



TECHNOLOGIA CHEMICZNA
SUROWCE I NOŚNIKI ENERGII
Laboratorium

ANALIZA TECHNICZNA WĘGLA I BIOMASY

ĆWICZENIE W1

SPIS TREŚCI:

1. WSTĘP	2
2. BIOMASA	2
3. WĘGIEL BRUNATNY I KAMIENNY	3
4. CHARAKTERYSTYKA I KLASYFIKACJA WĘGLI	4
5. ANALIZA TECHNICZNA	5
5.1. Wilgoć paliw stałych	6
5.1.1. Analityczne rodzaje wilgoci.....	7
5.1.2. Metodyka oznaczania wilgoci.....	7
5.2. Substancja mineralna i popiół paliw stałych	9
5.2.1. Substancja mineralna.....	9
5.2.2. Popiół.....	10
5.2.3. Metodyka oznaczania popiołu.....	11
5.3. Części lotne	12
5.3.1. Charakterystyka części lotnych.....	12
5.3.2. Metodyka oznaczania części lotnych.....	13
6. WYKONANIE ANALIZY TECHNICZNEJ	13
6.1. Oznaczenie zawartości wilgoci metodą suszarkową.....	14
6.2. Oznaczenie zawartości popiołu metodą powolnego spielania.....	14
6.3. Oznaczenie zawartości części lotnych.....	15
7. PRZEDSTAWIENIE WYNIKÓW	15
8. LITERATURA	16
9. STRONA TYTUŁOWA SPRAWOZDANIA	16

ANALIZA TECHNICZNA WĘGLA I BIOMASY

1. WSTĘP

Paliwa są to substancje chemiczne lub ich mieszaniny, które stosunkowo łatwo ulegają spalaniu z udziałem powietrza, a produktami spalania są głównie gazy. Ich substancja organiczna zbudowana jest z pierwiastków: węgla, wodoru, tlenu ale także siarki, azotu i niewielkich ilości fosforu i chloru. Paliwa ze względu na stan skupienia, pochodzenie i wartość opałową można podzielić na: stałe, ciekłe i gazowe, naturalne i sztuczne oraz niski- i wysokokaloryczne. W zależności od rodzaju paliwa skład pierwiastkowy, wartość opałowa i zawartość części lotnych są bardzo zmienne, średnio przedstawiają się następująco:

Rodzaj paliwa	Węgiel C [%]	Wodór H [%]	Tlen O [%]	Siarka+azot S + N [%]	Wartość opałowa [MJ/kg]	Części lotne V^{daf} [%]
Biomasa	<50	6	43	0,3	14 - 19	70 - 80
Torf	56 - 62	5 - 6	32 - 38	0,5	21 - 24	62 - 70
Węgiel brunatny	58 - 78	4,5- 7,5	10 - 35	0,8 - 4	24 - 31	45 - 65
Węgiel kamienny i antracyt	75 - 96	1 - 6	1 - 18	0,8 - 2	32 - 35	1 - 45
Ropa naftowa	~89	8,4	2	0,6	~47	-
Gaz ziemny	~86	6,5	0,1	0,1	~48	-

2. BIOMASA

Biomasa stanowi ważny, odnawialny nośnik energetyczny. Od zarania dziejów człowiek wykorzystywał **biomasę** jako źródło energii, w późniejszym okresie biomasę zastąpiły paliwa kopalne. Biomasa jest materią organiczną wytwarzaną w organizmach roślinnych i zwierzęcych, bardzo zróżnicowaną, zarówno ze względu na stan skupienia, formę, jak i skład chemiczny. Jest najczęściej palna, ale nie zawsze nadaje się do bezpośredniego energetycznego wykorzystania, dlatego bywa przetwarzana do postaci tzw. biopaliw. Dużą wadą biomasy jest jej niska wartość opałowa oraz znaczne rozproszenie, co utrudnia transport, magazynowanie i przetwarzanie. Biomasa jest jedynym rodzajem odnawialnego nośnika energii, który jest konkurencyjny do paliw kopalnych, jej spalanie powoduje mniejszą emisję NO_x i SO_x , nie przyczynia się do wzrostu efektu cieplarnianego, bo bilans CO_2 w cyklu energetycznego przetwarzania biomasy jest zerowy.

W procesie fotosyntezy ($6CO_2 + 6H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6 + 6O_2^{\uparrow}$) rośliny wiążą tlen samo CO_2 ,

ile uwalniane jest podczas jej spalania ($C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \rightarrow 6CO_2 + 6H_2O + \text{energia}$). Rocznie rośliny przetwarzają ok. 175 mld Mg węgla zawartego w postaci dwutlenku węgla. Proces utleniającego rozpadu (spalania) biomasy jest źródłem odnawialnej energii. Do energetycznie użytecznej biomasy zalicza się:

- odpady z przetwarzania i produkcji roślin (np. trawa, słoma zbóż, kolby kukurydzy, wytloki i skorupy owoców, liście, odpady z przemysłu drzewnego itd.),
- rośliny szybko rosnące, uprawiane do celów energetycznych (np. wierzba energetyczna, wiklina, olcha, topola, malwa pensylwańska, miskantusy itd.),
- odchody z produkcji zwierzęcej i niektóre odpady komunalne (np. gnojownice, ścieki, odpady przetwórstwa spożywczego itd.).

