

NÍZKOTEPLTNÍ OXIDACE KOKSOVATELNÉHO UHLÍ ZA REÁLNÝCH PODMÍNEK NA OTEVŘENÉ SKLÁDCE

Marek Zamazal

ArcelorMittal Ostrava, L – Hutní a chemické laboratoře, Vratimovská 689, 707 02 Ostrava – Kunčice,
e-mail: marek.zamazal@arcelormittal.com

Černé koksovateľné uhlí je za podmínek v době od vytěžení do okamžiku jeho karbonizace podrobena působení nízkoteplotní oxidace. Tento přírodní proces způsobuje znehodnocení vlastností černého uhlí, které jsou rozhodující pro zdárný průběh výroby koksu. Práce se věnuje sledování vlivu nízkoteplotní oxidace na technologicky významné vlastnosti tří odlišných druhů koksovateľného uhlí, které bylo uloženo na otevřené venkovní skládce. Při experimentu byly sledovány postupné změny zejména u koksovacích vlastností a tyto byly dány do souvislosti s původem jednotlivých uhelných druhů. Bylo zjištěno, že i za atmosférických podmínek dochází k výraznému poklesu dilatace a maximální plasticity. Jako poměrně citlivý ukazatel se projevila i hodnota spalného tepla, která se u všech tří druhů technicky významně snížila.

Došlo 13. 10. 10, přijato 26. 11. 10

1. Úvod

Nízkoteplotní oxidace, též přirozená oxidace nebo zvětrávání, mění chemické vlastnosti uhlí v závislosti na jeho kvalitě a na celé řadě podmínek, které ovlivňují průběh tohoto přirozeného procesu [1, 2].

Při zvětrávání se snižuje obsah uhlíku a mění se jeho chemická forma. Snižuje se relativní obsah alifatických řetězců, zvyšuje se podíl kyslíkatých funkčních skupin a zvyší se míra zesíťení makromolekulární struktury uhlí. Primární chemické změny uhelné hmoty ovlivňují sekundární vlastnosti, jako jsou mechanické vlastnosti a příslušné technologické vlastnosti v závislosti na zamýšleném využití této suroviny [2].

Předmětem této práce je studium vlivu přirozené oxidace na koksovací vlastnosti a spalné teplo, přičemž jsou sledovány i některé chemické vlastnosti za účelem lepšího pochopení tohoto procesu.

Narozdíl od předcházející studie [3] za definovaných laboratorních podmínek, se zde sleduje změna vlastností tří odlišných druhů černého koksovateľného uhlí na otevřené venkovní skládce. Podmínky experimentu lze označit jako poměrně mírné. Časový horizont, během něhož se změny vlastností projeví měřitelným způsobem, je zde v řádech měsíců oproti laboratorním experimentům za vyšších teplot, kde se výrazné změny projeví již po několika hodinách nebo dnech.

Dostupné práce popisují zásadní změny vybraných koksovacích vlastností již po dvou měsících uložení černého uhlí na venkovní skládce. Jedná se především o pokles plasticity podle Gieselera a o pokles dilatace. Naopak index puchnutí za těchto podmínek zůstává beze změn v časovém úseku tří měsíců. Snížení hodnot kvalitativních ukazatelů koksovacích vlastností ve svém důsledku vede ke znehodnocení uhlí určeného k výrobě metalurgického koksu. Dobrým příkladem je studie [4].

Za atmosférických podmínek dochází ke znehodnocení uloženého uhlí i z hlediska jeho energetického využití. Obvykle se snižuje obsah prchavé hořlaviny a hodnota spalného tepla [2].

Změna vlastností uhlí při nízkoteplotní oxidaci značně závisí na jeho reaktivitě. Náchylnost uhelné hmoty k chemickým reakcím je závislá hlavně na stupni prouhelnění a macerálovém složení. S tímto úzce souvisí vliv chemické struktury, zejména zastoupení alifatických řetězců a reaktivních funkčních skupin v makromolekulárním systému uhlí [1, 5].

