

Obsah vody v tuhých palivech – důležitý a základní ukazatel kvality

Wassergehalt in festen Brennstoffen – wichtige und grundlegende Qualitätskennzahl

Wassergehalt gehört zu den wichtigen Qualitätskennzahlen von festen Brennstoffen. Er beeinflusst grundsätzlich nicht nur Produktionsqualität, sondern beteiligt sich auch auf der Richtigkeit und Genauigkeit der Bestimmung weiterer technologischer Brennstoffparameter, d.h. Asche- und Schwefelgehalt und Brennkraft. Das besonders damals, wenn die Ergebnisse auf den Ursprungsstand des Brennstoffes umgerechnet werden. Der Beitrag befasst sich sowohl mit den Normativvorgängen der Wassergehaltbestimmung in festen Brennstoffen als auch mit den Faktoren, die diese Bestimmung grundsätzlich beeinflussen und im Endeffekt können zu falschen Ergebnissen und mangelhaften Beschlüssen führen.

Water content in solid fuels – important and basis index of quality

Water content belongs among important qualitative indexes of solid fuels. It influences in a basic way not only production grade, but it also takes up a significant share of correctness and accuracy of determination of other technological parameters of fuels, i.e. ash, sulphur contents and net calorific value, specifically if results are being converted into the as-received fuel condition. The article deals with as standard procedures to assess the water content in solid fuels, so it discuss factors having a basic influence upon this determination and finally, which can contribute to incorrect results and erroneous conclusions.

Содержание воды в твердом топливе – важный и основной показатель качества

Содержание воды относится к значительным показателям качества твердого топлива. Оно принципиальным способом влияет не только на качество продукции, но содействует также правильности и точности установления дальнейших технологических параметров топлива, т.е. содержания золы, серы и теплотворной способности, именно если результаты пересчитываются на первоначальное состояние топлива. Статья занимается как нормативными методами определения содержания воды в твердом топливе, так и дискуссией о факторах, оказывающих принципиальное влияние на такое определение и с окончательной последовательностью могут содействовать неправильным результатам и ошибочным выводам.

Obsah vody v tuhých palivech – důležitý a základní ukazatel kvality

Obsah vody patří mezi významné kvalitativní ukazatele tuhých paliv. Zásadním způsobem ovlivňuje nejen jakost produkce, ale významně se podílí také na správnosti a přesnosti stanovení dalších technologických parametrů paliv, tj. obsahu popela, síry a výhřevnosti, zejména tehdy, pokud jsou výsledky přepočítávány na původní stav paliva. Článek se zabývá jak normativními postupy stanovení obsahu vody v tuhých palivech, tak diskutuje faktory, které mají zásadní vliv na toto stanovení a v konečném důsledku mohou přispět k nesprávným výsledkům a chybným závěrům.

1. Úvod

Spolehlivé informace o kvalitě uhlí mají zásadní význam zejména pro energetiku, pro kterou je uhlí základní výrobní surovinou. Nesprávné posouzení užité hodnoty energetického uhlí se projeví nejen v ceně, ale i v technologickém procesu zhoršením spolehlivosti provozních zařízení nebo nevhodným využíváním.

Bez hodnověrných informací o jakosti uhlí je rovněž obtížné vypracovat objektivní palivo-energetickou bilanci a zamezit tak nežádoucím disproporcím mezi zdroji a potřebou.

Stanovení správných hodnot jednotlivých kvalitativních znaků tuhých paliv, mezi než patří hlavně obsah vody, popela, spalné teplo, výhřevnost a obsah síry, není jednoduché a je ovlivněno především značnou fyzikální a chemickou heterogenitou uhelné matrice. Ve správném a přesném zjištění obsahu vody spočívá jistota správného a přesného stanovení všech kvalitativních ukazatelů uhlí.

