

Akademia Górniczo - Hutnicza

im. St. Staszica w Krakowie

Wydział Energetyki i Paliw

Katedra Technologii Paliw



ĆWICZENIA LABORATORYJNE

„Surowce energetyczne i ich przetwarzanie cz. II

- paliwa stałe”

Oznaczanie zawartości wilgoci

Oznaczanie zawartości wilgoci.

1. Zawartość i rodzaje wilgoci w naturalnych paliwach stałych

Wilgoć stanowi w większości przypadków balast paliw stałych, który przy ich pozyskaniu, składowaniu, transporcie, przeróbce i użytkowaniu stwarza szereg problemów. Zawartość wilgoci w pozyskiwanym (wydobywanym) naturalnym paliwie stałym kształtuje się na bardzo różnym poziomie. Dla przykładu: w świeżo wydobytym torfie może stanowić nawet do 90 % jego masy, w świeżo ściętym drzewie około 50 %, w tzw. miękkich węglach brunatnych do 55 % i wreszcie w węglach kamiennych do kilkunastu, a w drobnych frakcjach nawet do dwudziestu paru procent.

Zawartość wilgoci jest istotnym wskaźnikiem jakości paliwa i bywa w pewnych przypadkach (np. przy węglach brunatnych) stosowana do celów klasyfikacyjnych, a zawsze stanowi parametr rozliczeniowy kształtujący cenę i kierunek użytkowania paliwa. Z tego względu pomiar zawartości wilgoci ma ważne znaczenie praktyczne i stanowi jeden z ważniejszych wskaźników oceny technologicznej paliw.

W węglu - podstawowym paliwie stałym, nadmierna zawartość wilgoci powoduje w naszych warunkach klimatycznych w okresie zimy kłopoty ze składowaniem i transportem, związane z jego zamarzaniem w wagonach. Wzrost zawartości wilgoci z reguły obniża wydajność urządzeń stosowanych w operacjach jednostkowych takich jak rozdrabnianie czy przesiewanie, szczególnie drobnych sortymentów.

Jeżeli węgiel służy do wytwarzania energii, zawartość wilgoci obniża jego wartość kaloryczną gdyż część ciepła jest tracona na ogrzanie i odparowanie wody. Wzrost zawartości wilgoci obniża ponadto temperaturę punktu rosy spalin. W koksownictwie wzrost zawartości wilgoci w mieszance węglowej zmniejsza produktywność baterii koksowniczych, powiększa zużycie ciepła (pogarsza sprawność cieplną) potrzebnego do skoksowania wsadu, generuje zwiększoną ilość ścieków koksowniczych itd.

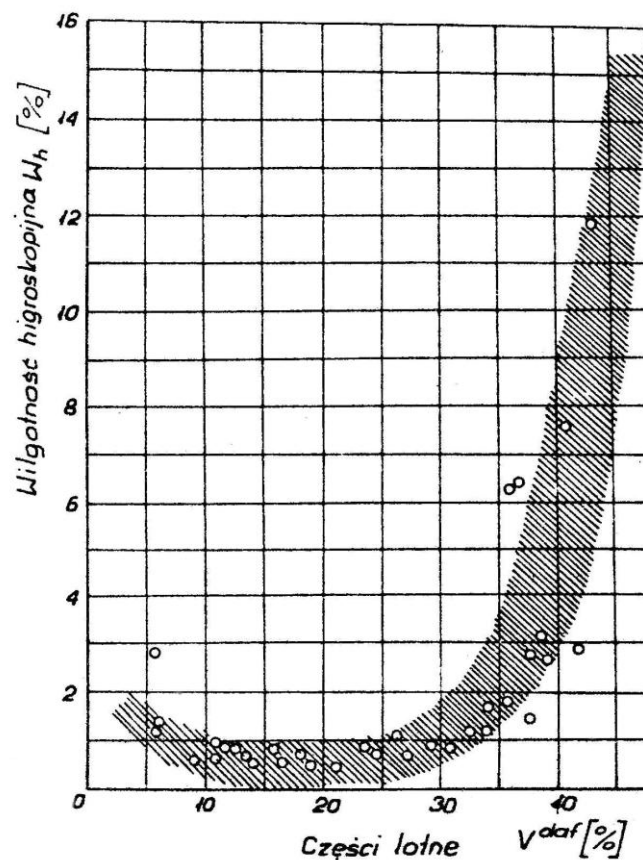
Do szczególnych przypadków w których wskazana jest pewna ilość wilgoci w węglu należy zaliczyć wytwarzanie brykietów węglowych oraz formowanie bryły węglowej w ubijanym systemie napełniania komór koksowniczych. W obu tych przypadkach woda jest czynnikiem wiążącym ziarna węglowe, a więc korzystnie oddziałuje na wytrzymałość mechaniczną brykietów czy ubitego placka węglowego.