2. Experimentální část

Při experimentu v reálných podmínkách [2] byly tři zcela odlišné druhy uhlí (PA, PO, SZ) ponechány na otevřené skládce, kde docházelo k jejich postupné oxidaci ve venkovní atmosféře. Vhodnou volbou vzorků a jejich společným umístěním na skládce se tak docílilo podmínek, za nichž bylo možné srovnávat postupnou změnu technologicky významných vlastností zcela odlišných druhů paliv. Hlavními důvody pro tuto volbu jsou zejména rozdílný stupeň prouhelnění, tj. rozdílné hodnoty R_o , V^d a C^d , odlišné termoplastické vlastnosti (vyjádřeno pomocí F_{max} a b) a geografická odlišnost těchto uhlí. Uhlí PO bylo vytěženo v pánvi Western Virginia coal fields (USA). Uhlí PA se těží v české části hornoslezské pánve a uhlí SZ na polské straně téže pánve. Tyto dva druhy navíc představují významnou složku pro přípravu uhelné vsázky při výrobě vysokopečního koksu. Zastoupení uhlí PA bylo cca 10 – 15 % hm. a uhlí SZ cca 20 % hm. v uhelné směsi v roce 2009. Základní charakteristika použitých uhlí je uvedena v tabulce 1. Sledované uhlí bylo ponecháno v otevřené betonové kóji. Každý druh uhlí byl uložen v samostatné kuželovité hromadě. Průměr základny kuzele činil cca 50 cm, výška kuzele cca 25 cm. Vzorky byly odebrány 1 krát za měsíc. Hromada daného uhlí byla celá homogenizována a vzorkovací lžíci byl odebrán příslušný podíl vzorku. Následně byla hromada obnovena a ponechána přirozené oxidaci po dobu dalšího kalendářního měsíce. Po odběru byly vzorky vysušeny při teplotě místnosti na stav na vzduchu proschlý. Poté byly semlety na 2 frakce: vzorek o zrnitosti pod 3 mm a vzorek

analytický (zrno < 200 μm). Analýzy byly provedeny v níže uvedeném rozsahu.

U analytického vzorku se stanovovaly:

- obsah vody (W^a), obsah popela (A^a) vč. přepočtu na obsah popela v bezvodém vzorku (A^d), prchavá hořlavina v bezvodém vzorku (V^d),
- elementární analýza – obsah uhlíku, vodíku, dusíku a celkové síry v bezvodém vzorku (C^d , H^d , N^d , S^d), dopočet obsahu kyslíku (O^d),
- index puchnutí (SI) [6],
- dilatometrická zkouška (a, b, t_1 , t_2 , t_3) [7, 8], kde a - kontrakce (% délkové změny), b - dilatace (% délkové změny), t_1 – teplota počátku plastického stavu (měknutí)

($^\circ\text{C}$), t_2 – teplota maximální kontrakce ($^\circ\text{C}$), t_3 – teplota maximální dilatace ($^\circ\text{C}$),

- spalné teplo hořlaviny Q_s^{daf} (MJ.kg^{-1}) [9],
- FTIR spektroskopie, ATR technika, proměření spekter ve střední IR oblasti.

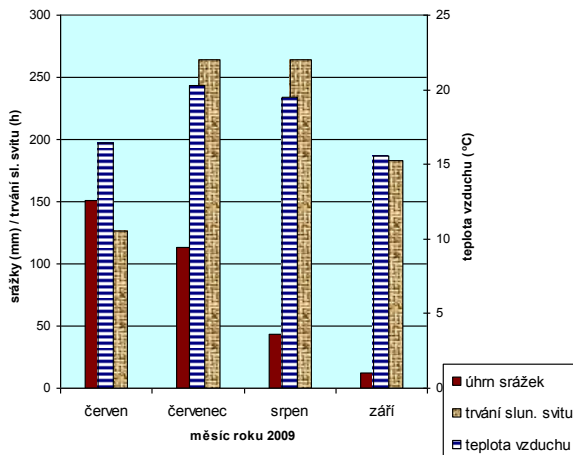
U laboratorního vzorku pod 3 mm se stanovovaly:

- plasticita podle Gieselera (F_{max} , t_s , t_f a t_r), kde F_{max} – maximální plasticita (ddpm – počet dílků kruhové stupnice, které urazí míchadlo plastometru za jednu minutu), t_s – teplota měknutí (počátku plastického stavu) ($^\circ\text{C}$), t_f – teplota maxima plasticity ($^\circ\text{C}$), t_r – teplota tuhnutí (konce plastického stavu) ($^\circ\text{C}$) [10].
- střední náhodná odraznost vitrinitu R_o (%) [11].