Vzhledem k důležitosti obsahu vody v uhlí jako velmi významnému parametru pro stanovení výhřevnosti paliva jsou v předloženém článku shrnuty jak postupy stanovení obsahu vody, tak faktory zásadně ovlivňující toto stanovení.

2. Obsah vody v uhlí

Voda jako nehořlavá složka paliva snižuje nejen jeho energetickou hodnotu, ale také ovlivňuje jeho povrchové vlastnosti a následně všechny fyzikální a chemické procesy v něm probíhající.

Obsah vody v těženém uhlí závisí zejména na stupni prouhelnění, genetickém typu, na hydrogeologických podmínkách dané lokality, na statickém tlaku nadloží (na jeho mocnosti) a je částečně ovlivňován i obsahem a charakterem popelovin, a také podmínkami a způsobem těžby.

Obsah vody v hnědouhelných slojích od okamžiku jejich odkrytí klesá. Po uvolnění uhlí z rostlé sloje, kde je voda pod určitým přírodním napětím, je její odpařování rychlejší. Zvláště rychlý je její výpar během drcení a mletí uhlí. Tyto nezjistitelné ztráty vody, které začínají odkrytím uhelné sloje a pokračují až do dosažení rovnovážného stavu obsahu vody v uhlí s vlhkostí okolní atmosféry, probíhají bez jakéhokoliv zásahu prakticky stále. Vypařování vody způsobuje nejen změny v obsahu vody a tím ve složení uhlí, ale také změny mechanických vlastností, jako je pevnost, soudržnost, vnitřní tření atd.

Voda je pod napětím obsažena nejen v rostlé sloji, ale i ve všech zrnech vytěženého uhlí. Po jejich otevření drcením nebo mletím dochází k dalšímu výparu vody do okolí. Podchytit tedy správně obsah vody v uhlí je iluzorní, neboť při stále pokračujícím odpařování dochází nepřetržitě ke snižování jejího obsahu.

Zjistit obsah vody v uhlí lze až ve stadiu, kdy je možné vzorek uhlí poprvé zvážit, což bývá prakticky až po jeho rozemletí a dalších úpravách, tedy v takovém stadiu, do kterého se vzorek právě dostal při stále pokračujícím odpařování vody.

Voda je na tuhá paliva vázána různými způsoby. Část vody, která je vázána na popeloviny, je voda hydrátová. Část vody chemicky vázané na organickou hmotu paliva je voda konstituční. Voda hydrátová a konstituční se uvolňují z paliva až při teplotách

rozkladu (počítají se do hořlaviny) a při běžném zjišťování základních technologických ukazatelů se nestanovují. Pro analýzu má význam voda volná a vázaná.

Volná voda, kterou lze od paliva oddělit odstředěním, odkapáváním nebo filtrací, se nazývá přimíšená voda a obsahují ji kaly nebo prané uhlí. Tato povrchová voda nenáleží vlastně k uhelným složkám a je druhotnou příměsí.

Zbývající podíl celkové vody v uhlí tvoří voda kapilárně vázaná, která se dělí na hrubou, hygroskopickou a okludovanou.

Volným vysycháním na vzduchu ztrácí palivo postupně kapilární vodu až po určitou mez, která je dána teplotou a relativní vlhkostí okolní atmosféry, kdy tenze vodní páry v uhlí je v rovnováze s tenzí páry okolní atmosféry. To znamená, že proschlá paliva neztrácejí při přechovávání na vzduchu za shodných podmínek další vodu. Vysycháním uvolněného množství vody je hrubá voda (W_{ex}) a z kapilárně vázané vody zbývá v palivu hygroskopická a okludovaná voda.

Sušením za zvýšené teploty při 105 - 110°C se z paliva uvolňuje hygroskopická voda a toto množství vody se analyticky nazývá zbylá voda (W_h).

Veškerá voda (W_t') v palivu odpovídá pak součtu hrubé a zbylé vody.

