

Kivihiilen kemiallisten ja fysikaalisten ominaisuuksien vaikutusmekanismien selvittäminen pitkäaikaisvarastoinnissa ja varastointihäviöiden pienentäminen

Loppuraportti

Matti Nieminen
Antero Moilanen

Espoo 4.12.1989

Rahoittajat: KTM/Energiaosasto
VTT/Polttoainejalostustekniikan laboratorio

4.12.1989

Tekijä(t) Matti Nieminen Antero Moilanen		Tutkimuksen nimi ja numero (KTM) Kivihiiilen kemiallisten ja fysilisten- ominaisuuksien vaikutusmekanis- mien selvittäminen, 335/881/84	
		Toimeksiantaja(t) KTM/energiaosasto	
Julkaisu KIVIHIILEN KEMIALLISTEN JA FUSIKAALISTEN OMINAISUUKSIEN VAIKU- TUSMEKANISMIIEN SELVITTÄMINEN PITKÄAIKAISVARASTOINNINNA JA VA- RASTOINTIHAVIÖIDEN PIENENTÄMINEN			
Tutkimuksen muut raportit Nieminen, M., Moilanen, A., Changes in steam coal during storage - a laboratory weat- hering test. Proc. Int. Conf. on Coal Science 1989 Tokyo			
Tiivistelmä (noin 25 riviä, enintään 2000 merkkiä): <p>Höyryhiilen varastoinnin aikana tapahtuvia muutoksia tutkittiin laboratoriolkoelait- teilla. Näytteitä vanhennettiin todellista varastointia vastaavissa olosuhteissa. Van- hentamisen aikana seurattiin höyryhiilen polttoteknisten ominaisuuksien muuttumis- ta. Lisäksi seurattiin näytteissä tapahtuvia rakenteellisia muutoksia mikroskoopilla petrografisin menetelmin. Tutkimuksen tarkoituksena oli selvittää käytännön varas- tointi olosuhteissa tapahtuvien muutosten merkitys ominaisuuksien suhteen.</p> <p>Vanhentamisnäytteistä otettiin tietyin väliajoin näytteet laboratorioanalyysijä var- ten. Tutkittuja ominaisuuksia olivat kosteus, tuhka, haihtuvat aineet, lämpöarvo, al- kuainekoostumus sekä petrografiset ominaisuudet. Lisäksi yhden näytteen tapaukses- sa seurattiin näytteen massaa 98 vrk:n ajan.</p> <p>Tutkituissa ominaisuuksissa havaittiin muutoksia, jotka selittyivät sillä, että vanhen- tamisen aikana näytteiden massa kasvoi. Tähän syynä todennäköisesti oli hapen ad- sorboituminen hiileen. Mikroskoopissa kivihiilessä havaittiin mikrosäröjä.</p>			
Avainsanat Kivihiihi, varastointi, coal, weathering		Luokitus ja/tai indeksointi	
Muut tiedot			
Sarjan nimi ja numero		ISSN	ISBN
Kokonaissivumäärä	Kieli	Hinta	Luottamuksellisuus
Jakaja			

ALKUSANAT

Projekti "Kivihiilen kemiallisten ja fysikaalisten ominaisuuksien vaikutusmekanismien selvittäminen pitkäaikaisvarastoinnissa ja varastointihäviöiden pienentäminen" alkoi 1.4.1985 ollen kestoaltaan kolmivuotinen. Projektin kokonaiskustannukset n. 540.000 mk, josta KTM:n energiaosasto rahoitti 450.000 mk ja loput VTT:n polttoainetalostustekniikan laboratorio. Projektiin osallistuivat KTM:n energiaosastosta erikoistutkija Martti Korhikoski ja VTT:n polttoainetalostustekniikan laboratoriosta tekn.lis. Martti Äijälä, fil.kand. Matti Nieminen ja dipl.ins. Antero Moilanen

Projektissa saadut tulokset julkaistiin Tokiossa 23. - 27.10. 1989 järjestetysssä konferenssissa International Conference on Coal Science. Esitys: 'Niemi-nen, M., Moilanen, A., Changes in steam coal during storage - a laboratory weathering test' on tämän loppuraportin liitteenä.

SISÄLLYSLUETTELO

ALKUSANAT	1
1 JOHDANTO	3
2 KIVIHIILEN VANHENTAMISKOKEET	3
2.1 Koejärjestelyt	3
2.2 Näytteet	4
2.3 Vanhentamisolosuhteet	6
3 TULOKSET	8
3.1 Kosteus	8
3.2 Tuhka	8
3.3 Haihtuvat aineet	9
3.4 Lämpöarvo	9
3.5 Alkuainekoostumus	10
3.5.1 Hiilipitoisuus	10
3.5.2 Vetyttöisyys	11
3.5.3 Typpipitoisuus	11
3.5.4 Rikkipitoisuus	11
3.5.5 Happipitoisuus	12
3.6 Paisumisluku (Free swelling index)	12
3.7 Petrografiset ominaisuudet	13
4 RAEKOON JA VANHENTAMISOLOSUHTEIDEN VAIKUTUKSET	14
5 JOHTOPÄÄTÖKSET	15
KIRJALLISUUTTA	16

1 JOHDANTO

Varastoinnissa tapahtuvan matalalämpötilahapettumisen tiedetään heikentävän kivihiilen laatua /1,2,3/, jolloin on esitetty tapahtuvan kivihiilen itsesyttymistä, lämpöarvo- ja massahäviöitä. Hapettumisen kautta menetetyistä massa- ja energiamääristä on kuitenkin esitetty hyvin ristiriitaisia väitteitä. On esitetty /1/, että epäedullisella varastointitekniikalla (täysin tiivistämätön auma) saavutettaisiin 7 %:n massahäviöt ensimmäisen varastointivuoden aikana, ja että kolmen kuukauden varastointi on riittävä häviöiden aikaan saamiseksi. Tässä tutkimuksessa tavoitteena oli selvittää erilaisten kivihiililaatujen (ns. höyryhiililaatujen) hapettumisherkkyksissä esiintyviä eroja sekä matalalämpötilahapettumisen vaikutuksia kivihiilen ns. polttoteknisiin ja petrografiisiin ominaisuuksiin edellä mainittuja häviöitä silmälläpitäen. Vanhentamiskokeissa ei tutkittu aumaus- tai varastointitekniikoiden vaikutuksia kivihiilen matalalämpötilahapettumiseen vaan ainoastaan eri kivihiililaatujen välisiä eroja laboratorio-olosuhteissa. Koejärjestelyt tehtiin lämpötiloiltaan ja kaasuvirtausolosuhteiltaan aumavarastointia vastaaviksi. Tavoitteena oli selvittää kivihiilen ominaisuuksien merkitystä pitkäaikaisvarastoinnissa.

2 KIVIHIILEN VANHENTAMISKOKEET

Kivihiilen vanhenemisesta aiheutuvien polttoteknisten ominaisuuksien mahdollisia muutoksia tutkittiin laboratoriokokoluokan koelaitteistolla. Kokeissa käytettiin näytteinä kaupallisesti Suomeen tuoduista kivihii-leristä otettuja osanäytteitä.

2.1 Koejärjestelyt

Kivihii-inäytteitä vanhennettiin näyteputkissa (halkaisija 110 mm), joiden pohjalla oli tiheäsilmäinen pohjaverkko. Putkien (näytteiden) läpi johdettiin ilmaa, jota voitiin tarvittaessa kostuttaa. Ilmavirtaus säädettiin sellaiseksi, että se vastasi mahdollisimman hyvin käytännön olosuhteissa kivihii- liaumoissa esiintyvää ilmavirtausta. Koelaitteisto käsitti yhteensä viisi vanhentamisputkea, joissa voitiin vanhentaa samanaikaisesti eri kivihii- linäytteitä. Vanhentamiskokeissa käytetyn lämpötilan vakioimiseksi koko koelaitteisto sijoitettiin lämpökaappiin, jonka lämpötila voitiin pitää vakio-

na n. 2 °C:n tarkkuudella. Näytteiden läpi johdettu ilma temperoitiin samaan lämpötilaan kivihiilinäytteiden kanssa.

