерзшимся топливом чрезвычайно осложняет всю работу топливоподачи.

В смерзании топлива участвует не вся содержащаяся в нем влага, а только ее часть — так называемая *свободная* влага, переходящая в твердое состояние уже при 2—4 °С. Другая часть — *связанная* влага — не замерзает до весьма низких температур. Минимальная доля общей влаги, при которой станвится возможным смерзание топлива, называется *влажностью смерзания*  $W_{\text{см}}^2$ .

Для большинства видов топлива значения  $W_{\text{см}}$  близки к гигроскопической влажности  $W_h$ , т.е.  $W'_i > W_{\text{см}}$ , и, следовательно, содержание влаги в рабочей массе таково, что смерзание при соответствующих температурах является неизбежным (если не применять средств защиты).

Значение  $W_{\text{см}}$  для углей зависит от степени их углефикации и уменьшается с ростом последней. Влага смерзания может также уменьшаться с увеличением зольности топлива, потому что минеральные примеси обычно способны смерзаться при более низкой влажности, чем органическая часть. Так, для глины  $W_{\text{см}} \approx 10 \%$ , для песка  $W_{\text{см}} \approx 2,5 \%$ , а для органической части бурых углей  $W_{\text{см}}$  доходит до 30 %.

Мероприятия по борьбе со смерзанием топлива в вагонах могут осуществляться у поставщика — при загрузке вагонов, а также у потребителя (на ТЭС) — при их разгрузке. Перед погрузкой наиболее эффективным средством является обезвоживание топлива различными способами с доведением его влажности до значений ниже  $W_{\text{см}}$ , однако это пока применяется редко. Меньших затрат требует предварительное замораживание топлива с перелопачиванием перед погрузкой. Иногда применяют также опрыскивание топлива нефтепродуктами, в результате чего поверхность кусков топлива становится гидрофобной (водоотталкивающей).

<sup>1</sup> Ранее этот показатель называли «предельной влажностью»  $W_{\text{пред}}$ .

<sup>2</sup> Прежнее название — «безопасная влажность»  $W_{\text{без}}$ .

На месте разгрузки топлива применяют специальные камеры для обогрева вагонов — тепляки; саму разгрузку производят вагоноопрокидывателями, на решетках приемных бункеров устанавливают механизмы для дробления глыб смерзшегося топлива, стенки бункеров делают обогреваемыми, чтобы избежать вторичного смерзания топлива в бункере.

#### 4.4. Водугольное топливо

Водугольное топливо (ВУТ) представляет собой продукт преобразования смеси тонкоразмолотого угля и воды в пропорциях, обеспечивающих сохранение образующейся композиции без ее разделения в течение достаточно длительного времени. В зависимости от качества угля (его вида и марки) и условий приготовления ВУТ его стабильность обеспечивают также с помощью введения в композицию небольшого количества специальных стабилизаторов (присадок). Главные достоинства ВУТ — возможность его транспортирования по трубопроводам практически на любые расстояния и прямое сжигание в топках без предварительного обезвоживания распылом через форсуночные устройства. Подобное топливо может быть эффективно использовано в качестве заменителя жидкого нефтяного топлива (мазута).

По физико-химической природе ВУТ — это не механическая смесь угля с водой, а коллоидно-дисперсная топливная система, в которой по существу нет исходного угля и нет балластных компонентов. Все компоненты топлива активны; являются участниками процесса преобразования химического энергипотенциала топлива в топочном объеме котлов и печей. В процессе производства ВУТ, в основе которого лежит механохимическая активация его начальных компонентов, по существу практически полностью разрушается структура угля как природной «горной» массы. Уголь как бы распадается на отдельные органические и минеральные компоненты с химически активной поверхностью образующихся частиц твердой фазы создаваемого топлива.