Ocenia się, że ok. 65% użytecznej energetycznie biomasy pochodzi z lasów a 33% z upraw. Światowa roczna produkcja biomasy wynosi ok. 2,2 mld Mg, i mogłaby w znacznym stopniu pokryć zapotrzebowanie świata na energię. Zakłada się, że w UE udział biomasy w produkcji energii do 2020 roku wzrośnie do 20 %. W Polsce największe możliwości w wytwarzaniu energii na bazie biomasy, mogą odegrać takie nośniki jak: drewno, słoma, rośliny oleiste i przeznaczone na fermentacje alkoholową, obornik, gnojownica, odpady organiczne i zwiększające się uprawy roślin energetycznych. Roczny zasób energii uzyskanej z biomasy może obecnie zaspokoić ok. kilkunastoprocentowe zapotrzebowanie kraju na energię.

3. WĘGIEL BRUNATNY I KAMIENNY

Paliwa naturalne, nazywane także paliwami kopalnymi, to paliwa wydobywane z ziemi. Praźródłem paliw kopalnych była energia słoneczna, która wynikiem złożonych przemian z udziałem chlorofilu, została zmagazynowana w postaci energii chemicznej, skupionej w substancji organicznej paliw. W procesie spalania energia ta uwalnia się w postaci ciepła. Do naturalnych paliw stałych są zaliczane palne skały pochodzenia roślinnego, występujące w przyrodzie w postaci złóż torfu, węgla brunatnych, węgla kamiennych i antracytów. Powstawanie złóż węglowych zależało od wielu czynników, z których najważniejsze to: rodzaj materiału roślinnego, czas, temperatura, ciśnienie, wilgotność oraz rodzaj mikroorganizmów. Umownie proces uwęglenia materiału roślinnego dzieli się na dwa etapy:

- **biochemiczny** - rozkład substancji roślinnej przez mikroorganizmy, głównie bakterie oraz grzyby. W procesie tym rozkładowi (butwieniu i gniciu w zależności od dostępu tlenu), ulegały kolejno: węglowodany, celuloza, lignina, kora, żywice i woski, następowało usunięcie składników lotnych oraz wzbogacenie materii w pierwiastek C,
- **geochemiczny** - po zalaniu torfowiska wodą, a następnie po pokryciu go warstwą osadów (najczęściej łupków), procesy biochemiczne ulegały zatrzymaniu. Wzrastająca w złożu sedymentacja, ciśnienie i temperatura powodowały geochemiczny proces przekształcania

się torfu w węgiel kamienny, poprzez stadium węgla brunatnego. Przemiany w procesie uwęglania, zachodzące pod wpływem ciśnienia i temperatury nazywamy metamorfizmem.

*Największe zasoby węgla brunatnych na świecie znajdują się w Ameryce Północnej, Europie, Australii i Azji. Największym producentem węgla brunatnego są Niemcy, zaś krajami liczącymi się w produkcji węgla brunatnego są: USA, Australia, Chiny i Turcja a w Europie: Rosja, Grecja, Polska i Czechy. Światowe wydobycie węgla brunatnego wynosiło w 2003 r. ok. 954 mln Mg. W Polsce, gdzie geologiczne zasoby szacuje się na ok. 50 mld Mg, wydobycie węgla brunatnego odbywa się w 4-ch kopalniach odkrywkowych: Adamów, Bełchatów, Konin i Turów,. Wydobycie węgla ma tendencję spadkową i w 2010 r. wynosiło ok. **60 mln Mg** (np. 1989 r. wynosiło ok.72 mln Mg). Największe **złoża węgla kamiennych** na świecie znajdują się w Chinach, USA, a także w Indiach, RPA oraz w Australii i Ukrainie. Światowe wydobycie węgla kamiennego w 2005 r. wynosiło 4,97 mld Mg, z czego najwięcej wydobyły Chiny, USA, Indie, Australia, RPA, Indonezja a w Europie, Rosja, Polska i Ukraina. Według danych z 2008 r. wydobycie węgla kamiennego w Polsce spada i w 2008 roku wynosiło ok.**84 mln Mg**. Światowe wydobycie węgla wzrosło o prawie 40%, przy czym trend wzrostowy nastąpił od 2001 roku. Natomiast w Europie wydobycie węgla zmniejszyło się o ok. 18% (w Polsce o ok. 30%).*

4. CHARAKTERYSTYKA I KLASYFIKACJA WĘGLI

Wszystkie naturalne paliwa stałe to skomplikowane mieszaniny właściwej organicznej substancji węglowej i substancji mineralnych oraz wilgoci. Zawierają w różnych proporcjach, trzy główne składniki analityczne: **substancję organiczną, wilgoć i substancję mineralną**. Udziały **składników analitycznych w węglach brunatnych** mieszczą się w granicach:

- wilgoć: 10-70% (średnio dla polskich węgla 50%),
- substancja mineralna: 1-25% (średnio dla polskich węgla 10%),
- substancja organiczna: 25-89% (średnio dla polskich węgla 40%).

Natomiast udziały **składników analitycznych w węglach kamiennych** wynoszą:

- wilgoć: 1 - 18%,
- substancja mineralna: 2 - 30%,
- substancja organiczna: 50 - 98%.

Substancja organiczna ma największą wartość użytkową, jako źródło energii i surowca do przeróbki chemicznej. Wilgoć (czyli woda zawarta w paliwie) i substancja mineralna lub produkt jej rozkładu termicznego w procesie spalania, czyli popiół, stanowią balast mało użyteczny do przemysłowego wykorzystania paliw stałych.

W substancji organicznej **węgla brunatnych** wyróżniamy następujące składniki grupowe: kwasy huminowe 13-85%, huminy 7-81%, bituminy 3-37% (80%), ligninę 0-1% (70%), celulozę 0-1% (40%) oraz resztkowe substancje roślinne 2-8%, fuzyt 2-80%. W substancji organicznej **węgla kamiennych** obecne są jedynie dwa składniki grupowe: huminy 97-100% i bituminy 0-3%. W zależności od stopnia przemiany pramaterii węglowej, wieku, miejsca wydobycia i głębokości, pokłady węgla posiadają różnorodne właściwości i odmienny skład

chemiczny. Ich budowa jest bardzo złożona i trudno je sklasyfikować. Podstawowym celem klasyfikacji węgla jest określenie ich przydatności technologicznej, a obowiązujące aktualnie normy klasyfikacyjne, mają szerszy zasięg dla węgla kamiennych niż dla brunatnych.