Tabulka 1 Základní charakteristika sledovaných vzorků uhlí

analýza	ukazatel	hodnota			jednotka
		uhlí PA	uhlí PO	uhlí SZ	
základní rozbor	A^d	9,29	6,82	8,76	(% hm.)
	V^d	19,23	28,66	30,78	(% hm.)
elementární analýza	C^d	84,19	83,83	81,27	(% hm.)
	H^d	4,61	5,07	5,04	(% hm.)
	N^d	1,18	1,12	1,11	(% hm.)
	S^d	0,59	0,93	0,55	(% hm.)
	O^d	0,14	2,23	3,27	(% hm.)
dilatometrická zkouška	a	17	21	27	(%)
	b	39	181	98	(%)
	t_1	427	382	392	($^\circ\text{C}$)
	t_2	455	421	426	($^\circ\text{C}$)
	t_3	489	479	469	($^\circ\text{C}$)
index puch.	SI	8,5	8,5	7,5	-
plasticita podle Gieselera	F_{max}	92	4808	2063	(ddpm)
	t_s	447	405	417	($^\circ\text{C}$)
	t_f	476	448	446	($^\circ\text{C}$)
	t_r	500	486	480	($^\circ\text{C}$)
odraznost	R_o	1,449	1,057	0,911	(%)
macerálová analýza	Vitrinit	70	72	63,5	(% obj.)
	Liptinit	1	8,3	9,5	(% obj.)
	Pseudovitrinit	-	0,5	2,6	(% obj.)
	Semifuzinit	21,7	16,2	20,6	(% obj.)
	Ost. inertinit	7,3	3	3,8	(% obj.)
zrnitostní skladba	> 10 mm	19,6	21,3	30,3	(% hm.)
	5 – 10 mm	8,1	14,2	20,4	(% hm.)
	3,15 – 5 mm	6,2	10,4	12,8	(% hm.)
	2 – 3,15 mm	6,0	9,6	11,8	(% hm.)
	1 – 2 mm	9,6	13,1	13,7	(% hm.)
	0,5 – 1 mm	13,8	10,2	6,2	(% hm.)
	0,2 – 0,5 mm	18,0	11,3	2,8	(% hm.)
< 0,2 mm	18,7	9,9	2,0	(% hm.)	

Experiment probíhal od června do září 2009. V tomto období se pohybovala průměrná teplota vzduchu v jednotlivých měsících od 15,6 do 20,3 °C, úhrn srážek v jednotlivých měsících od 12,5 do 150,6 mm a trvání slunečního svitu v těchto měsících od 126,8 do 264,6 hodin. Podrobnosti lze vidět na obrázku 1.



Obr. 1 Vývoj atmosférických podmínek na otevřené skládce po dobu experimentu

V rámci této sekce je vhodné uvést několik faktických poznámek k omezením provedeného experimentu, která se nepodařilo zcela eliminovat a existuje tak určité riziko ovlivnění dosažených výsledků.

Prvním omezením je nedostupnost informace o tzv. oxidační historii sledovaných vzorků uhlí, tj. době zdržení uhlí ve vzdušné atmosféře od jeho dobývání ve sloji po okamžik odběru vzorku v provozu koksovný v rámci kvalitativní přejímky. Důvody jsou bohužel ryze obchodní a logistické. Pro účely tohoto experimentu byl časem „nula“ (v oxidační historii) shodně určen okamžik začátku expozice všech tří uhlí, tj. den uložení materiálu na venkovní skládku.

Druhým omezením je způsob vysoušení odebraného vzorku ze skládky před jeho mletím na analytický stav pro následnou analýzu. Vzorky uhlí byly sušeny postupem podle normy [12]. Tento postup se v praxi používá k přípravě vzorků uhlí ke stanovení termoplastických vlastností tak, aby se eliminovalo jejich tepelné znehodnocení. Všechny vzorky se sušily za těchto definovaných podmínek. Případné oxidační pozměnění kvality vzorků (dané způsobem sušení) by se tak mělo projevit u všech vzorků daného uhlí ve srovnatelné míře. Sušení je ve své podstatě nezbytným, i když rušivým, krokem.