Ennen kokeiden aloittamista tutkittavista kivihiilinäytteistä määritettiin kosteus, tuhka, haihtuvat aineet, ylempi lämpöarvo, alkuainekoostumus (C, H, N, S) ja paisumisluku (Free Swelling Index). Käytetyt määrittämenetelmät on esitetty taulukossa 1. Vanhentamisen edistyessä kivihiilinäytteistä otettiin osanäytteitä eri ominaisuuksien määrittämiseksi. Näytteenotto tehtiin erikseen testatulla menetelmällä käyttäen kourujakajaa. Kaikki näytteet säilytettiin muovipusseissa tyyppikehässä. Kokeiden aikana otetut näytteet olivat suuruudeltaan n. 20 g/näyte.

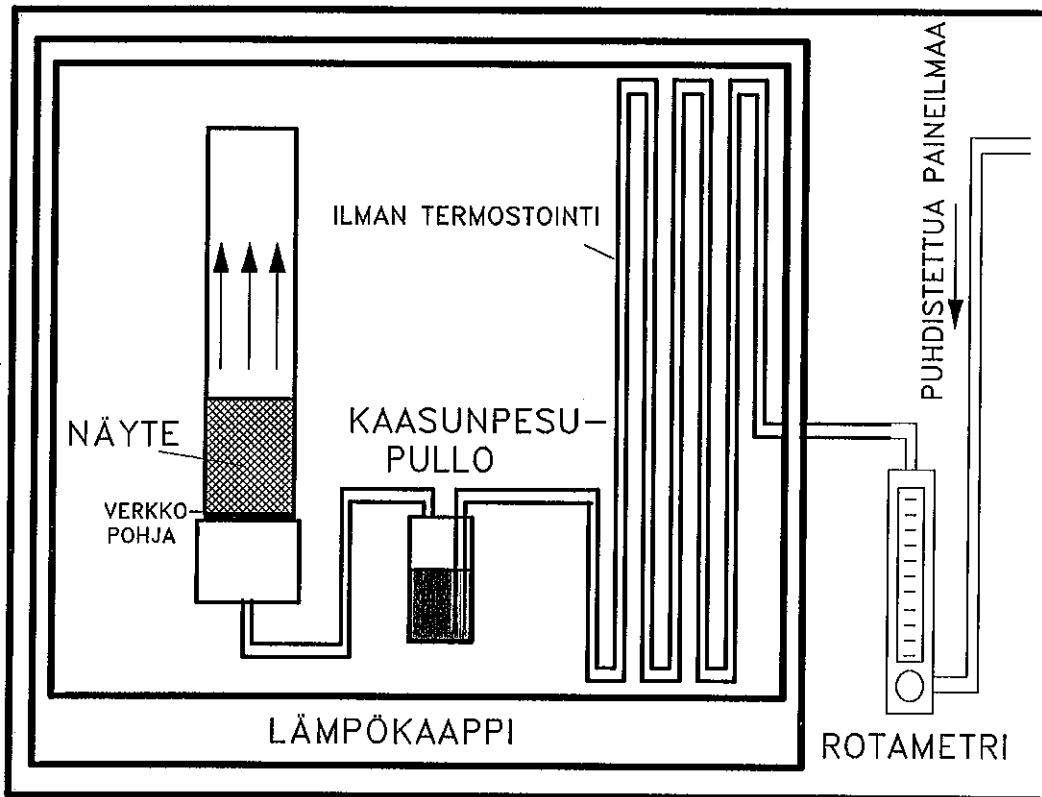
Taulukko 1. Käytetyt analysointimenetelmät.

OMINAISUUS	MENETELMÄ
Kosteus	DIN 51718
Tuhka	DIN 51719
Haihtuvat aineet	DIN 51720
Ylempi lämpöarvo	DIN 51900
C	Leco CHN-600
H	Leco CHN-600
N	Leco CHN-600
S	Leco SC-32
Paisumisluku (FSI)	ASTM D-720

Vanhentamisen aikana tapahtuvien massanmuutosten tutkimiseksi rakennettiin myös laitteisto, jossa näyte oli ripustettuna vaakaan. Näytteenripustin oli halkaisijaltaan n. 80 mm ja se oli tehty tiheäsilmäisestä teräsverkosta. Vaakaan oli kokeen alussa kytketty piirturi n. 10 vrk:n ajan, jonka jälkeen vaa'an lukema luettiin kahdesti päivässä. Vaaka oli sijoitettu em. lämpökaapin päälle siten, että näytteenripustin näytteineen sijaitisi yhdessä vanhentamisputkessa.

2.2 Näytteet

Kokeissa käytetyt näytteet valittiin Suomeen tuoduista kivihiilistä siten, että ne edustivat eri tyyppisiä kivihiililaatua. Vanhentamiskokeiden vaatiman pitkäkhön ajan vuoksi kokeissa voitiin käyttää varsin rajoitettua määrää näytteitä. Koelaitteistolla tehtiin kaksi varsinaista koesarjaa. Ensimmä-



Kuva 1. Vanhentamiskokeissa käytetyt koelaitteiston kaavakuva.

mäisessä koesarjassa käytettiin koko ajan 37 °C:n vakiolämpötilaa. Toisessa koesarjassa käytettiin 50 ja 60 °C lämpötiloja ja lisäksi vanhennettiin myös jäädyttämällä niitä -20 °C:n lämpötilassa 4 vrk:n ajan.

Ensimmäisessä koesarjassa käytettiin kivihiilinäytteitä, joiden hiukkaskoko oli 1 - 2 mm. Kokeissa käytetyt hiukkaskokofraktiot valmistettiin murskaamalla yli 20 mm:n kivihiilikappaleita ja seulomalla kyseinen fraktio näin saadusta murskeesta. Näin voitiin varmistua siitä, että kokeissa käytetyissä näytteissä oli tuoretta, hapettumatonta pintaa. Käytännössä Suomen tuotavien kivihiilien pinnan hapettumisaste vaihtelee riippuen siitä, miten kauan hiili on ollut louhittuna ja murskattuna.

Ensimmäisessä koesarjassa käytetyistä kivihiilinäytteistä kaksi oli neuvostoliittolaisia, kaksi amerikkalaisia ja yksi australialainen näyte. Yksi näytteistä (4/A) oli otettu sellaisesta kivihiilestä, jonka tiedettiin olevan herkkä itsekuumenemaan. Näytteenottoa oli kuitenkin valittu siten, että ko-

keissa käytetty kivihiili ei ollut kuumentunut varastoinnin aikana. Taulukossa 2 on esitetty 1. koesarjassa käytettyjen näytteiden ominaisuuksia.

Taulukko 2. Ensimmäisessä koesarjassa käytettyjen näytteiden ominaisuuksia.

Näyte	1/A	2/A	3/A	4/A	5/A
Raekoko (mm)	1,0-2,0	1,0-2,0	1,0-2,0	1,0-2,0	1,0-2,0
Tuhka (p-%)	18,40	23,47	14,58	9,86	14,05
Haihtuvat aineet (p-%)	28,3	27,0	31,1	35,2	26,8
Ylempi lämpöarvo (MJ/kg)	26,85	26,07	26,96	30,36	28,74
C (p-%)	70,2	65,4	73,7	78,1	73,4
H (p-%)	4,3	4,1	4,7	5,1	4,2
N (p-%)	1,8	1,6	1,2	1,3	1,4
S (p-%)	1,2	1,1	1,7	1,0	0,5
FSI	1 1/2	2	1	1	1
Maseraaliryhmäkoostumus*:					
Vitriniitti (til-%)			86	86	42
Eksiniitti (til-%)			5	5	3
Inertiniitti (til-%)			7	7	53
Mineraaliaines (til-%)			2	2	2

* määrittäminen tehty alkuperäisestä kivihiilinäytteestä

Toisessa koesarjassa käytettiin hiukkaskooltaan pienempiä näytteitä. Sarjaan valittiin amerikkalainen, australialainen ja neuvostoliittolainen kivihiili. Amerikkalaisesta kivihiilinäytteestä valmistettiin kaksi eri hiukkaskokofraktiota: 0.25...0.71 mm ja 0.71...1.0 mm. Australialaisesta ja neuvostoliittolaisesta kivihiilestä valmistettiin näytteet, joiden hiukkaskoko oli 0.25...0.71 mm. Taulukossa 3 on esitetty toisessa koesarjassa käytettyjen kivihiilinäytteiden ominaisuuksia.