Klasyfikacja węgla brunatnych nie jest tak usystematyzowana jak klasyfikacja węgla kamiennych. Według zastosowań technologicznych, węgiel brunatny dzielimy na: **energetyczny, brykietowy, wylewny i ekstrakcyjny**. Rozróżniamy następujące odmiany węgla brunatnego:

I. Węgle brunatne **ksylitowe**: włókniste, kruche, żżelifikowane.

II. Węgle brunatne **miękkie**: ziemiste, łupkowate.

III. Węgle brunatne **twarde**: matowe, błyszczące.

Zróżnicowanie odmian petrograficznych węgla brunatnego związane jest bezpośrednio z zawartością w nich składników grupowych: węgle ziemiste zawierają do ok. 80% kwasów huminowych, węgle ksylitowe są bogate w celulozę i ligninę, a węgle twarde zawierają głównie huminy.

W Polsce **klasyfikacja węgla kamiennych** opiera się na następujących parametrach: zawartości części lotnych, zdolności spiekania, dylatacji, wskaźniku wolnego wydymania i ciepła spalania.

Wyróżnia się 11 typów węgla:

- | | |
|--------------------------------------|------------------------------|
| 1. płomienny: 31.1 i 31.2, | 7. semikoksowy: 37.1 i 37.2, |
| 2. gazowo- płomienny: 32.1 i 32.2, | 8. chudy: 38, |
| 3. gazowy: 33, | 9. antracytowy: 41, |
| 4. gazowo-koksowy: 34.1 i 34.2, | 10. antracyt: 42, |
| 5. ortokoksowy: 35.1, 35.2A i 35.2B, | 11. metaantracyt: 43. |
| 6. metakoksowy: 36, | |

Według tej klasyfikacji: **węgle energetyczne** obejmują typy od 31 do 33. Są to węgle: płomienny, gazowo-płomienny i gazowy. **Węgle do produkcji koksu** to węgle typu 33 - 37 (węgiel gazowy, gazowo-koksowy, ortokoksowy, metakoksowy i semikoksowy).

5. ANALIZA TECHNICZNA

Badania budowy i właściwości oraz ocena przydatności użytkowej, różnych rodzajów paliw stałych oraz biomasy, należy do zadań analizy paliw. Podstawowe jej działy to: analiza techniczna, analiza elementarna (pierwiastkowa) oraz badania właściwości koksowniczych. Do analizy technicznej zalicza się oznaczenie: **wilgoci, popiołu, części lotnych oraz ciepła spalania i wartość opałowej**. Na podstawie wyników tych oznaczeń, uzyskuje się podstawowe informacje o budowie i właściwościach użytkowych danego materiału (paliwa).

Sumaryczna zawartość wilgoci i popiołu jest miarą ilości balastu w próbce paliwa. Na podstawie zawartości części lotnych określa się stopień uwęglenia, od którego zależy wartość użytkowa substancji organicznej. Oznaczenie ciepła spalania i wartości opałowej, stanowi podstawę oceny jakości paliwa jako surowca energetycznego - przeważająca część wydobywanych obecnie paliw stałych, jest przeznaczana bezpośrednio na cele energetyczne. Ciepło spalania paliw silnie zależy od ich rodzaju oraz zawartości wilgoci. Ciepło spalania czystego pierwiastka C wynosi **33,2 MJ/kg**. Dla węgla kamiennych zmienia się w granicach **16,7 do 29,3 MJ/kg**, dla węgla brunatnych **5,9 - 23,0 MJ/kg** a dla biomasy **8 - 17 MJ/kg**. Paliwa stałe charakteryzują się bardzo dużą niejednorodnością, dlatego dla poprawności i dokładności wykonywanych analiz, podstawowe znaczenie ma właściwe pobranie, pomniejszenie oraz przygotowanie prób.

5.1. Wilgoć paliw stałych

Naturalne paliwa stałe oraz biomasa, charakteryzują się rozwiniętym układem porowatym i koloidalnym, przez co mogą sorbować mniejsze lub większe ilości wody. Zawartość w nich wilgoci kształtuje się następująco:

biomasa	3-58%,
torf	70-90%,
węgiel brunatny	15-70%,
węgiel kamienny	1-18%,
antracyt	ok. 1%.

Paliwa stałe w zetknięciu się z atmosferą o określonej wilgotności i temperaturze, mogą tracić część wilgoci własnej, albo też pobrać część wody z atmosfery, zależnie od własnego stanu nasycenia wilgocią. Z biegiem czasu, w ustalonych warunkach wilgotności i temperatury atmosfery, ustala się w paliwie równowaga adsorpcyjno-desorpcyjna, czyli oddawania i pochłaniania wody - paliwo uzyskuje wilgoć higroskopijną odpowiadającą tzw. punktowi higroskopijnemu. Paliwo jest wtedy w tzw. stanie powietrzno-suchym, charakteryzującym się **niezmiennością masy próbki w czasie**. W praktyce doprowadzenie paliwa do takiego stanu, możliwe jest tylko w przypadku węgla kamiennych i antracytów, które charakteryzują się minimalnymi wahaniami zawartości wilgoci, w zakresie występującej wilgotności względnej atmosfery (w Polsce $\phi=60-70\%$). Biomasa, węgiel brunatny i torf wykazują znaczne wahania wilgoci podczas zmiany wilgotności atmosfery, dlatego dla nich można tylko mówić o zawartości wilgoci zbliżonej do stanu powietrzno suchego.