3. Výsledky a diskuse

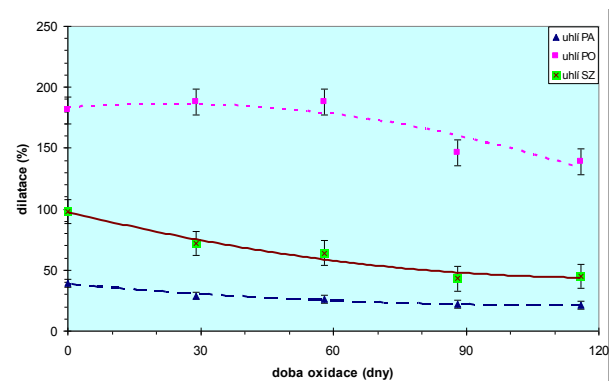
3.1. Změny dilatace

Podrobné kvantitativní vyhodnocení změn hodnot dilatace je uvedeno v tabulce 3. Jako **mez** zde slouží hodnota meze opakovatelnosti stanovení dilatace [7, 8] pro danou výchozí hodnotu b_1 . Pokud se alespoň jedna

z hodnot $b_{prům.}$ nebo b_2 dostane pod úroveň hodnoty $b_1 - mez$, je změna dilatace v průběhu daného experimentu považována za výraznou. Ve sloupci „poznámka“ je tato skutečnost uvedena.

Bylo zjištěno, že rychlost snížení dilatace uhlí závisí především na původní hodnotě dilatace. S rostoucí výchozí hodnotou dilatace stoupá rychlost jejího poklesu v průběhu času. Vliv stupně prouhelnění za podmínek experimentu se u tohoto ukazatele výrazněji neprojevuje.

Dilatace je velice citlivým indikátorem ztráty koksovacích vlastností i při uvedených podmínkách venkovního experimentu, což potvrzují závěry práce [3]. U všech tří studovaných uhlí byla změna dilatace za atmosférických podmínek na skládce shledána výraznou.



Obr. 2 Změny dilatace uhlí PA, PO a SZ na otevřené skládce

3.2. Změny indexu puchnutí

Podrobné vyhodnocení změn hodnot SI lze vidět v tabulce 4. Jako **mez** zde slouží hodnota meze reprodukovatelnosti stanovení SI, tj. 0,5 bodu. Pokud by se alespoň jedna z hodnot $SI_{prům.}$ nebo SI_2 dostala pod úroveň hodnoty $SI_1 - mez$, byla by změna indexu puchnutí v průběhu daného experimentu považována za výraznou.

Výsledky experimentu naznačují, že skladování uhlí při běžných atmosférických podmínkách po dobu cca 4 měsíců nezpůsobí zásadní změny tohoto parametru. U žádného ze sledovaných uhlí nedošlo ke změně hodnoty SI. Uvedený závěr potvrdila práce [4], kdy se u uhlí na venkovní skládce po dobu 3 měsíců hodnota SI nemění, a to bez ohledu na stupeň prouhelnění.

3.3. Změny plasticity

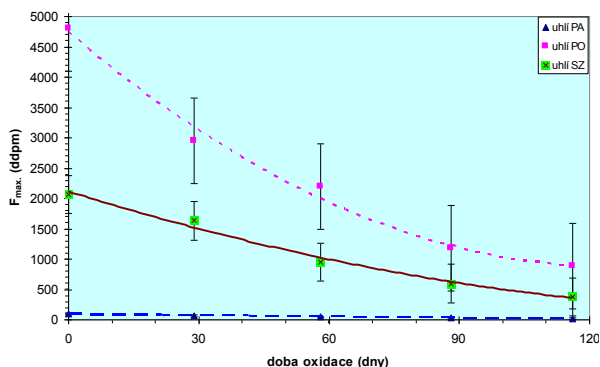
Podrobné kvantitativní vyhodnocení změn hodnot maximální plasticity je uvedeno v tabulce 5. Jako **mez** zde slouží hodnota meze opakovatelnosti stanovení plasticity [10] pro danou výchozí hodnotu F_{max1} , která činí 10 % z této hodnoty. Pokud se alespoň jedna z hodnot $F_{max,prům.}$ nebo F_{max2} dostane pod úroveň hodnoty $F_{max1} - mez$, je změna maximální plasticity v průběhu daného experimentu považována za výraznou. Ve sloupci „poznámka“ je tato skutečnost uvedena.

K výraznému úbytku plasticity uhlí dochází již při velmi mírných podmínkách, tj. při atmosférických podmínkách na otevřené skládce, kdy průměrná teplota vzduchu ve sledovaném období činila 17,4 °C, průměrný měsíční úhrn srážek byl 102,4 mm a průměrné trvání slunečního svitu činilo 195,7 h. Časové rozmezí, v němž se snížení plasticity za těchto podmínek projeví, se pohybuje řádově v desítkách dní.