Toisessa koesarjassa näytteet 1/B ja 2/B olivat alkuperältään samaa kivihiiltä, mutta niiden raekoot olivat erilaiset. Eri raekoosta johtuen myös taulukossa 3 esitetyt näytteiden ominaisuudet poikkeavat hieman toisistaan.

2.3 Vanhentamisolosuhteet

Vanhentamiskokeissa koeolosuhteita valvottiin ja säädettiin mahdollisimman tarkasti. Lämpötila säädettiin sijoittamalla koko vanhentamiskoelaitteisto lämpökaappiin, jonka lämpötilaa voitiin säätää. Ilman virtaus säädet-

Taulukko 3. Toisessa koesarjassa käytettyjen näytteiden ominaisuuksia.

Näyte	1/B	2/B	3/B	4/B
Raekoko (mm)	0,25-0,71	0,71-1,00	0,25-0,71	0,25-0,71
Tuhka (p-%)	12,2	10,4	18,5	20,5
Haihtuvat aineet (p-%)	34,4	36,4	24,4	29,0
Ylempi lämpöarvo (MJ/kg)	30,55	30,79	26,45	26,96
C (p-%)	76,5	76,3	68,8	66,3
H (p-%)	5,0	5,1	4,0	4,2
N (p-%)	1,3	1,4	1,4	1,7
S (p-%)	0,8	0,8	0,4	0,9
FSI	1 1/2	1 1/2	1 1/2	1 1/2
Maseraaliryhmäkoostumus*:				
Vitriniitti (til-%)	86	86	42	67
Eksiniitti (til-%)	5	5	3	4
Inertiniitti (til-%)	7	7	53	22
Mineraaliaines (til-%)	2	2	2	7

tiin vastaamaan todellisissa varastoauomoissa esiintyviä virtauksia /4/. Ilman virtausta näytteiden läpi säädettiin rotametreillä. Kokeissa käytetty ilma otettiin laboratorion paineilmaverkosta. Paineilmasta poistettiin vesi ja öljy erillisillä suodattimilla. Vanhentamisilmaan lisättiin tietyissä vaiheissa vesihöyryä liittämällä kaasulinjaan tislattua vedellä täytetyt vesipullot. Kaasunpesupullot oli sijoitettu samaan lämpökaappiin kuin koelaitteisto. Taulukoissa 4 ja 5 on esitetty vanhentamiskokeissa käytetyt koeolosuhteet.

Taulukko 4. Vanhentamiskokeissa 1. koesarjassa käytetyt koeolosuhteet.

Aika kokeen alusta vrk	Lämpötila °C	Vesihöyry kyllä/ei	Ilman virtausnopeus m/s	Näytteenotto
0 - 26	37	ei	$5 \cdot 10^{-4}$	X
26 - 53	37	ei	$5 \cdot 10^{-4}$	X
53 - 75	37	kyllä	$5 \cdot 10^{-4}$	X
75 - 110	37	ei	$5 \cdot 10^{-4}$	X
110 - 134	37	kyllä	$5 \cdot 10^{-4}$	X
134 - 160	37	ei	$5 \cdot 10^{-4}$	X

Taulukko 5. Vanhentamiskokeissa 2. koesarjassa käytetyt koeolosuhteet.

Aika kokeen alusta vrk	Lämpötila °C	Vesihöyry kyllä/ei	Ilman virtausnopeus m/s	Näytteenotto
0 - 6	50	ei	$5 \cdot 10^{-4}$	X
6 - 10	50	ei	$5 \cdot 10^{-4}$	X
10 - 20	50	ei	$5 \cdot 10^{-4}$	X
20 - 30	50	ei	$5 \cdot 10^{-4}$	X
30 - 50	50	ei	$5 \cdot 10^{-4}$	X
50 - 58	50	kyllä	$5 \cdot 10^{-4}$	
58 - 62	50	ei	$5 \cdot 10^{-4}$	X
62 - 72	60	ei	$5 \cdot 10^{-4}$	X
72 - 73	60	kyllä	$5 \cdot 10^{-4}$	
73 - 77 ¹⁾	-20	ei	0	
77 - 87	60	ei	$5 \cdot 10^{-4}$	X
87 - 98	60	ei	$5 \cdot 10^{-4}$	X

¹⁾ Näytteitä pidettiin pakastimessa neljän vuorokauden ajan, jonka jälkeen jatkettiin vanhentamista koelaitteistossa

3 TULOKSET

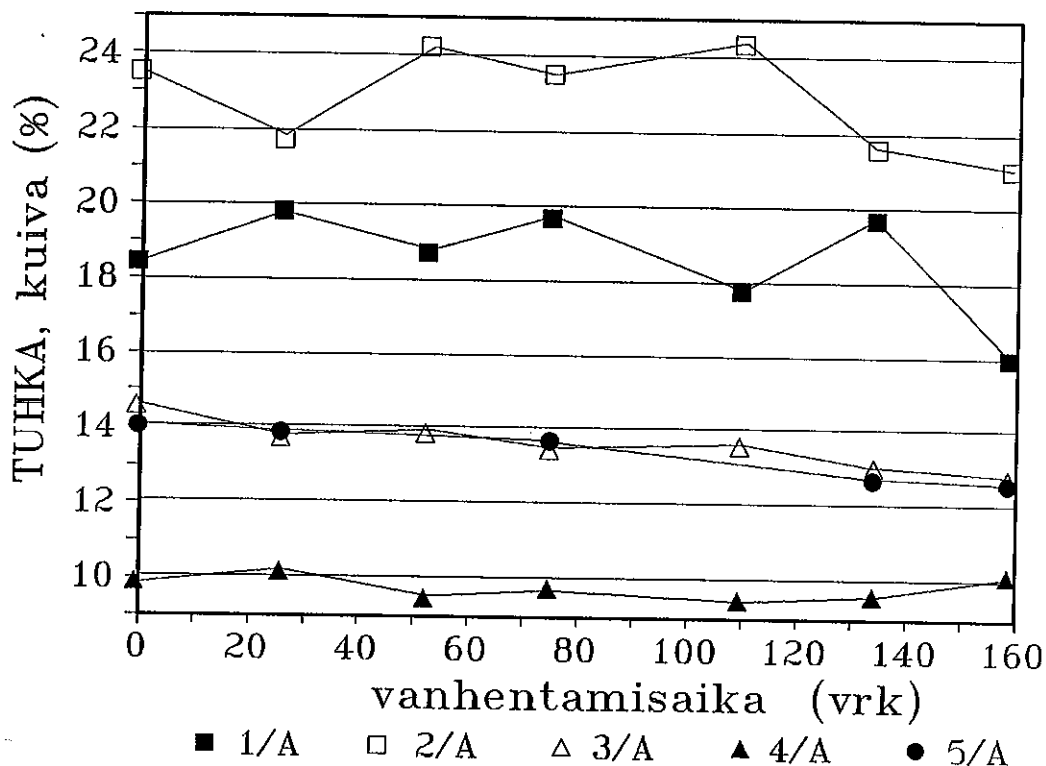
3.1 Kosteus

Vanhentamiskokeissa käytettyjen näytteiden kosteudet määritettiin jokaisen näytteenoton yhteydessä. Kosteutta seurattiin lähinnä tarkkailun vuoksi, sillä matalalämpötilahapettuminen sinänsä ei vaikuta kivihiilen kosteuspitoisuuteen. Näytteiden kosteuksien vaihtelut kokeen kestäessä ovat seurausta erilaisista vanhentamisolosuhteista (vesihöyrylisäys vanhentamisilmassa).