5.1.1. Analityczne rodzaje wilgoci

W analizie paliw wyróżnia się kilka rodzajów wilgoci:

- **Wilgoć przemijająca W_{ex}** - część wody zawartej w paliwie, którą traci podczas suszenia na powietrzu, w temperaturze otoczenia (ok. 298 K), osiągając stan przybliżonej równowagi z wilgotnością powietrza.
- **Wilgoć paliwa powietrzno-suchego W_h** (zbliżona do wilgoci higroskopijnej) - woda pozostała w paliwie, po osiągnięciu stanu przybliżonej równowagi sorpcyjnej z wilgotnością powietrza w temperaturze otoczenia (ok. 298 K), tj. po usunięciu wilgoci przemijającej.
- **Wilgoć całkowita W_t** - **łączna zawartość** wilgoci przemijającej i wilgoci paliwa powietrzno-suchego, obliczona w procentach w stosunku do masy paliwa roboczego:

$$W_t = W_{ex} + \frac{100 - W_{ex}}{100} \times W_h \quad [\%] \quad (1)$$

gdzie współczynnik $(100 - W_{ex})/100$ - uwzględnia ubytek masy próbki roboczej powstały po usunięciu W_{ex} .

- **Wilgoć analityczna W^a** - wilgoć **zawarta w próbce analitycznej** paliwa przeznaczonego do analizy (ziarno < 0,2 mm, dla węgla kamiennych na ogół $W^a = W_h$).

W analizie węgla brunatnego i torfu i biomasy ze względu na znaczny wpływ wilgotności względnej atmosfery, wyróżnia się jedynie wilgoć całkowitą W_t , czyli wilgoć zawartą w próbce dostarczonej do badań (w tzw. stanie roboczym) oraz wilgoć w próbce analitycznej W^a , która jest tylko zbliżona do stanu przybliżonej równowagi sorpcyjnej z wilgotnością powietrza (w temperaturze otoczenia) i którą zwykle oznacza się bezpośrednio przed użyciem próbki do innych badań analitycznych.

5.1.2. Metodyka oznaczania wilgoci

Wilgoć przemijającą W_{ex} oznacza się przez suszenie próbki o masie 1 kg rozdrobnionej do ziaren poniżej 10 mm, na płaskiej tacy, w pomieszczeniu przeciętnie suchym, w temperaturze około 298 K (25°C). Suszenie prowadzi się do stałej masy, niezmieniającej się w granicach 0,1-0,3% w dwugodzinnych odstępach suszenia. Łączny czas suszenia mieści się zwykle w granicach 24-28 godzin. W celu przyspieszenia suszenia próbkę można umieścić w suszarce o temperaturze 313-333 K (40-60°C), a następnie kondycjonować ją na powietrzu. Wynik oznaczania W_{ex} oblicza się z utraty masy próbki, wyrażonej

w procentach, w stosunku do odważki paliwa niesuszonego (pierwotnego, roboczego).

Wilgoć analityczną W^a oznacza się metodą suszarkową, przez suszenie próbki paliwa powietrzno suchego w atmosferze powietrza, w temperaturze 378-383 K (105-110°C), w suszarce elektrycznej z termostatyczną regulacją temperatury. Do oznaczania stosuje się paliwo rozdrobnione do ziaren poniżej 0,2 mm (próba analityczna) w ilości ok. 1 g. Suszenie prowadzi się przez 60 minut dla węgla kamiennego i 90 minut dla węgla brunatnego i biomasy, po czym naczynie szklane z paliwem zamyka się pokrywką, wyjmuje z suszarki i umieszcza w ekcykatorze, a następnie po ochłodzeniu waży na wadze analitycznej. Suszenie ponawia się w odstępach 15 minutowych tak długo, jak długo masa nie ustali się z dokładnością $\pm 0,0010$ g. Zawartość wilgoci w próbce oblicza się ze wzoru:

$$W^a = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_3} \times 100 \quad [\%] \quad (2)$$

gdzie: m_1 - masa naczynka z odważką paliwa przed suszeniem, g,

m_2 - masa naczynka z odważką paliwa po suszeniu, g,

m_3 - masa naczynka pustego, g.

Metoda suszenia w atmosferze powietrza nie może być stosowana do łatwo utleniających się paliw stałych, ponieważ efekt zmiany masy spowodowany utlenianiem wpływa na wynik oznaczania wilgoci. Dla tych paliw można stosować suszenie w atmosferze gazu obojętnego (np. azotu lub argonu) lub też metodę destylacyjną.

Metoda destylacyjna polega na oddestylowaniu z toluenem lub ksylenem wody zawartej w odważce paliwa i pomiarze jej objętości po skropleniu (w warunkach oznaczenia woda ilościowo oddestylowuje - temperatura wrzenia toluenu wynosi 110°C a ksyleny 135-140°C, natomiast sama substancja organiczna węgla nie zostaje naruszona). Aparat do oznaczania wilgoci metodą destylacyjną, składa się z kulistej kolby o pojemności 500 cm³, chłodnicy zwrotnej Liebiga i odbieralnika mierniczego. Próbkę paliwa (50 g) wsypuje się do kolby destylacyjnej, po czym wlewa się 200 cm³ ksyleny lub toluenu. Po zestawieniu aparatury kolbę ogrzewa się łagodnie i równomiernie, tak aby ciecz zawrzała w ciągu około 15 min. Destylację uważa się za zakończoną, gdy objętość wody w odbieralniku mierniczym nie zwiększa się, a ksylen lub toluen przelewający się do kolby jest klarowny. Objętość wydzielonej wody w odbieralniku, odczytuje się po ochłodzeniu do temperatury pokojowej. Zawartość wilgoci oblicza się ze wzoru:

$$W = \frac{V}{m} \times 100 \quad [\%] \quad (3)$$

gdzie: V - objętość oddestylowanej wody w cm^3 ,

m - masa próbki paliwa stałego w g.