Bylo zjištěno, že rychlost snížení plasticity uhlí, podobně jako u dilatace, závisí především na původní hodnotě F_{max} . S rostoucí výchozí hodnotou F_{max} stoupá rychlost jejího poklesu v průběhu času (obr. 3).

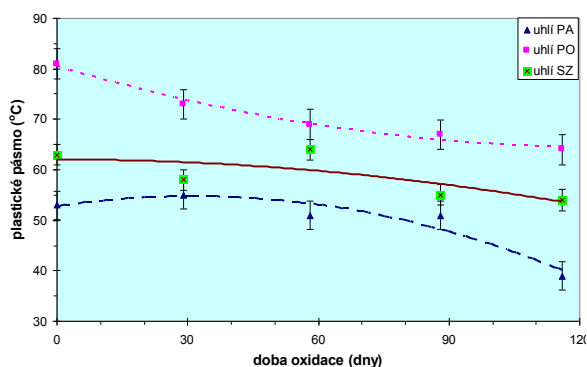
Vliv stupně prouhelnění za podmínek experimentu se zde neprokázal jednoznačným způsobem. Uvedené zjištění potvrzuje závěry práce [5].

Za podmínek prováděného experimentu v reálných podmínkách, podobně jako u předchozích laboratorních experimentů, se plasticita skutečně osvědčila jako nejcitlivější ukazatel ztráty koksovacích vlastností uhlí. Uvedený závěr je ve shodě s pracemi [3, 4, 5].



Obr. 3 Změny maximální plasticity uhlí PA, PO a SZ na otevřené skládce

Podobně jako u laboratorních experimentů za vyšších teplot bylo i tímto experimentem potvrzeno postupné zužování plastického pásma uhlí, tj. rozdílu $t_r - t_s$, s rostoucí dobou uložení na skládce (viz obr. 4).



Obr. 4 Změny plastického pásma uhlí PA, PO, SZ v závislosti na době oxidace na otevřené skládce

Míra zužení plastického pásma není jednoznačnou funkcí stupně prouhelnění nebo výchozí hodnoty F_{max} .

3.4. Změny obsahu prchavé hořlaviny

Podrobné kvantitativní vyhodnocení změn obsahu prchavé hořlaviny u uhlí na skládce je uvedeno v tabulce 6.

Jako **mez** zde slouží hodnota meze reprodukovatelnosti stanovení prchavé hořlaviny pro danou výchozí hodnotu V^d , která činí 4 % z této hodnoty. Pokud se alespoň jedna z hodnot $V^d_{prům.}$ nebo V^d_2 dostane pod úroveň hodnoty V^d_1 - **mez**, je změna prchavé hořlaviny v průběhu daného experimentu považována za výraznou. Ve sloupci „poznámka“ je tato skutečnost uvedena.

Na základě výsledků experimentu lze konstatovat prokazatelné změny obsahu prchavé hořlaviny u všech tří druhů uhlí. S rostoucí dobou přirozené oxidace hodnoty V^d postupně klesají.

Rychlost snížení ukazatele V^d stoupá s jeho absolutní hodnotou. Míru úbytku obsahu prchavých látek lze kromě výchozí hodnoty V^d dát ještě do souvislosti s hodnotou R_o (nepřímá úměra), s obsahem uhlíku C^d a s hodnotou obsahu liptinitu jakožto nejreaktivnější macerálové skupiny. Zároveň je možné tuto tendenci konfrontovat i s relativním obsahem alifatických uhlovodíků reprezentovaných methylenovou skupinou.

Vzájemné souvislosti jsou dobře patrné z tabulky 2. Hodnota A_{2920}/A_{1600} , uvedená v tabulce 2, odpovídá poměru ploch absorpčních pásů s maximy při cca 2920 cm^{-1} (valenční vibrace ν_{CH_2} methylenových skupin) a cca 1600 cm^{-1} (valenční vibrace ν_{Ar} uhlíkových atomů aromatických jader) ve FTIR spektru. Jednotlivá spektra byla změřena u čerstvých vzorků zkoušených druhů uhlí, tj. před jejich umístěním na venkovní skládce.