3.2 Tuhka

Näytteiden tuhkapitoisuuksissa havaitut muutokset olivat useiden näytteiden kohdalla pienempiä kuin määritystarkkuus näytteenottoon sisältyvine epätarkkuuksineen. Eräiden näytteiden (3/A ja 5/A) kohdalla havaittiin kuitenkin luotettavana pidettävää kuiva-aineen tuhkapitoisuuden laskua.

Toisaalta vaakaan ripustetun näytteen massan todettiin hieman kasvavan vanhentamiskokeen aikana. Massan kasvu lienee seurausta hapen absorptiosta kivihiileen. Vastaavaa massankasvua on todettu myös muualla teh



Kuva 2. Näytteiden tuhkapitoisuuden muuttuminen vanhentamisen aikana.

dyissä kivihiilen matalalämpötilahapettumistutkimuksissa /5/.

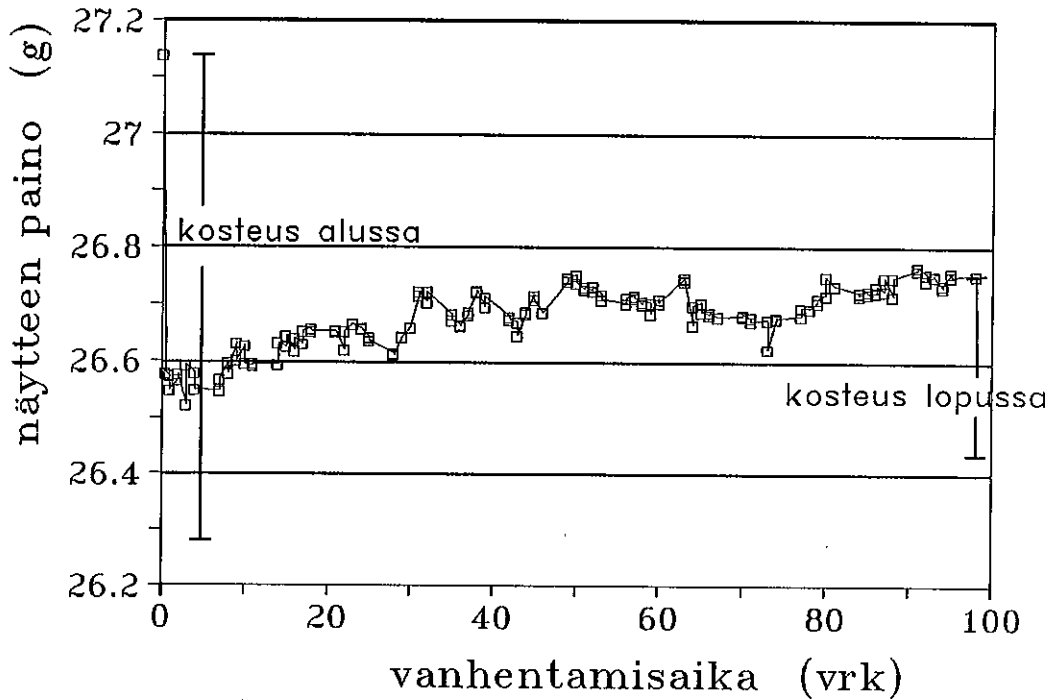
3.3 Haihtuvat aineet

Haihtuvien aineiden kohdalla muutokset olivat hyvin pieniä. Lisäksi useissa tapauksissa määrittystulosten hajonta oli niin suurta, ettei niistä voida tehdä luotettavia johtopäätöksiä. Näytteiden 4/A ja 5/A kohdalla näkyi kuitenkin merkkejä pienestä laskusta haihtuvissa aineissa.

3.4 Lämpöarvo

Lämpöarvomenetykset näkyivät useiden näytteiden kohdalla (näytteet 2/A, 3/A, 4/A). Suurimmillaan lämpöarvo laski 3 %(daf)/160/vrk (näyte 3/A). Eräiden näytteiden kohdalla lämpöarvomenetyksiä ei havaittu lainkaan.

Lämpöarvomenetykset lienevät aiheutuneet samasta syystä kuin tuhkapitoisuuden alenemat eli kivihiileen absorboituneesta hapesta. Samalla myös



Kuva 3. Kivihiilinäytteen painonmuutos vanhentamisen aikana.

pieni osa hiilestä on todennäköisesti reagoinut hapen kanssa muodostaen hiilidioksidia, jolloin myös palavan aineksen määrä on pienentynyt.

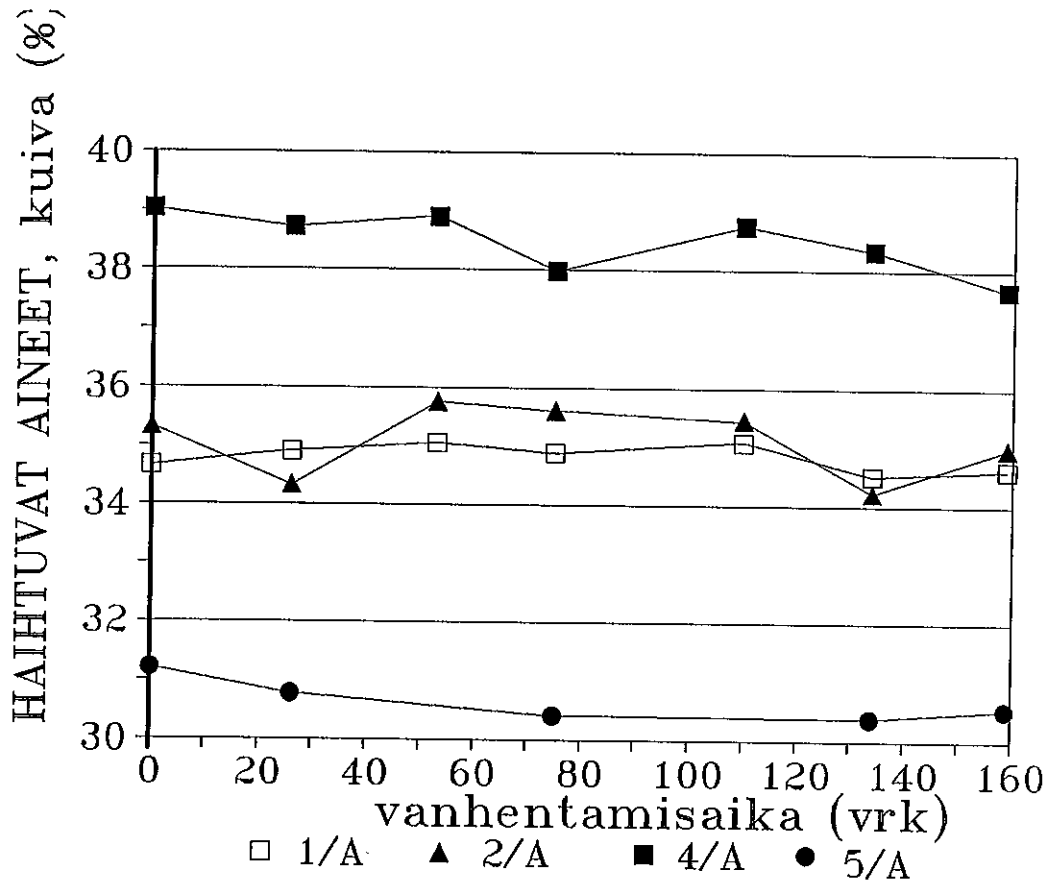
3.5 Alkuainekoostumus

Kivihiilen vanhenemisilmiöiden tutkimiseksi mielenkiintoisimmat alkuaineet ovat hiili ja happi. Hiili on tärkein kivihiilen käyttötarkoituksen, polton, kannalta. Happipitoisuuden muutokset puolestaan liittyvät varastoinnin aikaisiin muutoksiin hiilen koostumuksessa.

