

ÚČINNOST SPÁLENÍ VYSOKO POPELNATÝCH UHLÍ V ADIABATICKÉM KALORIMETRU

Boleslav Taraba¹, Petr Grunděš²

¹Ostravská univerzita, katedra chemie PŘF, 30. dubna 22, 70103 Ostrava 1

²Ostravská těžební, a.s., Sládkova 1920/14, 702 00 Ostrava

e-mail: Boleslav.taraba@osu.cz

Modelová řada směsí černého uhlí s minerální látkou byla proměřena ve spalovacím kalorimetru s cílem upřesnit maximální obsah nehořlavých, minerálních příměsí, kdy ještě není snížena účinnost spalování uhlí. Sledování prokázala, že snížení účinnosti spálení/shoření lze očekávat u uhlí převyšující obsah minerálních látek 50 %. Tehdy již vzorek v kalorimetru nevyhoří v celém svém objemu a účinnost spálení tak klesá.

Klíčová slova: spalovací kalorimetrie, vysoko popelnaté uhlí, účinnost spálení

Došlo 15. 5. 2022, přijato 20. 06. 2022

1. Úvod

Spalné teplo/výhřevnost patří mezi základní parametry, které kvantifikují kvalitu a energetickou využitelnost uhlí a dalších typů paliv. Standardní, všeobecně používanou metodou ke stanovení těchto ukazatelů je spalování vzorku v kalorimetrické bombě (spalná kalorimetrie), přičemž experimentální postup stanovení je detailně popsán v normě ISO 1928 [1]. Jedním z faktorů, které ovlivňují správnost hodnot naměřených spalných tepel uhelné hmoty, je charakter a obsah anorganických příměsí/popelovin. Tepelný efekt, který během spalovacího procesu doprovází transformaci popelovin na oxidované, teplotně stabilní formy, tedy na popel, totiž více či méně zkresluje hodnoty spalného tepla uhlí. Význam tohoto zkreslení (pochopitelně) roste s rostoucím obsahem minerálních složek přítomných nejenom v uhlí [2–4]; Shirazi a kol. uvádějí, že při padesáti procentním obsahu minerálních složek může endotermní transformace popelovin na popel zapříčinit snížení spalného tepla uhlí o 10–15 % [4].

Podstatně méně pozornosti je věnováno otázce, do jaké míry mohou minerální složky/příměsí vysoko popelnatých druhů uhlí ovlivnit kvantitativní spalování vzorku v průběhu kalorimetrické zkoušky. Aktuálnost takové otázky vyvstává především v souvislosti s analýzou vzorků z důlních odvalů, kdy obsah uhlí v haldovině je obvykle menší nežli 30 %, ale i při takovémto obsahu může na haldě docházet k nežádoucím, termickým projevům [5–7]. Norma ISO 1928 [1] v části 10.2 pro takovéto vzorky uvádí: „Pro vysoko popelnatá uhlí obvykle usnadňuje úplné spálení použití na příklad 0,75 g vzorku a mělkého kelímku malé hmotnosti (foliový)“. Autoři této práce nemají povědomí, že by se takovéto speciální kelímky prakticky používaly. Cílem práce tak je blíže upřesnit maximální obsah nehořlavých, minerálních částí v uhlí, kdy ještě není významně snížena účinnost jeho spálení v kalorimetrické bombě za použití standardního postupu spalovací zkoušky dle ISO 1928.

2. Experimentální část

2.1. Použité vzorky, příprava

Byla proměřena série směsí (čistého) uhlí s inertní, minerální látkou. Jako uhlí byl použit černouhelný vzorek z OKR, lokalita Lazy, sloj 432 s následujícími jakostními ukazateli: obsah popela $A^d = 2,0$ %, obsah uhlíku $C^{daf} = 90,1$ %, $H^{daf} = 5,1$ %, obsah dusíku $N^{daf} = 1,1$ %, obsah celkové síry $S_t^{daf} = 0,4$ %, spalné teplo $Q_{sp}^{daf} = 36,6$ MJ/kg. Jako minerální (balastní) látka byla použita důlní hluchina na bázi klastického, jílového pelitu. Vzorek pelitu byl před dalším použitím rozemlet a po dobu tří hodin vystaven oxidaci vzdušným kyslíkem při teplotě 950°C. Takováto oxidační předúprava byla provedena s cílem stabilizovat minerální složení vzorku, aby se již v průběhu následného spalovacího experimentu neměnilo.