При производстве ВУТ исходная вода с ассоциированной структурой также претерпевает превращения, в результате чего образуется химически активная дисперсионная среда топлива, насыщенная компонентами катионного и анионного вида. Элементный состав топлива ВУТ включает как органические, так и неорганические (минеральные) элементы, каждый из которых играет определенную роль в формировании его физико-механических и теплотехнических свойств.

ВУТ производится из бурых и каменных углей любых марок и любой зольности (до  $A^a = 50\%$ ) и может быть использовано в топочных устройствах, газификаторах и конвертерах различных типов. В процессе производства ВУТ может быть деминерализовано со снижением его зольности до 0,5—1,5%, в этом случае его называют ЭКОВУТ, так как оно может сжигаться вместо природного газа и мазута в котлах, не оборудованных системами золоудаления. Состав и свойства ЭКОВУТ обеспечивают сохранность окружающей среды — почвы, водного и воздушного бассейнов. Технологии производства ВУТ и ЭКОВУТ налажены в России в промышленных масштабах, являются дешевыми, малокапиталоемкими, экологически чистыми, безотходными, взрыво- и пожаробезопасными.

**Основные свойства ВУТ и ЭКОВУТ.** Характеристики и свойства водугольных топлив должны отвечать требованиям гидротранспортирования (приемлемая текучесть), прямого сжигания (устойчивое горение без подсветки высокорреакционными топливами) и длительного хранения (стабильность свойств).

**Вязкость.** Для характеристики ВУТ принято понятие условной эффективной вязкости при фиксированной скорости сдвига. Рассматривая ВУТ как псевдопластическую жидкость, выражают напряжение сдвига  $\tau$ , Па, в виде степенной зависимости

$$\tau = kj^n, \quad (4.12)$$

где  $k$  — коэффициент консистентности, Па · с;  $j$  — скорость сдвига, с<sup>-1</sup>;  $n$  — показатель степени (неньютоновости), численно оценивающий, насколько данная структура (ВУТ) по скорости течения ее слоев отличается от истинной жидкости, течение которой подчиняется известному закону Ньютона:

$$du = \frac{F}{\eta S} dx, \quad (4.13)$$

где  $du$  — скорость движения данного слоя истинной жидкости по отношению к соседнему слою;  $dx$  — расстояние между слоями (по нормали к направлению течения);  $F$  — сдвигающее слой усилие (напряжение сдвига);  $S$  — площадь соприкосновения слоев;  $\eta$  — коэффициент внутреннего трения или вязкости. При значительном количестве кристаллической фазы в жидкости (как в ВУТ) между кристалликами могут возникать более или менее прочные связи. Среда в этом случае становится структурированной жидкостью, в известном смысле подобной гелю. В отличие от так называемых истинных, или ньютоновских, жидкостей, течение которых происходит при любых малых удельных усилиях, структурированная жидкость начинает течь только тогда, когда усилие превысит определенную порого-



вую величину — напряжение сдвига  $\tau$ . В простейшем случае для таких жидкостей вместо закона Ньютона применяют закон Бингама—Шведова

$$du = \frac{F/s - \tau}{\eta} dx.$$

При массовой доле сухого угля в ВУТ в пределах 60—63 % в зависимости от его гранулометрического состава и зольности, химических добавок, типа размольных устройств входящие в уравнение (4.12) параметр  $k = 1-7$  Па·с; показатель степени  $n = 0,35-0,85$ . Изменения напряжения сдвига  $\tau$  и вязкости  $\eta$  при различных значениях скорости сдвига  $j$  происходят по нелинейным зависимостям. Резкое изменение  $\tau$  и  $\eta$  наблюдается при скорости сдвига до  $5-10$  с<sup>-1</sup>. При  $j \geq 30$  с<sup>-1</sup> вязкость  $\eta$  снижается незначительно, а напряжение  $\tau$  изменяется линейно.