3.5.1 Hiilipitoisuus

Hiilipitoisuuden muutokset vanhentamisen aikana olivat hyvin pieniä. Useilla näytteillä mahdolliset muutokset olivat niin pieniä, ettei niitä voitu luotettavasti todeta mittaustarkkuuden rajoissa.

Näytteiden 1/A, 2/A, 3/A ja 1/B kohdalla voitiin kuitenkin havaita pientä laskua hiilipitoisuudessa (daf) vanhentamisen edetessä.



Kuva 4. Näytteiden haihtuvien aineiden muuttuminen vanhentamisen aikana.

3.5.2 Vetypitoisuus

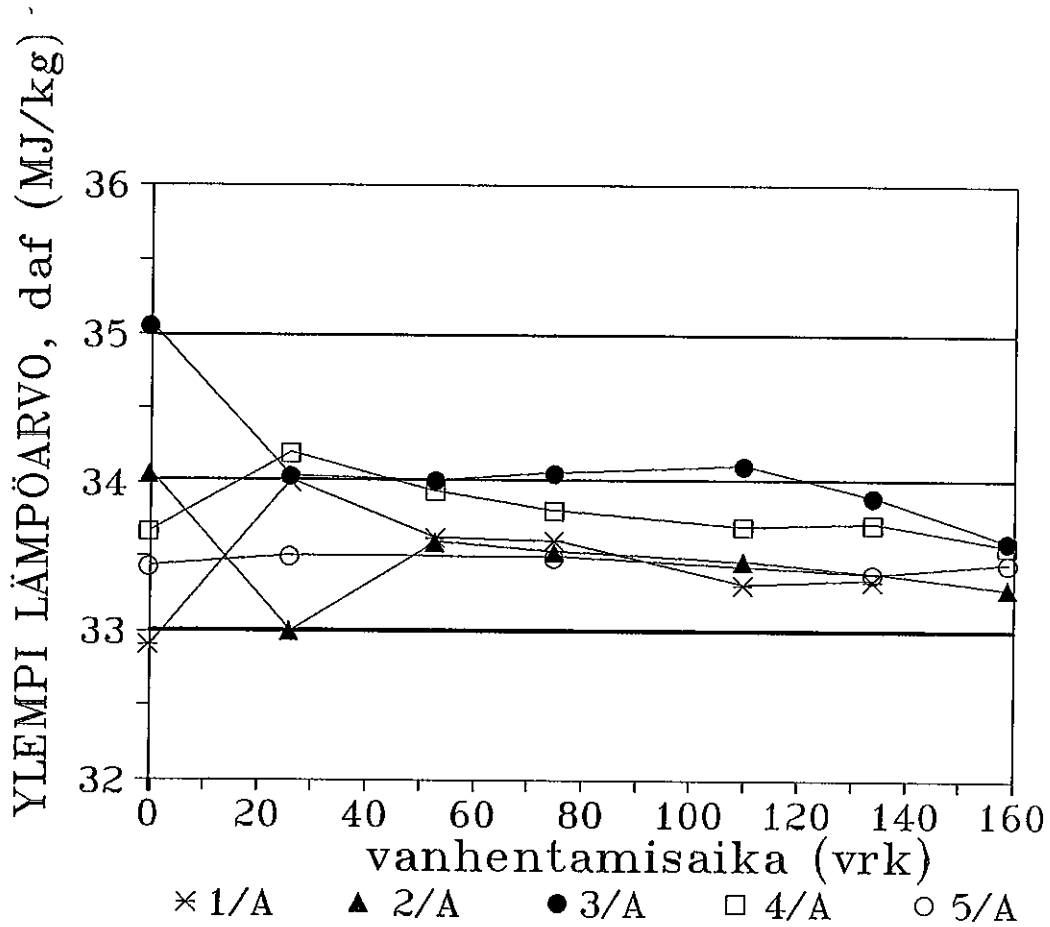
Vetypitoisuuksissa ei havaittu muutoksia määrittystarkkuuden rajoissa.

3.5.3 Typpipitoisuus

Typpipitoisuuksissa ei havaittu muutoksia määrittystarkkuuden rajoissa.

3.5.4 Rikkipitoisuus

Rikkipitoisuuksissa ei havaittu muutoksia määrittystarkkuuden rajoissa.



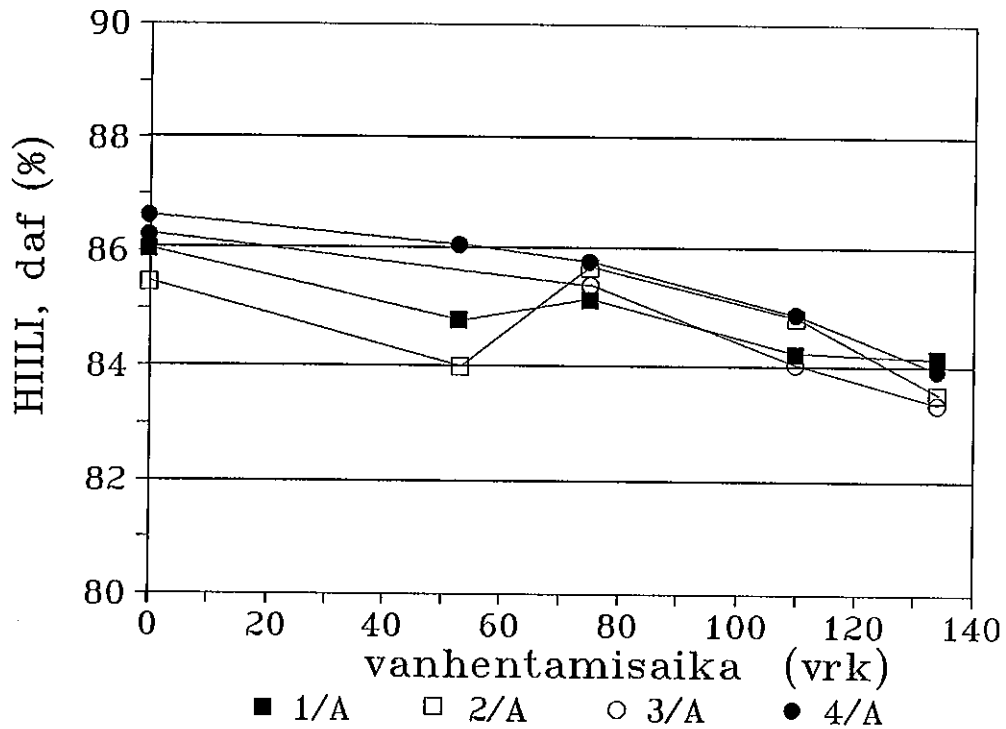
Kuva 5. Näytteiden lämpöarvon muuttuminen vanhentamisen aikana.

3.5.5 Happipitoisuus

Happipitoisuutta ei määritetty suoraan vaan se laskettiin tuhkan, hiilen, vedyn, typen ja rikin avulla vähentämällä näiden summa 100 %:sta. Näin saatavan ns. erotushapen arvon luotettavuutta heikentävät kaikkien em. määritysten virheet. Näytteiden 1/A, 2/A, 3/A ja 4/A kohdalla happipitoisuuksissa havaittiin kuitenkin varsin selvää nousua vanhentamiskokeiden kestäessä.

3.6 Paisumisluku (Free swelling index)

Näytteiden paisumisluvut olivat verraten alhaisia jo vanhentamiskokeiden alkaessa eikä vanhentamisen todettu aiheuttavan niihin merkittäviä muutoksia.