Wilgoć całkowita W_t paliw stałych może być obliczona na podstawie oznaczeń wilgoci przemijającej W_{ex} i wilgoci w stanie powietrzno suchym W_h (lub W^a). Zamiast tej dwustopniowej metody, można wilgoć całkowitą oznaczać metodą jednostopniową, dokonując pomiaru wprost w próbce roboczej metodą suszarkową (węgiel kamienny) lub destylacyjną (biomasa, węgiel brunatny). W metodzie jednostopniowej do oznaczeń stosuje się najczęściej 50 gramowe odważki paliwa stałego o uziarnieniu poniżej 3 mm.

W przemyśle do oznaczeń wilgoci całkowitej paliw stałych, stosuje się niekiedy szybkie metody fizyczne. Wykorzystuje się zależność między zawartością wilgoci a przenikalnością dielektryczną, pochłanianiem energii promieniowania mikrofalowego, rezystywnością czy też energią pochłaniania neutronów paliwa.

Paliwo pozbawione wilgoci nazywa się suchym, a jego składniki oznacza się indeksem „d”. Wilgoć jest wadą paliwa, ponieważ podraża jego transport, utrudnia podczas spalania zapłon, przyczynia się do rośnięcia spalin oraz obniża wartość opałow.

5.2. Substancja mineralna i popiół paliw stałych

Substancja mineralna paliw jest niejednorodną mieszaniną chemicznych związków nieorganicznych, natomiast popiół to pozostałość tej substancji po spalaniu paliwa. Ilość i rodzaj substancji mineralnej w paliwie zależy od rodzaju paliwa, kopalni czy pokładu i zmienia się w szerokim przedziale od kilku dziesiątych do kilku dziesiąciu procent, w przeliczeniu na węgiel suchy. Wszystkie paliwa stałe, zawierają substancję mineralną pochodzącą z pierwotnego materiału roślinnego jak i z materiału skalnego oraz z gruntów, które zostały domieszane podczas genezy tych paliw (składniki syngenetyczne) lub też naniesione w okresie późniejszym (składniki epigenetyczne). Składniki te po całkowitym spalaniu paliwa dają produkt w postaci popiołu. Z uwagi na chemiczne przemiany substancji mineralnej podczas spalania, popiół pod względem ilościowym i jakościowym różni się od substancji mineralnej.

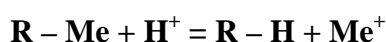
5.2.1. Substancja mineralna

Rozróżnia się substancję mineralną:

- **zewnętrzną** - zawarta w paliwach stałych w postaci mniej lub więcej jednorodnych, mieszanin fizycznych z substancją organiczną (przerosty, wtręty). W skład substancji mineralnej zewnętrznej wchodzi mieszaniny różnych minerałów z grupy krzemianów, glinokrzemianów, węglanów, siarczków, siarczanów i chlorków. Substancję mineralną

zewnątrzną można usunąć w znacznym stopniu w procesach przeróbki mechanicznej (płukanie, wzbogacanie grawitacyjne, flotacja i inne), pozbawiając paliwa stałe balastu nieorganicznego, zmniejszającego ich wartość handlową i technologiczną.

- **wewnętrzną** - której nie można oddzielić paliwa metodami mechanicznymi, są to chemicznie związane metale z kwasami huminowymi, woskowymi i żywicznymi w postaci soli (związki metaloorganiczne) wbudowanych w substancję organiczną paliwa. Szczególnie bogate w tego typu związki są węgle brunatne ziemiste. Składniki mineralne zawarte w paliwie w postaci soli kwasów organicznych, można usunąć za pomocą rozcieńczonych kwasów albo zastąpić je innymi, dzięki zdolności wymiany jonów:



W skład substancji mineralnej zewnętrznej i zewnętrznej wchodzi związków następujących pierwiastków, wymienione według malejącej zawartości: Si, Ca, Al, Fe, S, Mg, Na, K, Mn, Ti, Cl, P, As i U. W bardzo małych lub śladowych ilościach występują takie związki pierwiastków jak: Zn, Mo, Cu, V, Be, Ba, Ge, Sc, Zr, Hf, Sr, Rb, Cs, B, In, Ni, Se, Te, Pb, Rh, Ag, Au i Co. Nie stwierdza się występowania związków takich pierwiastków jak: Li, Nb, Cd, Sn, La, Ce, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Hg i Tl w ilościach większych niż 10⁻⁶ % wag. Udziały poszczególnych pierwiastków w substancji mineralnej są bardzo zmienne, zarówno dla określonych rodzajów paliw, złóż jak i pokładów węgla. Ilościowe oznaczenie pierwotnej substancji mineralnej jest bardzo trudne.

5.2.2. Popiół

Skład i charakter chemiczny popiołu różni się znacznie od pierwotnej substancji mineralnej, która ulega w warunkach temperaturowych spalania (utleniania) znacznym przemianom, jak np.:

- węglany rozkładają się z wydzieleniem dwutlenku węgla: $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$
- krzemiany i glinokrzemiany tracą wodę krystalizacyjną,
- piryt i markazyt utleniają się do Fe_2O_3 i SO_2 : $4\text{FeS}_2 + 11\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{SO}_2$,
- węglan wapnia po rozłożeniu się do tlenku wapnia może wiązać SO_2 powstały z utleniania pirytów i siarki organicznej paliwa, do siarczanu(IV) wapnia: $\text{CaO} + \text{SO}_2 \rightarrow \text{CaSO}_3$, który utlenia się dalej do siarczanu(VI) wapnia: $2\text{CaSO}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CaSO}_4$,
- chlorki metali alkalicznych sublimują (ulatniają się, np. NaCl),
- utlenianie związków metaloorganicznych.