Na zawartość wilgoci w węglu rzutuje szereg czynników do których można zaliczyć zawodnienie pokładu oraz sposób: urabiania, wzbogacania, transportu i przechowywania węgla, a także stopień jego metamorfizmu i rodzaj sortymentu. Woda wypełnia pory, kapilary i szczeliny węgla oraz pokrywa kroplami powierzchnię ziaren.

W analityce węgla wyróżnia się szereg rodzajów wilgoci takich jak:

- wilgoć przemijająca,
- wilgoć higroskopijna (w węglu powietrzno-suchym),
- wilgoć całkowita,
- wilgoć analityczna,
- woda konstytucyjna (woda krystalizacyjna w substancji mineralnej).

Wilgoć przemijająca (W_{ex}) jest to wilgoć którą węgiel traci podczas suszenia do osiągnięcia przybliżonej równowagi z wilgocią powietrza. Ten rodzaj wody utrzymującej się mechanicznie na powierzchni ziaren węgla tworzy woda kopalniana oraz pozostająca na ziarnach węgla po operacjach: wzbogacania, transportu czy składowania (opady atmosferyczne).



Rys.1. Wpływ stopnia metamorfizmu na zawartość wilgoci higroskopijnej w węglach kamiennych i antracytach.

Wilgoć higroskopijna (W_h) jest to woda pozostała w węglu po usunięciu wilgoci przemijającej, którą węgiel traci dopiero po wysuszeniu w temperaturze 105 – 110 °C. Zawartość wilgoci higroskopijnej jest zależna od stopnia metamorfizmu węgla. Zjawiska zachodzące w procesie naturalnego uwęglenia powodują stopniowe zmniejszanie się ilości hydrofilowych grup funkcyjnych w substancji organicznej węgla (przede wszystkim grup karboksylowych) oraz zmianę jego struktury fizycznej prowadzącą w kierunku zmniejszenia ilości i średnicy por i kapilar. W efekcie ze wzrostem stopnia metamorfizmu węgla maleje zawartość wilgoci higroskopijnej (rys. 1), która w węglach koksowych nie przekracza 3 - 4 %, a w węglach energetycznych może osiągnąć kilkanaście procent.

Wilgoć całkowita węgla W_t^r jest sumą wilgoci przemijającej i higroskopijnej (z uwzględnieniem przeliczenia stanu paliwa):

$$W_t^r = W_{ex}^r + W_h \frac{100 - W_{ex}^r}{100} \quad (1)$$

gdzie: W_t^r – zawartość wilgoci całkowitej w stanie roboczym, %

W_{ex}^r – zawartość wilgoci przemijającej w stanie roboczym, %

W_h – zawartość wilgoci higroskopijnej, %

W praktyce jest to najczęściej stosowany parametr kształtujący cenę i wartość użytkową węgla.

Próbki analityczne np. 0,2 na których wykonuje się większość pomiarów właściwości węgla nie zawsze odpowiadają stanowi higroskopijnemu i dlatego należy wykonać dla nich oddzielny pomiar zawartości wilgoci W^a .

Po usunięciu wilgoci przemijającej i higroskopijnej w węglu pozostaje jeszcze woda konstytucyjna (krystalizacyjna) W_M związana w substancji mineralnej (glinokrzemiany, krzemiany). Wydzielenie wody z tych związków zachodzi dopiero w wyższych temperaturach 400 – 800 °C. W praktyce nie wykonuje się bezpośredniego pomiaru zawartości wody konstytucyjnej, a jej zawartość można w przybliżeniu określić korzystając z zależności:

$$W_M^d = 0,09 A^d \quad (2)$$

gdzie: W_M^d – zawartość wody konstytucyjnej w węglu suchym, %

A^d – zawartość popiołu w węglu w przybliżeniu na stan suchy, %

2. Metody oceny zawartości wilgoci w węglu.

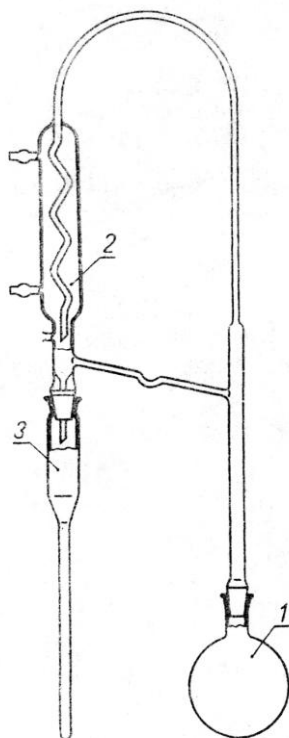
Pomiary zawartości wilgoci w węglu polegają na pomiarze masy wody zawartej w badanej próbce węgla lub na pośredniej ocenie tego parametru wykorzystującej wpływ zawartej w węglu wody na pewne wielkości fizyczne tego surowca.

Do pierwszej grupy można zaliczyć metody

- suszarkowe,
- destylacyjne,
- ekstrakcyjne,
- gazometryczne.

przy czym najczęściej stosowanymi i znormalizowanymi metodami są metody suszarkowe i destylacyjne stanowią one przedmiot Polskiej Normy: PN-80/G-04511 Paliwa stałe. Oznaczanie zawartości wilgoci.

W metodach suszarkowych zawartość wilgoci ocenia się na podstawie ubytku masy wynikającej z odparowania wody z próbki węgla suszonej w znormalizowanych warunkach. Suszenie jest prowadzone w atmosferze powietrza lub przy węglach łatwo utleniających się w atmosferze azotu.



Rys. 2. Schemat zestawu do wykonywania oznaczania zawartości wilgoci metodą destylacyjną.
1 – kolba destylacyjna o pojemności 500 cm³; 2 – chłodnica; 3 – odbieralnik pomiarowy o pojemności 16 cm³

W metodzie destylacyjnej badana próbkę węgla umieszcza się w kolbie (rys. 2) i zalewa określoną ilością cieczy (toluenu) nie mieszającej się z wodą. Ogrzewając kolbę odpędza się wodę zawartą w węglu wraz z parami toluenu. Po ochłodzeniu i skropleniu par kondensat spływa do kalibrowanego odbieralnika. Otrzymuje się w nim wyraźną granicę podziału między wodą i toluenem i z objętości wody i masy próbki węgla określa się zawartość wilgoci.

Pozostałe dwa rodzaje metod tj. ekstrakcyjne i gazometryczne są stosowane sporadycznie. W metodzie ekstrakcyjnej wodę zawartą w węglu ekstrahuje się za pomocą rozpuszczalników organicznych (np. bezwodnego metanolu), a następnie określa się jej ilość na drodze miareczkowania lub wyznaczania punktu kriohydratycznego. Z kolei w metodach gazometrycznych próbkę badanego węgla miesza się z substancjami, które w reakcji z wodą dają składniki gazowe (np. karbid reagując z wodą tworzy acetylen).

W najczęściej stosowanych metodach drugiej grupy (metody instrumentalne) do oszacowania zawartości wilgoci w węglu stosuje się:

- absorpcję mikrofal,
- pomiar stałej dielektrycznej,
- pomiar przewodnictwa cieplnego,
- pomiar przewodnictwa elektrycznego.

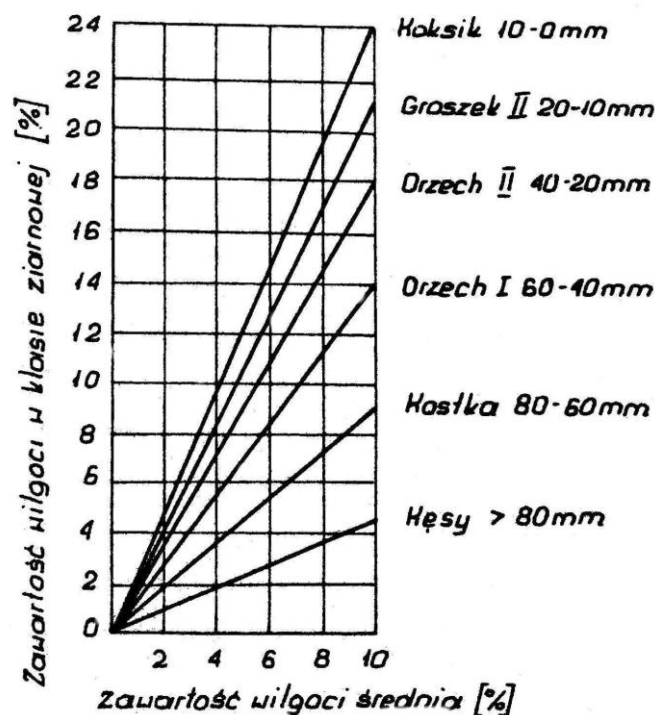
Metody te z reguły dają wyniki obarczone większym błędem, ale pozwalają znacznie szybciej, a często w sposób on line (na przENOŚNIKACH) wyznaczać omawiany parametr. Najczęściej stosowane są metody: mikrofalowa i dielektryczna.