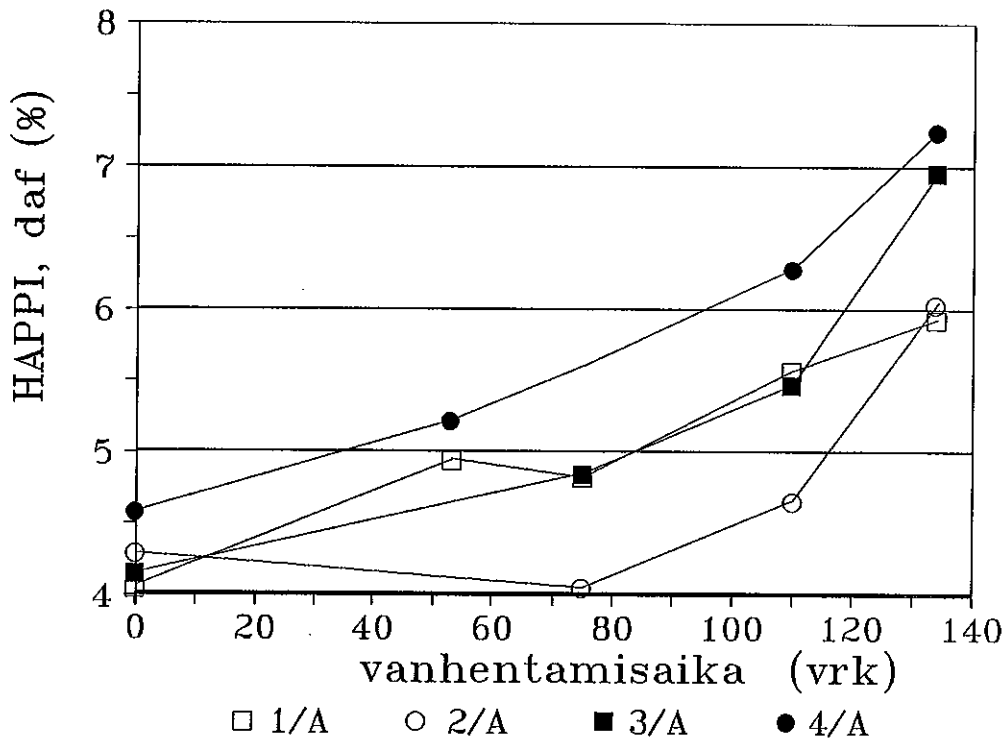


Kuva 6. Näytteiden hiilipitoisuuden muuttuminen vanhentamisen aikana.

3.7 Petrografiset ominaisuudet

Vanhenemisen vaikutuksia kivihiilen mikrorakenteeseen tutkittiin petrografisin menetelmin. Vanhenemisen on todettu vaikuttavan kivihiileen muodostamalla tietyn tyyppisiä mikrohalkeamia /6,7/. Pyriitillä on arveltu olevan merkitystä kivihiilen matalalämpötilaoksidaatiossa /8/. Tässä tutkimuksessa verrattiin pyriittiä sisältävien partikkeleiden säröisyyttä pyriittiä sisältämättömien säröisyyteen.

Mikrohalkeamia sisältävien partikkelien määrää määritettiin point-count-menetelmällä laskemalla. Tuloksena näistä määrittämisistä todetaan, että selvää trendiä mikrohalkeamien määrän suhteen ei hapettumisajan funktiona havaittu. Mikrohalkeamia sisältäviä partikkeleita oli runsaasti jo alkuperäisissä näytteissä, keskimäärin yli 80 % partikkeleista oli rikkoutunut. Syynä tähän todennäköisesti oli se, että näytteiksi valitut kivihiilet oli-



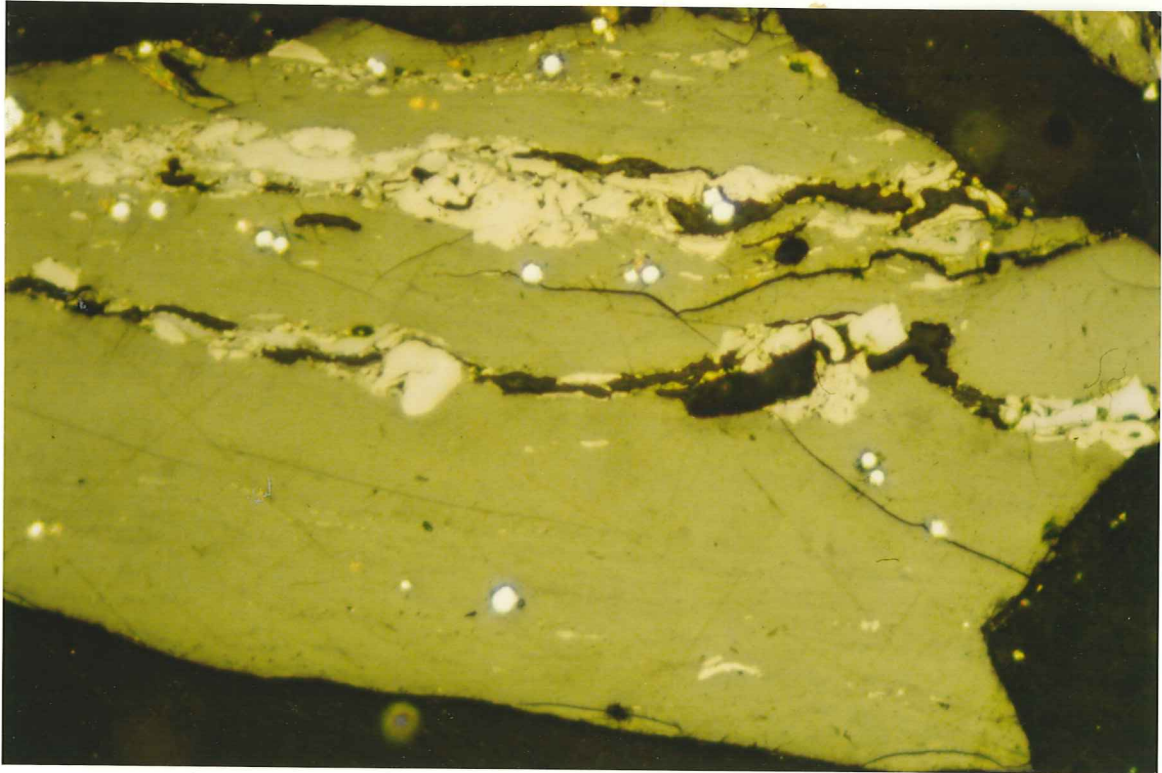
Kuva 7. Näytteiden happipitoisuuden muuttuminen vanhentamisen aikana.

vat hapettuneet ennen tutkimusta. Näytteet valittiin maahan tuoduista lasteista, joten niiden aikaisempaa varastointihistoriaa ei tunnettu. Myöskään pyrittiin lisäävää vaikutusta mikrohalkeamien syntyyn ei havaittu.

4 RAEKOON JA VANHENTAMISOLOSUHTEIDEN VAIKUTUKSET

Toisessa koesarjassa (sarja B) olivat näytteet 1/B ja 2/B samasta kivihiilestä murskaamalla ja fraktioimalla valmistetut rinnakkaisnäytteet, joiden rae-koot poikkesivat toisistaan. Vanhentamiskokeen aikana ei kuitenkaan havaittu oleellisia eroja näiden kahden näytteen käyttäytymisen välillä. Toisaalta yhden näyteparin perusteella ei voida tehdä kovin luotettavia johtopäätöksiä.

Toisessa koesarjassa tutkittiin myös kosteiden näytteiden jäätymisestä aiheutuvia muutoksia kivihiilen ominaisuuksissa. Näytteet jäädytettiin 73 vrk:n vanhentamisen jälkeen. Näytteiden pienestä lukumäärästä johtuen



Kuva 8. Varastoinnin aikana hapettuneen kivihiilipartikkelin sisältämiä mikrohalkeamia (kuvan pitkä sivu vastaa n. 300 μm).

tuloksia ei voida pitää erityisen luotettavina, mutta jäädyttämisen jälkeen näytteiden 3/B ja 4/B tuhkapitoisuuksissa havaittiin pientä nousua. Vastaa- vasti näiden näytteiden hiilipitoisuudet näyttivät hieman laskevan jäädyt- tämisen jälkeen. Luotettavien tulosten saamiseksi koesarja tulisi kuitenkin toistaa huomattavasti useammilla kivihiilinäytteillä.