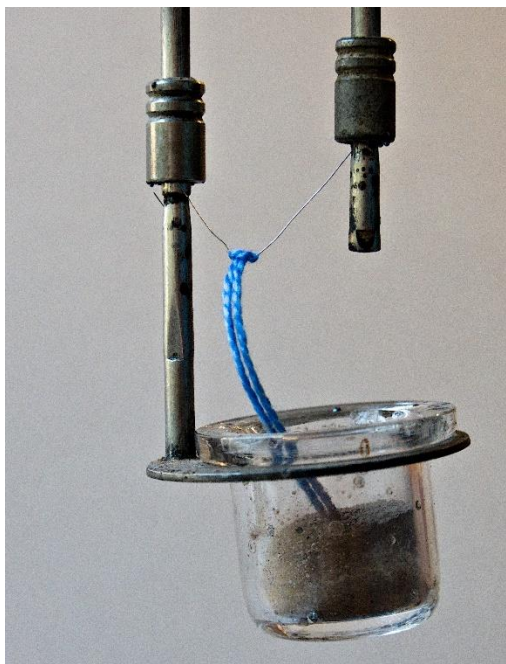
Z vysušeného uhlí a oxidačně stabilizovaného pelitu byla pro následná, kalorimetrická šetření připravena sada modelových směsí (zrnitost pod 0,2 mm) s hmotnostním zastoupením uhlí (%): 5, 8, 10, 15, 20, 25, 30, 40 a 50. Při výpočtech složení směsí byl zanedbán obsah minerálních součástí pocházejících z popelovin vzorku uhlí ($A^d = 2,0$ %).

2.2. Kalorimetrické zkoušky

Spalná tepla byla stanovena s využitím spalného adiabatického kalorimetru C 4000 firmy IKA (SRN). Vzorek byl vpraven do kovového kelímku, přičemž pro zažehnutí byla použita bavlnka navázaná na iniciační drátek. Vzorek připravený pro měření je na obr. 1.

Bomba se vzorkem byla poté naplněna kyslíkem na tlak 3 MPa a umístěna do kalorimetru. Po stabilizaci teplotních poměrů byla odečtena výchozí teplota kalorimetru (okolo 298 K) a po spálení vzorku pak byla zaznamenána ustálená konečná teplota, vždy s přesností na tisícinu kelvinu.

Kalorimetricky byly proměřeny směsi „uhlí-minerální látka“ s použitím navážek 1 g a 2 g a vzorek „čistého“ uhlí o navážce 0,5 g resp. 1 g. Pro každý vzorek byla provedena minimálně 3 opakování kalorimetrické zkoušky.



Obr. 1: Vzorek připravený ke kalorimetrické zkoušce (křemenný kelímek (namísto používaného kovového) je zde použit pro větší názornost)

Fig. 1: Sample ready for calorimetric test (glass crucible (instead of metallic to be used) is only for illustration purpose)

2.3. Vyhodnocení zkoušek

V případě adiabatického kalorimetru můžeme pro spalné teplo vzorku Q_{sp} (J) napsat:

$$Q_{sp} = C_k \cdot \Delta T_{kor} \quad (1),$$

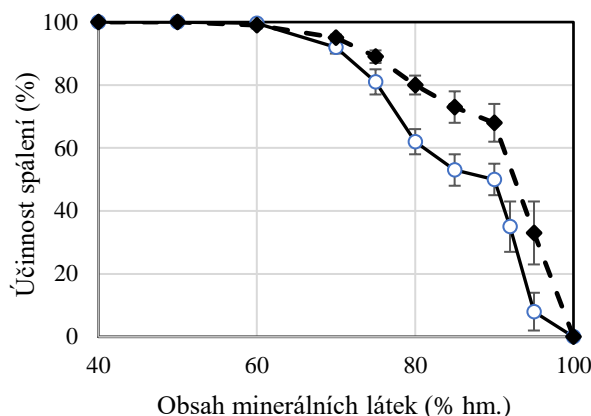
kde C_k je tepelná kapacita kalorimetru (J/K) a ΔT_{kor} je teplotní změna kalorimetru (K) korigovaná na „slepý pokus“. Slepým pokusem se rozumí výsledek měření beze vzorku, kdy změnu teploty kalorimetru vyvolává pouze spálení zapalovací bavlnky a iniciačního drátku (pro realizované experimenty byla zjištěna hodnota slepého pokusu $0,028 \pm 0,002$ K).