Reakcje te zachodzą w temperaturach do około 1070 K (800°C), dlatego w celu uzyskania ustabilizowanej masy popiołu, przyjmuje się temperaturę spopielenia równą 1088 ± 10 K (**815°C ± 10°C**) i dostatecznie długi czas wyżarzania. Ilość popiołu jest zwykle mniejsza niż zawartość pierwotnej substancji mineralnej. Większość pierwiastków zawartych w popiele występuje w postaci tlenków. Przeciętny skład popiołu biomasy, węgla brunatnego

i kamiennego ilustruje poniższa tablica:

Składniki popiołu	Biomasa [%]	Węgiel brunatny [%]	Węgiel kamienny [%]
SiO ₂	1 - 20	2 - 70	4 - 78
Al ₂ O ₃	2 - 12	1 - 40	7 - 40
CaO	20 - 50	0,5 - 50	0,5 - 10
Fe ₂ O ₃	0,6 - 4,5	0,5 - 33	5 - 32
MgO	5 - 20	0,5 - 11	2 - 7
K ₂ O + Na ₂ O	15 - 45	0,1 - 25	3 - 6
SO ₃	2 - 17	1 - 40	1 - 22

5.2.3. Metodyka oznaczania popiołu

Oznaczanie zawartości popiołu polega na całkowitym spaleniu i wyżarzeniu w piecu muflowym, ogrzonym do temperatury 1088 ± 10 K ($815 \pm 10^\circ\text{C}$), próbki analitycznej paliwa o masie $1 \text{ g} \pm 0,1$ rozdrobnionego do ziaren poniżej 0,2 mm. Rozróżnia się trzy metody oznaczania popiołu w paliwach stałych:

- **powolnego spopielenia**, stosowaną do wszystkich paliw stałych, a szczególnie do paliw nisko uwęglonych, jak biomasa, torf, węgiel brunatny i młody genetycznie węgiel kamienny,
- **szybkiego spopielenia** stosowaną do węgla kamiennego i karbonizatów,
- **bardzo szybkiego spopielenia**, używaną do węgla kamiennego i karbonizatów.

W metodzie powolnego spopielenia, odważone naczynko z próbką, wstawia się do zimnego elektrycznego pieca mufłowego i ogrzewa się go tak, aby po 30 minutach osiągnąć temperaturę 773 K (500°C), a po następnych 30-50 minutach 1088 ± 10 K ($815 \pm 10^\circ\text{C}$). W tej temperaturze pozostawia się próbkę przez **90 minut**. Następnie naczynko wyjmuje się z pieca, oziębia do temperatury otoczenia (eksykator) i waży na wadze analitycznej. Ilość popiołu w próbce analitycznej A^a oblicza się w procentach:

$$A^a = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \times 100 \quad [\%] \quad (4)$$

gdzie: m_1 - masa pustego naczynka w g,

m_2 - masa naczynka z próbką paliwa stałego w g,

m_3 - masa naczynka z pozostałością po spopieleniu próbki paliwa stałego w g.

W metodzie szybkiego spopielenia naczynko z próbką paliwa stałego umieszcza się na brzegu nagrzanego pieca i przez 10 minut przesuwa powoli i stopniowo do strefy właściwego żarzenia, w której pozostawia się próbkę przez **35 minut**. W metodzie bardzo szybkiego

spopielenia - próbkę wprowadza się stopniowo do nagrzanego pieca muflowego (tak, jak w metodzie szybkiego spopielenia), a następnie po zamknięciu drzwiczek pieca, wprowadza się do niego tlen. Spopielenie w tych warunkach trwa **10 minut**.

5.3. Części lotne

Części lotne są **procentowym ubytkiem masy próbki** analitycznej paliwa stałego, powstałym podczas ściśle określonego ogrzewania próbki bez dostępu powietrza (odgazowania), w naczynku o znormalizowanym kształcie, w piecu elektrycznym o temperaturze 1123 K (**850°C**), **pomniejszonym** o procentową zawartość wilgoci:

$$V^a = \frac{\Delta m}{m} \times 100 - W^a, \quad [\%] \quad (5)$$

gdzie: V^a - ilość części lotnych próbki analitycznej, %,

Δm - ubytek masy próbki podczas odgazowania, g,

m - masa próbki analitycznej paliwa, g,

W^a - zawartość wilgoci w próbce analitycznej, %.

Oznaczenie części lotnych należy do typowo umownych oznaczeń analitycznych. Na wartość oznaczenia wpływa uziarnienie i masa próbki analitycznej, kształt naczynka i sposób ogrzewania do zadanej temperatury.

5.3.1. Charakterystyka części lotnych

Części lotne należą do bardzo charakterystycznych cech paliw stałych. Złożone są one z produktów gazowych i par smołowych, tworzących się wskutek termicznego rozkładu paliwa stałego bez dostępu powietrza. Ilość części lotnych maleje ze wzrostem stopnia uwęglenia paliwa stałego. Ma to związek ze zmianami w budowie organicznej substancji węglowej w procesie uwęglenia, zmniejszeniem zawartości heteroatomów oraz zwiększającym się udziałem odpornego termicznie, aromatycznego rdzenia jednostek strukturalnych, kosztem części peryferyjnej. Zawartość części lotnych przeliczona na **suchą i bezpopiołową substancję** V^{daf} wg wzoru:

$$V^{daf} = V^a \times \frac{100}{100 - (W^a + A^a)} \quad [\%] \quad (6)$$

gdzie: W^a – zawartość wilgoci w próbce analitycznej, %,

A^a - ilość popiołu w próbce analitycznej, %,

może więc być przybliżonym wskaźnikiem stopnia uwęglenia naturalnego paliwa stałego.