5 JOHTOPÄÄTÖKSET

Tutkittiin laboratorio-olosuhteissa Suomeen tuotujen eri höyryhiililaatujen vanhenemista (matalalämpötilahapettumista) ja sen vaikutusta kivihiilen ominaisuuksiin. Vanhentamiskokeissa käytetyt koeolosuhteet (lämpötila, kaasuvirtaukset) oli valittu siten, että ne vastasivat verraten hyvin todelli- sia olosuhteita varastoauudessa. Useimmissa kirjallisuudessa esitetyissä la- boratoriomittakaavan kivihiilen vanhentamiskokeissa käytetyt olosuhteet ovat olleet huomattavasti ankarammat erityisesti lämpötilan osalta. Vas- taavasti tässä tutkimuksessa havaitut kivihiilen eri ominaisuuksien muu- tokset vanhentamisen aikana ovat useimmissa tapauksissa huomattavan pieniä verrattuna monissa muissa tutkimuksissa todettuihin muutoksiin.

Oma merkityksensä on myös sillä, että tässä tutkimuksessa käsitellyt kivihiilet ovat kaikki tavanomaisia kanavia Suomeen tuotuja kaupallisia hiiliä, jolloin ne ovat voineet olla ns. vanhentuneita (hapettuneita) jo kokeiden alkaessa. Toisaalta kaikki Suomessa käytettävä kivihiili on tuotu maahan ulkomailta, jolloin kivihiilen vanhentumisasteesta tuontivaiheessa ei aina ole tarkkaa tietoa. Tältä osin koejärjestely oli tehty nämä asiat huomioon ottaen.

Kivihiilen laboratoriomittakaavan vanhentamiskokeissa todettiin selviä merkkejä kivihiilen ominaisuuksien muutoksista tuhka-, hiili- ja happipitoisuuksissa sekä lämpöarvossa. Nämä kaikki ovat todennäköisesti seurausta kivihiilen adsorboimasta hapesta. Happi adsorboituu kivihiilen pintarakenteeseen, jolloin myös kivihiilen massa esimerkiksi tuhkapitoisuutta kohden laskettuna kasvaa. Samalla osa kivihiilen hiilestä saattaa reagoida hapen kanssa muodostaen hiilidioksidia. Massan kasvu todettiin myös vanhentamiskokeissa. Kirjallisuudessa on esitetty myös tutkimustuloksia, joissa kivihiilen tuhkapitoisuus on kasvanut varastoinnin aikana /1, 5/. Tällöin on varastoama on jo kuumentunut lähes itsesyttymispisteeseen saakka.

Kokeissa todetut muutokset olivat niin pieniä, ettei niiden perusteella voida vetää yksikäsitteisiä johtopäätöksiä varastoinnin aiheuttamista energiataloudellisista menetyksistä, eivätkä kivihiililaadut eronneet merkittävästi toisistaan. Maahan tuodut kivihiilastit saattavat olla jo niin pitkälle hapettuneita kaivoksesta louhimisen jälkeen tapahtuvien varastointien aikana, että lisähapettuminen on hidasta, ettei kivihiilen laatu olennaisesti huonone Suomen ilmasto-olosuhteissa, erityisesti jos varastointitekniikkaan (tiivistykseen) kiinnitetään huomiota.

KIRJALLISUUTTA

1. Kok, A., Field investigations of the calorific losses and self heating of coal piles, 3. European coal utilisation conf., Amsterdam, The Netherlands (1983)
2. Winschel, R.A., Wu, M.M, Robbins, G.A. & Burke, F.P., Low temperature coal weathering: its chemical nature and effect on coal properties, Proc. Int. Coal Science Conf., Maastricht, The Netherlands (1987)

3. Zetterlund, B., Självantändning i kollager. SVF-rapport 134, 1983.
4. Schmal, D., A model for the spontaneous heating of stored coal, Doctoral Thesis, Delft 1987, Technische Universiteit Delft
5. Tay, M., Hill, C.R. & Glasser, D.A., A study of the low temperature oxidation of coal, Fuel Processing Techn. 21, 81-97 (1989)
6. Benedict, L.G., Berry W.F., Recognition and measurement of coal oxidation. Bituminous Coal Research, Inc., Monroeville, Pennsylvania, 1964, 41 s.
7. Bengtsson, M., Moilanen, A., Undersökningar av weathering av kol vid kollagring. Studsvik Report EB/-84/85. 1984, 47 s.

CHANGES IN STEAM COAL DURING STORAGE - A LABORATORY WEATHERING TEST

Nieminen, M. & Moilanen, A.

*Technical Research Centre of Finland, Laboratory of Fuel
Processing Technology, SF-02150 Espoo, Finland

KEYWORDS: Coal, Weathering

INTRODUCTION

The aim of the test was to study the behaviour of coal grades imported to Finland during storage in the conditions typical especially of Finland's climate. One particular aim was to study, whether it is possible to determine, by laboratory tests and conventional coal testing methods, possible energy losses or quality deteriorating during storage. The study involved coal grades used in pulverized coal combustion.

A high number of studies of low-temperature oxidation of coal are reviewed in the literature /1/. In several studies, for example, losses in calorific value during storage have been found to be significant. In addition, quality deterioration during storage has been found especially in so-called caking characteristics. Weathering can also affect combustion by retarding devolatilization and thus reducing the reactivity of coke /4/. However, the quantitative results of the studies have varied considerably, and hence, it is difficult to evaluate economic losses due to coal storage.

The laboratory tests were carried out at temperatures corresponding to those in stockpiles and the conditions, such as air flow and moisture, were also otherwise comparable to those in real storage conditions.

EXPERIMENTAL

The test equipment used in the weathering experiments is shown in Figure 1. In the tests air was blown through the coal bed (abt 5×10^{-4} m/s)/2/. At times water vapour was added to the air. Otherwise dried air was used. Some samples were also frozen down to -20°C during the test. The weathering cycles ranged 98 - 159 days.

The samples were produced from larger lumps by crushing and sieving certain particle size fractions (1 - 2 mm for samples 1 - 5, 0.71 - 1.0 for sample 7, and 0 - 0.25 mm for samples 6, 8 and 9) for the crush (Table 1).

Table 1 Characteristics of the steam coal samples used in the tests

Sample	Ash (dry) wt-%	Volatile matter (dry) wt-%	Gross calorific value (dry) MJ/kg	Sulphur (dry) wt-%
1	18.4	28.3	26.85	1.2
2	23.5	27.0	26.07	1.1
3	14.6	31.1	26.96	1.7
4	9.9	35.2	30.36	1.0
5	14.1	26.8	28.74	0.5
6	12.2	34.4	30.55	0.8
7	10.4	36.4	30.79	0.8
8	18.5	24.4	26.45	0.4
9	20.5	29.0	26.96	0.9

Partial samples were taken by a riffle from the coals during the tests for the determination of different characteristics. The accuracy of the sampling method as to the ash content was checked before the test. The samples were stored cool in flushed double plastic bags (PE) in nitrogen atmosphere.

The weathering tests were carried out in two series. The temperature and the moisture content of the air blown through the sample bed were varied during the test cycles. Temperatures of 37 - 60 °C were used. In addition, one sample batch was kept at -20 °C for four days.