*Стабильность свойств.* Под стабильностью свойств ВУТ подразумевается постоянство вязкости, гранулометрического состава и концентрации твердых частиц во времени в процессе хранения. Исследования показали, что при хранении ВУТ с массовой долей угля  $C_m \approx 64-65$  % его динамическая вязкость в течение первых 5—7 сут возрастала на 30—40 %, а затем стабилизировалась и не изменялась в течение 30 сут. При более низких значениях  $C_m$  вязкость при хранении увеличивалась более значительно — в 1,5—2 раза.

Стабильность свойств ВУТ оценивают обычно по результатам рассева проб, отобранных из нижних и верхних слоев хранилища.

*Теплота сгорания ВУТ* определяется теплотой сгорания исходного угля, долей влаги в ВУТ, а также количеством и свойствами химической добавки. Удельная теплота сгорания ВУТ  $Q_{iВУТ}^r$  определяется по формуле

$$Q_{iВУТ}^r = (Q_i^r + 0,0251 W_{ВУТ}^r - A_{ВУТ}^r) \frac{100 - W_{ВУТ}^r - A_{ВУТ}^r}{100 - W^r - A^r} - 0,025 W_{ВУТ}^r + Q_{iх.д}^r \alpha_{х.д}^r$$

где  $W_{ВУТ}^r, A_{ВУТ}^r$  — соответственно влага и зольность рабочей массы ВУТ, %;  $Q_i^r, Q_{iх.д}^r$  — удельная теплота сгорания соответственно исходного угля и химической добавки, МДж/кг;  $\alpha_{х.д}^r$  — массовая доля химической добавки в рабочей массе ВУТ, %.

Ниже приведены характеристики ВУТ, полученного из кузнецкого угля марки Д, подававшегося по углепроводу Белово—Новосибирск протяженностью 262 км на Новосибирскую ТЭЦ-5:

Массовая доля угля в ВУТ, %	61—64
Эффективная вязкость ВУТ при температуре 210 °С	
и скорости сдвига 11 с <sup>-1</sup> , кПа·с	0,8
Стабильность свойств ВУТ, сут, не менее	30
Низшая удельная теплота сгорания, МДж/кг	14,66
Размеры частиц угля в ВУТ, мкм	0—350
Массовая доля частиц более 250 мкм, %, не более	5
Средняя зольность ВУТ на сухую массу, %	12,0
Предельная зольность, %	14,0

*Получение ВУТ.* Одним из главных условий получения ВУТ высокого качества является достижение максимально высокой доли  $C_m$  твердой фазы в ВУТ при обеспечении ее заданной динамической вязкости 0,8—1,0 кПа·с и скорости сдвига  $j = 11$  с<sup>-1</sup>. При этом подбирают такое сочетание крупных и мелких частиц угля, при котором достигается максимально плотная их упаковка. Критический размер частиц для стабилизированных композиций составляет примерно 40 мкм для мелкой их части и 100 мкм для крупной. Оптимальный гранулометрический состав ВУТ может быть обеспечен при размоле угля в две стадии (так называемый бимодальный помол). Одну часть угля (30—40 % общей массы) измельчают до порошка с верхним пределом размера частиц 10—20 мкм, а другую — с верхним пределом 250—300 мкм, затем обе части перемешивают в мельнице грубого помола или мешалке. Перемешивание осуществляют при одновременном введении водного раствора химической добавки (0,3—1,5 % массы ВУТ).

Эффективная вязкость ВУТ в определенной степени зависит от рН жидкой фазы. Значение рН после приготовления ВУТ изменяется и составляет 7—9 единиц независимо от исходного значения рН смеси. Удельный расход электроэнергии на приготовление ВУТ 45—50 кВт·ч/т.

### Контрольные вопросы

1. Химические соединения какого типа (с каким строением молекул) образуются на торфяной стадии метаморфизма гумолитов?
2. Какие изменения молекулярной структуры органической части гумолитов происходят на буроугольной и каменноугольной стадиях их углефикации?
3. По каким признакам можно определить, что твердое топливо представляет собой коллоидную систему?