Ilość części lotnych V^{daf} w paliwach stałych mieści się w następujących granicach:

- węgle brunatne 45-65%,
- węgle kamienne 14-45%,
- antracyty 1-10%,
- półkoks 4-15%,
- koks 1-5%.

Ilość części lotnych ma istotne znaczenie do oceny przydatności energetycznej paliwa. Paliwa o dużej ilości części lotnych dają podczas spalania długi płomień oraz wymagają doprowadzenia dodatkowych ilości powietrza w celu zupełnego bezdymnego spalania. Wygląd koksiku pozostałego w tygielku po oznaczeniu części lotnych jest charakterystyczny dla poszczególnych naturalnych paliw stałych, a w przypadku węgla kamiennego umożliwia przybliżoną ocenę przydatności do celów koksowniczych. Węgle brunatne, nisko- i wysoko uwęglone węgle kamienne oraz antracyt dają koksik proszkowy, niespieczony. Węgle kamienne środkowej skali uwęglenia, dają koksik spieczony i w niektórych przypadkach mniej lub bardziej wydęty.

5.3.2. Metodyka oznaczania części lotnych

Części lotne – V^{daf} – są to lotne produkty rozkładu paliwa stałego podczas jego ogrzewania bez dostępu powietrza, w warunkach ustalonych normą PN-81/G-04516. Zasada metody oznaczania części lotnych polega na prażeniu w elektrycznym piecu odważki $1 \pm 0,1$ g próbki analitycznej paliwa stałego, w zamkniętym tyglu porcelanowym o znormalizowanych wymiarach, bez dostępu powietrza, w temperaturze 850 ± 15 °C przez 7 minut, a następnie obliczeniu zawartości części lotnych, jako różnicy między całkowitym ubytkiem masy, a ubytkiem spowodowanym utratą wilgoci.

6. WYKONANIE ANALIZY TECHNICZNEJ

Aparatura i sprzęt laboratoryjny:

1. Suszarka elektryczna zapewniająca utrzymanie temperatury 378-383 K (**105-110 ± 5°C**).
2. Elektryczny piec muflowy z termoregulatorem umożliwiającym utrzymanie temperatury 1088 ± 10 K (**815 ± 10°C**).
3. Elektryczny piec muflowy z termoregulatorem o takiej pojemności cieplnej, aby ogrzany do temperatury 1123 ± 10 K (**850 ± 10°C**), po włożeniu do niego chłodnych tygli, zapewnił ponowne osiągnięcie temperatury 1123 K (850°C) w ciągu 3-4 min.
4. Waga analityczna umożliwiająca ważenie z dokładnością do 0,0002 g.
5. Dwa naczynka wagowe szklane o średnicy około 50 mm z doszlifowanymi pokrywkami, (w ekzykatorze), dwa naczynka porcelanowe prostokątne (o znormalizowanych wymiarach) wyprażone do stałej masy (w ekzykatorze), dwa walcowe tygielki porcelanowe z pokrywkami

o znormalizowanych wymiarach wyprażone do stałej masy (w ekcykatorze).

6. Podstawka do tygli wykonana z materiału ogniotrwałego.

7. Szczypce laboratoryjne.

8. Płytką ceramiczną.

6.1. Oznaczenie zawartości wilgoci analitycznej metodą suszarkową wg PN-80/G-04511

Puste dwa ponumerowane szklane naczynka wagowe zważyć wraz z pokrywkami na wadze analitycznej. Do każdego naczynka wsypać $1 \text{ g} \pm 0,1$ paliwa (przed ważeniem próbkę dokładnie wymieszać), rozproszyc go równą warstwą na dnie naczynka, przykryć naczynko pokrywką i zważyć. Włożyć naczynka do suszarki ogrzanej do 378-383 K (**105-110°C**). Podczas suszenia pokrywka naczynka powinna być uchylona lub położona obok. Suszenie powinno trwać co najmniej **60** min dla węgla kamiennego, **90** minut dla biomasy i węgla brunatnego i **120** minut dla antracytów. Po upływie tego czasu naczynko przykryć pokrywką, wyjąć z suszarki i włożyć do ekcykatora. Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej zważyć naczynko, uchylając uprzednio na chwilę pokrywkę. Następnie wykonać suszenie kontrolne (30 min) i w razie potrzeby powtarzać je tak długo, aż różnica między dwoma ostatnimi ważeniami będzie nie większa niż 0,001 g. Wszystkie ważenia wykonywać z dokładnością do 0,0002 g. Zawartość wilgoci w próbce analitycznej paliwa W^a obliczyć w [%] ze wzoru 2.

Dopuszczalna różnica między wynikami oznaczeń wynosi: dla zawartości wilgoci do 10% - 0,2% wyniku bezwzględnego, gdy zawartość wilgoci jest powyżej 10% - wówczas 2% wyniku większego. Jeżeli różnica między wynikami oznaczeń jest większa, należy wykonać trzecie oznaczenie.