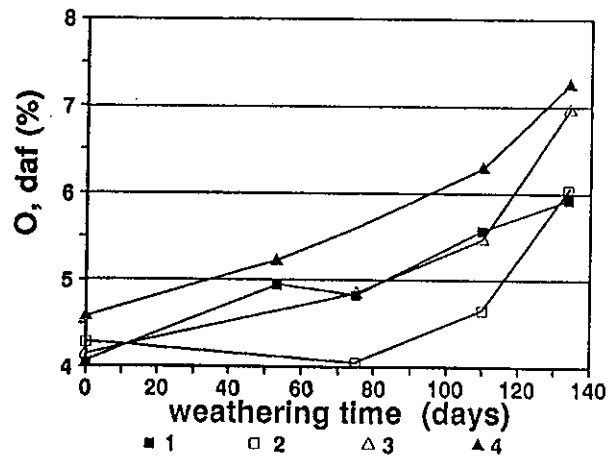
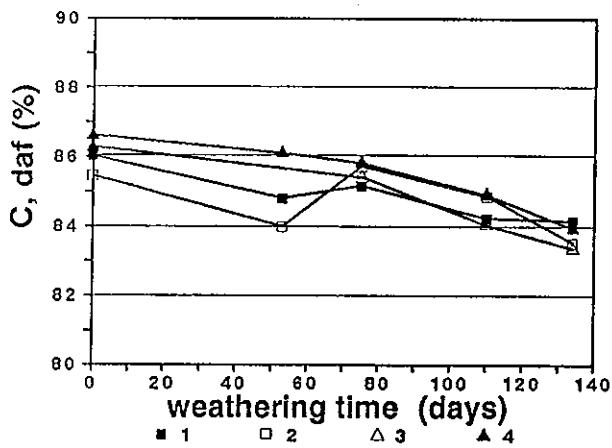
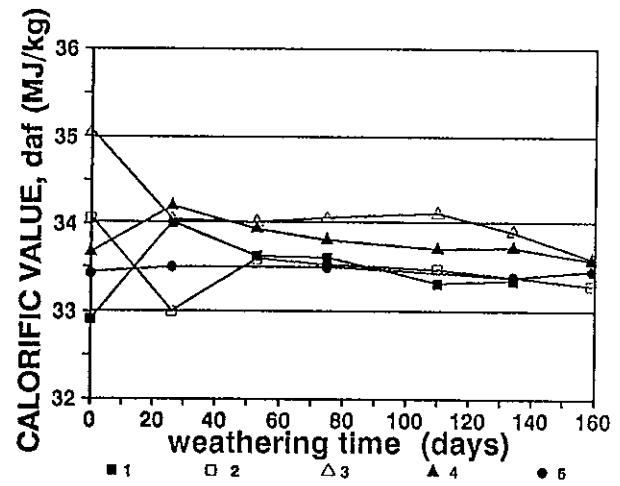
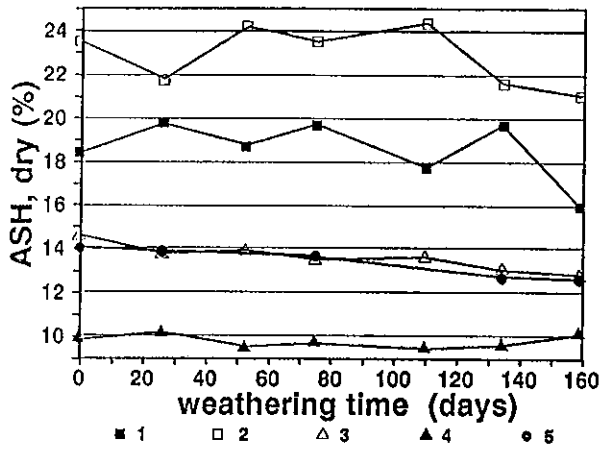
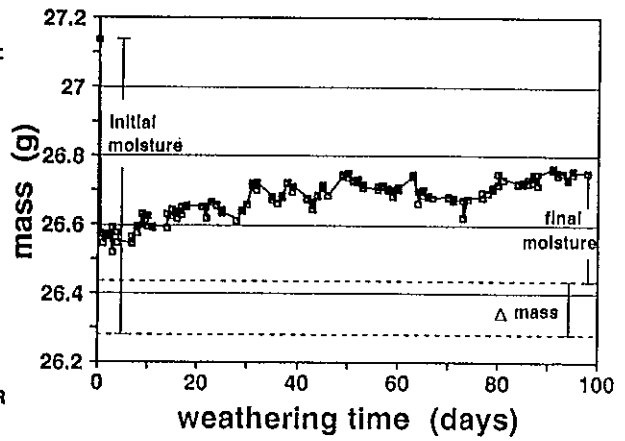
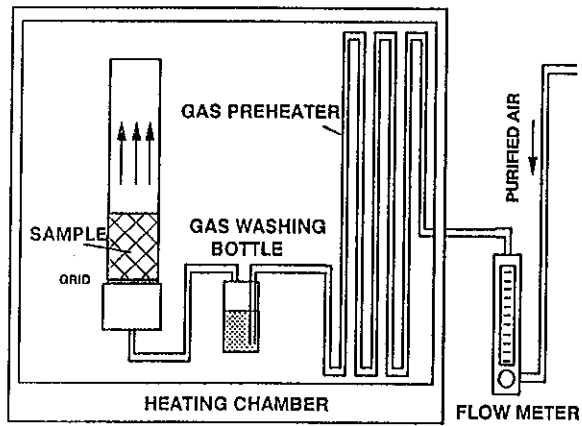
Characteristics, such as moisture content (ISO 589), ash content (ISO 1171), volatiles (ISO 562), calorific value (ISO 1928), C, H, N, (Leco CHN-600), S (ASTM D-4239) and FSI (ASTM D-720), were determined for the samples taken during the weathering tests.

In addition the microstructure of coal was studied by coal petrographic methods.

RESULTS AND DISCUSSION

Changes in characteristics were generally small. In many cases, possible changes due to weathering were not observed with conventional laboratory methods (samples 6 - 9). However, clear hints at weathering were monitored in some samples. Due to the rather small amount of the samples the statistic reliability cannot be considered good.

The moisture contents of the samples varied during the tests, following changes in the moisture content of gas, in the range of 0.8 - 3 %. The aim of the fairly significant changes in the moisture content was to create favourable conditions for weathering.



A slight growth in the mass of the coal sample was observed (Figure 2). This growth is probably due to the adsorption of oxygen on the surface of the coal. A corresponding growth has also been monitored in other studies of coal weathering /3/.

Changes in volatiles were very small. A slight reduction was found for some samples during the weathering test. These changes took place not until at 50 °C.

Losses in calorific value (Figure 4) were detected for several samples, for example samples 2, 3 and 4. The maximum losses were about 3 % (daf)/160 days for sample 3. For certain samples no losses in calorific value were obtained.

Any changes in elemental analysis were were not measureable within the range of measuring accuracy except that the carbon content (daf) was reduced (Figure 5). Correspondingly, the oxygen contents calculated as difference seemed to grow (Figure 6).

Low-temperature oxidation has been found to alter the microstructure of coal /5/. In the microscope this can be seen as typical microfractures. In our study the point-count method was applied to evaluate microfracture formation during weathering. Typical wedged-shaped fissures were detected in coal particles also at the beginning of the test, while an increase in their amount as a function of weathering was observed to some extent. This can be due to the fact that the coals used in the experiments were originally not fresh or the conditions during the weathering experiments were too mild for fissure formation. In particles containing framboidic pyrite the fracture formation was, however, often significantly strong compared to particles without pyrite.

ACKNOWLEDGMENT

The study was funded by the Finnish Ministry of Trade and Industry.

REFERENCES

1. Winschel, R. A., Wu, M. M., Robbins, G. A. & Burke, F. P. Proc. Int. Coal Science Conf., Maastricht (1987).
2. Schmal, D. A model for the spontaneous heating of stored coal. Doctoral thesis. Delft 1987, Technische Universiteit Delft.
3. Tay, M., Hill, C. R. & Glasser, D. A study of the low temperature oxidation of coal. Fuel Processing Techn. 21, 81 - 97 (1989).
4. Bengtsson, M. Combustion behaviour for a range of coals of various origins and petrographic composition. Doctoral thesis. Stockholm 1986, The Royal University of Technology.
5. Benedict, L. G. & Berry, W. F. Recognition and measurement of coal oxidation. Monroeville, PA, 1964, Bituminous Coal Research. 41 p.