Na základě příslušných hodnot lze obecně předpokládat míru náchylnosti jednotlivých druhů uhlí k chemickým změnám. V důsledku toho je možné očekávat, že nejreaktivnějším uhlím bude SZ. Důvodem je nejnižší stupeň prouhelnění (nejvyšší obsah V^d , nejnižší C^d), nejvyšší obsah liptinitu a nejvyšší relativní obsah alifatických řetězců A_{2920}/A_{1600} , které jsou nejnáchylnější ke vzdušné oxidaci. Návně by bylo možné očekávat i nejvýraznější úbytek obsahu uhlíku a odpovídající přírůstek obsahu kyslíku u uhlí SZ v průběhu nízkoteplotní oxidace.

3.5. Změny chemického složení

Vyhodnocení změn C^d při experimentu je uvedeno v tabulce 7. Jako **mez** zde posloužila hodnota rozšířené nejistoty stanovení uhlíku.

Nízkoteplotní oxidace uhlí PA, PO a SZ na otevřené skládce po dobu čtyř měsíců nezpůsobila významnější změny obsahu popelu a elementárního složení (C, H, N a S).

Vzhledem k poměrně malým změnám obsahu uhlíku po dobu nízkoteplotní oxidace lze jen těžko posuzovat vliv rozdílného stupně prouhelnění jednotlivých zkoušených druhů. Zjednodušeně řečeno, obsah uhlíku se u všech tří druhů snížil, ovšem změna tohoto ukazatele se nacházela v oblasti rozšířené nejistoty stanovení (experimentálně zjištěné), která představuje 2,2 %

z výsledku. Daleko jednoznačnější pohled na studovanou problematiku poskytlo sledování obsahu prchavých látek, kde byly obdrženy jasné souvislosti (viz výše). Parametr C^d se v průběhu nízkooteplotní oxidace, za daných venkovních podmínek, neukázal jako vypovídající.

3.6. Změny odraznosti vitrinitu

Dlouhodobý experiment v reálných podmínkách nepřinesl žádné zásadní změny parametru R_o nebo alespoň náznak nějakého trendu vývoje hodnot tohoto ukazatele s postupující dobou nízkooteplotní oxidace. Ze sledování vyplývá, že došlo k nepatrnému nárůstu R_o mezi počátkem a koncem experimentu pro všechna sledovaná uhlí. Opět je ale nezbytné přihlídnout k hodnotě meze opakovatelnosti použité metody měření, která činí 0,06 % pro typovou analýzu a stanovení R_o podle normy [11]. Průběh závislosti tedy pro žádné ze sledovaných uhlí nevykazuje jednoznačný trend a naměřené hodnoty se nalézají v pásmu výchozího $R_o \pm$ mez opakovatelnosti.

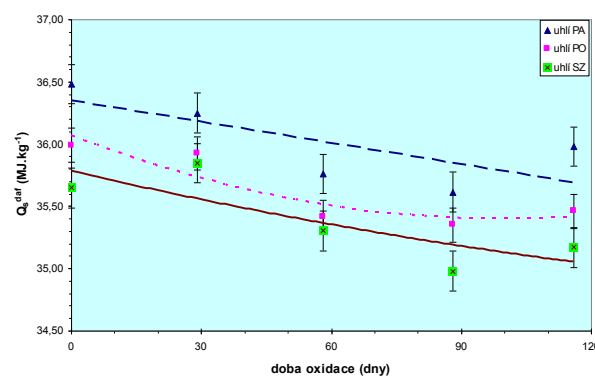
3.7. Změny spalného tepla

Vyhodnocení změn spalného tepla v průběhu experimentu je uvedeno v tabulce č. 8. Jako **mez** zde slouží hodnota meze reprodukovatelnosti stanovení spalného tepla, uvedená v příslušné technické normě [9], která činí $0,30 \text{ MJ.kg}^{-1}$. Pokud se alespoň jedna z hodnot $Q_s^{\text{daf}}_{\text{prům.}}$ nebo $Q_s^{\text{daf}}_2$ dostane pod úroveň hodnoty $Q_s^{\text{daf}}_1$

- **mez**, je změna spalného tepla v průběhu daného experimentu považována za výraznou. Ve sloupci „poznámka“ je tato skutečnost uvedena.

Bylo prokázáno, že dlouhodobější skladování černého uhlí za atmosférických podmínek způsobuje snížení hodnot spalného tepla (Q_s^{daf}), a tedy postupné znehodnocování uhlí pro jeho další možné využití, například jako tuhé palivo při výrobě energie. Změny Q_s^{daf} v závislosti na době oxidace jsou znázorněny na obrázku 5.

Změny spalného tepla za podmínek experimentu byly shledány výraznými pro všechna tři uhlí.