W metodzie mikrofalowej wykorzystuje się oddziaływanie wody zawartej w węglu na wielkość adsorpcji mikrofal (fal o długości kilku centymetrów). Ocena zawartości wilgoci na podstawie pomiarów parametrów dielektrycznych węgla wykorzystuje znaczącą różnicę pomiędzy stałą dielektryczną suchego węgla ($\epsilon \approx 2,5$) i wody ($\epsilon \approx 81$).

Jak już wspomniano Polska Norma PN-80/G-04511 przewiduje oznaczanie wilgoci w paliwach stałych metoda suszarkową bądź destylacyjną i w praktyce te dwa sposoby są powszechnie stosowane.

3. Ocena zawartości wilgoci w koksie.

Woda zawarta w karbonizatach węglowych (półkoksie i koksie) pochodzi głównie z mokrego gaszenia, a jej ilość zależy od: technologii gaszenia, stopnia gotowości koksu i jego uziarnienia, jakości wody gaśniczej, czasu odparowania koksu na zrzutni itd. Na zawartość wilgoci oddziałują również warunki atmosferyczne w jakich odbywa się transport i magazynowanie koksu. Zawartość wilgoci w niesorcie koksu po jego zgaszeniu może się mieścić w zakresie od około 3 do 7 %, przy czym jest bardzo zróżnicowana w tworzących go klasach ziarnowych (rys. 3).



Rys. 3. Zależność pomiędzy średnią zawartością w niesorcie oraz zawartością wilgoci w wydzielonych z niego sortymentach.

W koksie pochodzącym z suchego chłodzenia zawartość wilgoci nie przekracza 0,5 ÷ 1,0 % (wilgość jest sorbowana z powietrza).

Zawartość wilgoci w koksie stanowi balast obniżający jego wartość opałową i z reguły stanowi parametr rozliczeniowy. Z kolei koks z suchego chłodzenia o minimalnej zawartości wilgoci stwarza problemy przy transporcie, gdyż bardzo pyli i wymaga hermetyzacji urządzeń za- i rozładowniczych oraz przenośników.

Oznaczenie zawartości wilgoci w koksie tradycyjnie wykonuje się metodą suszarkową. Normy wyróżniają dwa rodzaje zawartości wilgoci: wilgoć całkowitą i wilgoć w próbce analitycznej. Szczegółowy opis oznaczenia zawierają:

- PN-80/G-04511 Paliwa stałe. Oznaczanie zawartości wilgoci.
- PN-ISO 579:2002 Koks z węgla kamiennego. Oznaczanie zawartości wilgoci całkowitej.
- PN-ISO 687:2002 Koks z węgla kamiennego. Oznaczanie zawartości wilgoci w próbce analitycznej.

Obok klasycznej metody suszarkowej w przemyśle do pomiaru zawartości wilgoci całkowitej w koksie znalazła zastosowanie metoda neutronowa. Zasada metody polega na ilościowym pomiarze spowolnienia neutronów prędkich. Neutrony prędkie o średniej energii rzędu 5 MeV emitowane ze źródła – mieszaniny izotopów ameryk – beryl lub pluton – beryl, są spowalniane przez jądra atomów otaczającego ośrodka – koks. Strata energii kinetycznej neutronów (spowalnianie) w wyniku ich zderzeń z jądrami atomów będzie tym większa, im bardziej będą do siebie zbliżone masy uczestników zderzeń. W efekcie o wielkości spowolnienia neutronów będą decydowały jądra atomów wodoru, które pochodzą od wodoru związanego w substancji organicznej lub w wodzie. Przy ustabilizowanych warunkach technologicznych produkcji koks, zawartość wodoru w jego substancji organicznej można przyjąć za wielkość stałą, a więc efekt spowalniania w którym neutrony prędkie zamieniają się w neutrony termiczne o energii rzędu 0,025 eV, będzie w praktyce zależał od zawartości wilgoci w koksie. Gęstość strumienia neutronów termicznych mierzona detektorem, jest po uprzednim wzorcowaniu przyrządu miarą zawartości wilgoci w koksie.