Z experimentálních dat byla vyhodnocována účinnost/efektivita spálení směsi, η . Ke stanovení hodnoty η byl vyčíslen poměr zjištěného teplotního rozdílu ΔT_{kor} pro danou směs vůči rozdílu ΔT_{kor} odpovídajícímu spálení příslušného množství čistého uhlí, které je v dané směsi obsaženo: $\eta = \Delta T_{kor}(\text{směs}) / \Delta T_{kor}(\text{uhlí})$. Ze vztahu (1) je přitom zřejmé, že takto zjištěná hodnota η odpovídá účinnosti vyjádřené pomocí spalných tepel:

$$\eta = Q_{sp}(\text{směs}) / Q_{sp}(\text{uhlí}).$$

3. Výsledky a diskuse

Zjištěná závislost účinnosti spálení uhelné směsi pro různé obsahy minerálních látek je demonstrována na obrázku 2. Je zřejmé, že ke snižování účinnosti spálení dochází, když obsah minerálních látek v uhlí překračuje hodnotu 50 %. Při obsahu 60 % tento pokles činí jen asi 1 %, kdežto při obsahu minerálních složek 80 % již ale účinnost poklesne o 20 resp. 40 %.



Obr. 2: Účinnost spálení uhelné směsi v závislosti na obsahu minerálních látek; o – navážka vzorku 2 g, ♦ – navážka vzorku 1 g, úsečky představují maximální chybu z (minimálně) tří opakování.

Fig. 2: Dependence of combustion efficiency of coal on mineral matter content; o – sample mass = 2 g, ♦ – sample mass 1g; bars denote maximal error of (minimally) three replications.

Je přitom evidentní, že efektivita spálení jednogramové navážky vzorku je vždy vyšší nežli navážky dvougramové; třeba při obsahu minerálních látek 90 %, kdy je pro navážku 2 g účinnost spálení asi 50 %, jednogramový vzorek shoří s účinností zhruba 70 %. Z průběhu zjištěných závislostí (obr. 2) pak stojí za pozornost strmý pokles účinnosti po překročení devadesátiprocentního obsahu minerálních podílů ve směsi. Osvětlit pravděpodobný důvod této změny trendu křivek se podařilo na základě porovnání zůstatků ze vzorků směsi po proběhnutí spalovací zkoušky. Náhorné srovnání zůstatků po spálení vzorků s různým obsahem minerálních složek je demonstrována obrázku 3.

Z posloupnosti snímků na obr. 3 vidíme, že směs s obsahem minerálních látek 92 % (= 8 % uhlí) je limitním případem, kdy se na povrchu vzorku při spalné zkoušce ještě vytvoří souvislá křusta (pevný „koláček“). Po měření se směsí s 95 procenty minerálních látek zůstatek obsahuje již jen nespečenou, práškovou konzistenci. Tato skutečnost indikuje, že směs 8 % uhlí a 92 % minerálních látek ještě umožňuje, aby se od zapálené bavlnky oheň rozšířil po celém povrchu vzorku v kelímku, zatímco u směsi 5 % uhlí a 95 % minerálních látek vyhoří již jen uhlí v bezprostředním okolí bavlnky.

Důvod změny trendu křivek účinnosti spálení při obsahu minerálních látek okolo 90 % lze tedy vysvětlit změnou mechanismu šíření ohně od zapálené bavlnky v daném vzorku. Snímky na obr. 3 rovněž dokládají, jak s rostoucím obsahem uhlí ve směsi klesá množství práškového zůstatku, a tudíž roste zastoupení podílu v pevné křustě. Z uvedeného poznatku tak usuzujeme, že po rozšíření ohně po povrchu vzorku, ke kterému (poprvé) dochází u směsi s obsahem uhlí 8 %, vede další zvyšování obsahu uhlí k pronikání ohně do větší „hloubky“ vzorku (= směrem ke dnu kelímku).