Obr. 5 Změny spalného tepla uhlí PA, PO a SZ na otevřené skládce

Tabulka 2 Porovnání náchylnosti uhlí k chemickým změnám

druh uhlí	R_o (%)	V^d (% hm.)	C^d (% hm.)	Liptinit (%)	A_{2920}/A_{1600}
PA	1,449	19,23	84,19	1,0	0,51
PO	1,057	28,66	83,83	8,3	0,54
SZ	0,911	30,78	81,27	9,5	0,62

Tabulka 3 Souhrnná tabulka vyhodnocení změn dilatace uhlí na skládce

druh uhlí	Stanovené hodnoty b (%)					poznámka
	výchozí hodnota b_1	b_1 - mez	průměrná hodnota $b_{\text{prům.}}$	konečná hodnota b_2	rozdíl $b_1 - b_2$	
PA	39	29	27	21	18	výrazná
PO	181	161	168	139	42	výrazná
SZ	98	84	64	45	53	výrazná

Tabulka 4 Souhrnná tabulka vyhodnocení změn indexu puchnutí uhlí na skládce

druh uhlí	Stanovené hodnoty SI					poznámka
	výchozí hodnota SI_1	SI_1 - mez	průměrná hodnota $SI_{\text{prům.}}$	konečná hodnota SI_2	rozdíl $SI_1 - SI_2$	
PA	8,5	8,0	8,5	8,5	0	nevýrazná
PO	8,5	8,0	8,5	8,0	0,5	nevýrazná
SZ	7,5	7,0	7,5	7,0	0,5	nevýrazná

Tabulka 5 Souhrnná tabulka vyhodnocení změn maximální plasticity uhlí na skládce

druh uhlí	Stanovené hodnoty F_{\max} (ddpm)					poznámka
	výchozí hodnota $F_{\max,1}$	$F_{\max,1}$ - mez	průměrná hodnota $F_{\max, \text{prům.}}$	konečná hodnota $F_{\max,2}$	rozdíl $F_{\max,1} - F_{\max,2}$	
PA	92	83	49	10	82	výrazná
PO	4808	4327	2402	881	3927	výrazná
SZ	2063	1857	1124	379	1684	výrazná

Tabulka 6 Souhrnná tabulka vyhodnocení změn obsahu prchavé hořlaviny v uhlí na skládce

druh uhlí	Stanovené hodnoty V^d (% hm.)					poznámka
	výchozí hodnota V^d_1	V^d_1 - mez	průměrná hodnota $V^d_{\text{prům.}}$	konečná hodnota V^d_2	rozdíl $V^d_1 - V^d_2$	
PA	19,23	18,46	18,29	17,86	1,37	výrazná
PO	28,66	27,51	27,80	27,02	1,64	výrazná
SZ	30,78	29,55	29,51	29,00	1,78	výrazná

Tabulka 7 Souhrnná tabulka vyhodnocení změn obsahu uhlíku v uhlí na skládce

druh uhlí	Stanovené hodnoty C^d (% hm.)					poznámka
	výchozí hodnota C^d_1	C^d_1 - mez	průměrná hodnota $C^d_{\text{prům.}}$	konečná hodnota C^d_2	rozdíl $C^d_1 - C^d_2$	
PA	84,19	82,09	82,90	82,48	1,71	nevýrazná
PO	83,83	81,73	82,93	82,67	1,16	nevýrazná
SZ	81,27	79,24	80,98	81,00	0,27	nevýrazná

Tabulka 8 Souhrnná tabulka vyhodnocení změn spalného tepla uhlí na skládce

druh uhlí	Stanovené hodnoty Q_s^{daf} (MJ.kg ⁻¹)					poznámka
	výchozí hodnota $Q_s^{\text{daf}}_1$	$Q_s^{\text{daf}}_1$ - mez	průměrná hodnota $Q_s^{\text{daf}}_{\text{prům.}}$	konečná hodnota $Q_s^{\text{daf}}_2$	rozdíl $Q_s^{\text{daf}}_1 - Q_s^{\text{daf}}_2$	
PA	36,48	36,18	36,02	35,98	0,50	výrazná
PO	35,99	35,69	35,63	35,46	0,53	výrazná
SZ	35,65	35,35	35,39	35,17	0,48	výrazná

4. Závěr

Narozdíl od předchozí laboratorní studie [3] byly v této práci hodnoceny změny vybraných vlastností koksovatelného uhlí za reálných podmínek na venkovní skládce.