6.2. Oznaczenie popiołu metodą powolnego spielania wg PN-80/G-04512

Dwa prostokątne, puste i ponumerowane naczynka porcelanowe, zważyć na wadze analitycznej. Do każdego naczynka wsypać $1 \text{ g} \pm 0,1$ paliwa (przed ważeniem próbkę dokładnie wymieszać) i rozproszyc po całej powierzchni dna naczynka, zważyć. Naczynka z paliwem umieścić w nieogrzanym piecu, w strefie właściwego żarzenia. Termoregulator pieca ustawić na temperaturę $1088 \pm 10 \text{ K}$ (**815 ± 10°C**) i włączyć ogrzewanie pieca. Po osiągnięciu temperatury $1088 \pm 10 \text{ K}$ (**815 ± 10°C**) pozostawić naczynka na czas **90 minut**. Po tym czasie naczynka wyjąć z pieca, pozostawić przez 5 minut na powietrzu, wstawić do ekcykatora i po ochłodzeniu do temperatury pokojowej zważyć. Następnie przeprowadzić przez 15 minut prażenie kontrolne i w razie potrzeby powtarzać je tak długo, aż różnica mas po dwóch kolejnych ważeniach będzie mniejsza niż 0,001 g. Wszystkie ważenia wykonywać z dokładnością do 0,0002 g. Popiół A^a w próbce analitycznej węgla obliczyć w procentach wg

wzoru (4). Zwrócić uwagę na barwę popiołu i zanotować obserwacje.

Dopuszczalna różnica między wynikami oznaczeń dla ilości popiołu do 10% wynosi 0,2% wyników bezwzględnych, a gdy ilość popiołu jest ponad 10% - 0,5% wyniku większego. Jeżeli różnica między wynikami oznaczeń jest większa, należy wykonać trzecie oznaczenie.

6.3. Oznaczenie zawartości części lotnych wg PN-81/G-04516

Puste dwa ponumerowane tygle porcelanowe z pokrywkami zważyć na wadze analitycznej. Do każdego tygla wsypać $1 \text{ g} \pm 0,1$ badanego paliwa (przed ważeniem próbkę dokładnie wymieszać). Napełnione tygle zważyć z pokrywkami, po czym powierzchnię węgla w tyglu wyrównać, postukując lekko dnem tygla o twardą powierzchnię. Tygle przykryć pokrywkami, umieścić w podstawce do tygli a następnie podstawkę z tyglami wstawić szybko do pieca ogrzanego do temperatury 1123 K (**850°C**), w strefę jednostajnego żarzenia po czym natychmiast zamknąć piec i włączyć stoper. Po włożeniu podstawki z tyglami piec powinien osiągnąć temperaturę $1123 \pm 10 \text{ K}$ ($850 \pm 10^\circ\text{C}$) w ciągu **3-4 minut** i utrzymywać ją do końca prażenia. Jeżeli piec nie osiągnie wymaganej temperatury w ciągu 4 minut, oznaczenie powtórzyć. **Tygle prażyć przez 7 minut, licząc od chwili zamknięcia pieca.** Następnie wyjąć z pieca podstawkę z tyglami, pozostawić na powietrzu przez 5 minut, po czym tygle przenieść do eksykatora i pozostawić do ochłodzenia do temperatury pokojowej, w miarę możliwości nie dłużej niż 30 minut od chwili wyjęcia z pieca. Po ochłodzeniu tygle z zawartością zważyć. Wszystkie ważenia wykonywać z dokładnością do 0,0002 g. Części lotne w próbce analitycznej węgla V^a obliczyć wg wzoru (5).

Dopuszczalna różnica między wynikami oznaczeń wynosi: dla ilości części lotnych do 10% - 0,3% wyników bezwzględnych, gdy ilość części lotnych jest ponad 10% - 0,03% wyniku większego. Jeżeli różnica między wynikami oznaczeń jest większa, należy wykonać trzecie oznaczenie.

7. PRZEDSTAWIENIE WYNIKÓW

W wynikach należy podać zawartość w badanej próbce analitycznej paliwa: wilgoci W^a , popiołu A^a i części lotnych V^a . Za wynik końcowy przyjąć średnią arytmetyczną wyników dwóch oznaczeń, spełniających wymagania co do różnicy między wynikami, zaokrągloną do 0,1%. Dodatkowo ilość popiołu A^a przeliczyć na substancję suchą A^d a części lotne V^a na substancję suchą i bezpopiołową V^{daf} wg wzorów:

$$A^d = A^a \times \frac{100}{100 - W^a} \quad [\%]$$

$$V^{daf} = V^a \times \frac{100}{100 - (W^a + A^a)} \quad [\%]$$

8. LITERATURA

1. Roga B., Tomków K., Chemiczna technologia węgla, Warszawa, WNT, 1971.
2. Węgiel kamienny. Próbki pokładowe. Pobieranie i przygotowanie do analizy chemicznej. PN-81/G-04501.
3. Węgiel kamienny i brunatny. Próbki produkcyjne. Pobieranie, przygotowanie i sprawdzanie dokładności. PN-80/G-04502.
4. Polskie normy: Oznaczanie zawartości: wilgoci PN-80/G-04511, popiołu PN-80/G-04512, części lotnych PN-81/G-04516.

9. STRONA TYTUŁOWA SPRAWOZDANIA

Sprawozdanie powinno zawierać:

1. Wstęp.
2. Cel, zakres i metodykę ćwiczenia.
3. Wyniki, obliczenia i ich interpretację.
4. Wnioski.

Opracował: dr inż. Jan Kaczmarczyk

TECHNOLOGIA CHEMICZNA
Surowce i nośniki energii - Laboratorium

Wydział Chemiczny semestr:.....		Nr grupy: 	Nazwisko i imię/nr indeksu: 1..... 2..... 3..... 4..... 5..... 6.....
Nr ćwiczenia: 	Temat ćwiczenia:	Data : 	Ocena:

1. Wstęp.
2. Cel, zakres i metodykę ćwiczenia.
3. Wyniki, obliczenia i ich interpretację.
4. Wnioski.