Obr. 3: Zůstatky vzorků směsí s různým obsahem minerálních látek po kalorimetrické zkoušce; procentuální hodnoty u vzorků představují obsah uhlí v dané směsi.
Fig. 3: Residua of samples with different amount of mineral matter after calorimetric tests; percentage values represent content of coal in the given sample.

Při zkouškách směsi se zastoupením 50 % obou složek pak již v kelímku zůstal pouze „spečený zbytek“ – bez práškového podílu. To evidentně vypovídá o vyhoření vzorku v celém objemu navážky. Takovéto zjištění plně koresponduje s prokázanou závislostí účinnosti spálení uhlí na obsahu minerálních látek (viz obrázek 2), kdy směs se stejným hmotnostním zastoupením obou složek shořela ještě úplně ($\eta = 100\%$), ale při vyšším obsahu minerálních látek již efektivita shoření η klesá.

4. Závěr

Z provedených šetření směsí černého uhlí s minerálními látkami vyplynulo, že při standardní kalorimetrické zkoušce k úplnému spálení/shoření uhlí dochází do obsahu minerálních látek zhruba 50 %. Nad touto úrovní již vzorek v kalorimetru nevyhoří v celém svém objemu a účinnost spálení se tak snižuje.

Literatura

1. ISO 1928, Solid Mineral Fuels - Determination of gross calorific value by the bomb calorimetric method and calculation of net calorific value, 2009.
2. R. Chavda, P. Mahanwar: Effect of inorganic and organic additives on coal combustion: A review. *International Journal of Coal Preparation and Utilization* 41 (2021) 749-766.
3. Ö. Gök, H. Yılmaz, V. Arslan, F. Turan: Effect of mineral matter doping on some coal parameters. *International Journal of Coal Preparation and Utilization*. 2019.
<https://doi.org/10.1080/19392699.2019.1585829>
4. A.R. Shirazi, O. Bortin, L. Eklund, O. Lindquist: The impact of mineral matter in coal on its combustion, and a new approach to the determination of the calorific value of coal. *Fuel*. 74 (1995) 247-251.
5. K.M. Skarzynska: Reuse of coal mining wastes in civil engineering – Part 1: Properties of minestone. *Waste Management* (1995) 15:3-42.
6. K. Gogola, T. Rogala, M. Magdziarczyk, A. Smo-liński: The mechanisms of endogenous fires occurring in extractive waste dumping facilities. *Sustainability* 12, 2856. <https://doi.org/10.3390/su12072856> (2020).
7. P. Jelínek, M. Marschalko, D. Lamich, I. Yilmaz, P. Zástěrová, M. Bednarik, S. Hevianková, M. Kyncl, M. Drusa, H. Růčková: Monitoring and analysis of burning in coal tailing dumps: a case study from the Czech Republic. *Environ Earth Sci* (2015) 73:6601–6612

Summary

Combustion effectivity of high ash coal in adiabatic calorimeter

Boleslav Taraba, Petr Gřunděl

A series of coal-mineral matter mixtures was investigated by bomb combustion calorimetry (IKA C4000, Germany) to elucidate boundary for ash content in coal at which combustion proceeds with lowered efficiency.

For the experiments, a high rank bituminous coal was mixed with particles of mine stone, both being milled to size below 0.2 mm. Before the usage, the sample of stone was heated at 900°C for 2 hours in air to stabilize mineral matter composition. Mixtures 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, and 50% of coal were used, with sample weights both of 1 g and/or 2 grams being applied. The efficiency of the combustion process at the bomb test was assessed of the measured calorific value and that of “theoretically” calculated. The “theoretical” calorific value of the mixture was determined from the actual content of the coal proving known specific calorific value (36.6 MJ/kg).

Based on the measurements, mineral matter content of about 50% was found as limiting for fully efficient combustion of coal in the bomb calorimeter. At content of 90% of mineral matter, the efficiency of combustion is about 70 % (sample weight 1 g) and/or 50 % (sample weight 2 g). Afterwards, the combustion efficiency steeply decreases to zero.