Čtyřměsíční přirozená oxidace výrazným způsobem snížila hodnoty dilatace, plasticity, obsahu prchavé hořlaviny a spalného tepla u všech tří druhů černého uhlí. Takto se jednoznačně potvrdil základní předpoklad formulovaný v předchozí práci [3], a to, že zejména termoplastické vlastnosti se technicky významně zhoršují již za běžných atmosférických podmínek.

Ve shodě s předchozím zjištěním se plasticita podle Gieselera opět prokázala jako nejcitlivější indikátor změny koksovacích vlastností uhlí. Dilatační zkouška se z hlediska citlivosti řadí na druhé místo za plasticitu i za reálných podmínek. Naopak index puchnutí se, podle očekávání, nezměnil u žádného ze zkoušených druhů za celou dobu sledování.

V rámci tohoto experimentu se podařilo seřadit zkoušené druhy uhlí podle jejich ochoty k chemickým změnám. K tomuto účelu bylo využito dostupných ukazatelů včetně mikropetrografického rozboru a FTIR spektroskopie.

Uhlí se nemění jen z pohledu koksovacích vlastností, ale také z hlediska energetického. Pokles hodnot spalného tepla až o $0,5 \text{ MJ.kg}^{-1}$ (za čtyři měsíce) tuto skutečnost potvrzuje.

Literatura

1. Taraba, B.: Nízkoteplotní oxidace a samovzněcování uhelné hmoty. Ostrava: Ostravská univerzita, 2003, 112 s. ISBN 80-7042-832-5.
2. Zamazal, M.: Vliv nízkoteplotní oxidace na vlastnosti koksovatelného uhlí. *Doktorská disertační práce*, VŠB – TU, Ostrava 2009.
3. Zamazal, M.: Laboratorní studie vlivu nízkoteplotní oxidace uhlí na jeho koksovací vlastnosti. PALIVA 2 (2010), p. 75-81.
4. Prachethan, K.P. et al.: Influence of coal fluidity on coal blend and coke quality. *Ironmaking and Steelmaking* v. 35, 2008, n. 6, p. 416-420.
5. Casal, M.D. et al.: Modifications of coking coal and metallurgical coke properties induced by coal weathering. *Fuel Proces. Tech.* v. 84, 2003, n.1-3, p. 47-62.
6. ČSN 44 1373 (1982): Černá uhlí. Stanovení indexu puchnutí (zrušena bez náhrady od 2007-10-01).
7. ČSN ISO 349 (1994): Černá uhlí. Dilatometrická zkouška podle Audibert – Arnu.
8. ČSN ISO 8264 (1995): Černá uhlí. Stanovení vlastností puchnutí s použitím dilatometru.
9. ČSN ISO 1928 : 1999. Tuhá paliva. Stanovení spalného tepla kalorimetrickou metodou v tlakové nádobě a výpočet výhřevnosti.
10. ASTM D 2639–04 (2004): Standard Test Method for Plastic Properties of Coal by the Constant-Torque Gieseler Plastometer.

11. ČSN ISO 7404-5: 1998. Metody petrografické analýzy černého uhlí a antracitu - Část 5: Metoda mikroskopického stanovení odraznosti vitritu.
12. ČSN 44 1377: 2004. Tuhá paliva. Stanovení obsahu vody.

Summary

Marek Zamazal
ArcelorMittal Ostrava, Ostrava

Low temperature oxidation of coking coal under real conditions in an open stockyard

Low temperature oxidation seriously deteriorates important coking properties of black coal even under open-air atmospheric conditions. This article deals with real study of low temperature oxidation effects on useful technological properties of black coal intended for carbonization. Three totally different kinds of coking coal were placed in an open stockyard for four months from June to September 2009. There were relatively mild conditions during an experiment (average air temperature $17,4 \text{ }^{\circ}\text{C}$, average monthly total rainfall $102,4 \text{ mm}$, average sunshine length $195,7 \text{ h}$). It was found that maximum fluidity (Gieseler), dilatation, volatile matters content and gross calorific value decreased significantly from the standpoint of technology. On the other hand, swelling index didn't change according to assumption. The Gieseler maximum fluidity repeatedly proved to be the most sensitive indicator of coking properties impairment in agreement with previous laboratory study. Examined coal samples were ranged based on their reactivity with atmospheric oxygen using available analytical indicators including proximate analysis, ultimate analysis, micropetrographic analysis and FTIR spectroscopy.