Okludovaná voda představuje malé množství vody, které se z uhlí neuvolní ani usilovným sušením a uvolňuje se teprve při teplotách rozkladu paliva.

3. Stanovení obsahu vody

V tuhých palivech se stanovuje voda veškerá (W_t'), skládající se z vody hrubé (W_{ex}) a zbylé (W_h). Stanovení obsahu vody se provádí podle ČSN 44 1377 Tuhá paliva - Stanovení obsahu vody.

Odběr vzorku uhlí

Ke správnému stanovení obsahu hrubé, zbylé a veškeré vody je třeba odebrat a upravit zvláštní vzorky paliva, určené pouze pro toto stanovení.

Odběr vzorku uhlí ke stanovení obsahu vody je první, základní, nejdůležitější a rozhodující, ale také neopakovatelnou etapou správného stanovení, a tím i kvalitního hodnocení tohoto jakostního znaku. Při nesprávném vzorkování se získá nesprávný výsledek a v konečném důsledku chybný závěr. Při odebírání vzorku se vyčleňuje ze zkoumaného celku jeho část, tj. vzorek, který má být reprezentativní, to znamená, musí mít stejné vlastnosti jako zkoumaný celek. Vzhledem k tomu, že uhlí je materiál heterogenní, je nutno při vzorkování dodržovat určité zásady. Vzorek je tím správnější, čím více podílů se odebere z různých míst vzorkovaného množství uhlí. Jednotlivé podíly, tzn. dílčí vzorky, jsou odebírány libovolně v prostoru, příp. čase, ale především nezávisle, se stejnou pravděpodobností výběru.

Stanovení obsahu hrubé vody - W_{ex}

Obsah hrubé vody (W_{ex}) se stanoví sušením při teplotě laboratoře nebo v sušárně při teplotě max. 40 °C (pro hnědá uhlí). Maximální velikost zrna pro stanovení obsahu hrubé vody nesmí být větší než 20 mm. Hmotnost vzorku v kg nesmí být menší než 0,1x rozměr maximálních zrn v mm, ne však menší než 500 g.

Vzorek paliva pro stanovení obsahu hrubé vody se rovnoměrně rozprostře na zvážený podnos a ponechá se volně předsoušet v místnosti s dobrou ventilací nebo v sušárně, s občasným promícháváním obsahu tak dlouho, dokud rozdíl mezi dvěma posledními váženími v průběhu posledních dvou hodin není menší než 0,3 % původní navážky.

Pro rychlejší odpaření hrubé vody je normou povoleno předsoušet vzorek v sušárně za zvýšené teploty 40 °C maximálně 8 hodin. U hnědých uhlí s obsahem veškeré vody nad 35 % lze prodloužit dobu sušení. Po sušení se podnos se vzorkem vyjme ze sušárny a ponechá se volně sušit při teplotě místnosti. Vzorky se pravidelně promíchávají, dokud rozdíl hmotnosti za poslední hodinu mezi dvěma váženími není větší než 0,3 % původní navážky.

Obsah hrubé vody (W_{ex}) v % hmot. se vypočte podle vztahu:

$$W_{ex} = \frac{m_1 \cdot 100}{m}$$

kde m_1úbytek hmotnosti při sušení navážky paliva (g)

mhmotnost navážky paliva (g)

Stanovení obsahu vody zbylé - W_h

Obsah zbylé vody (W_h) se stanoví v laboratorním vzorku, tj. vzorku o zrnění pod 3 mm a hmotnosti ne menší než 500 g, sušením při teplotě 105 - 110 °C po stanovení obsahu vody hrubé.

Vzorek po stanovení obsahu hrubé vody se upraví na vzorek laboratorní bez zmenšování hmotnosti. Úpravu laboratorního vzorku je třeba provést v co nejkratší době, aby se zamezilo změnám v obsahu vody. Z laboratorního vzorku se odváží do váženek asi 10 g vzorku s přesností 0,001 g. Váženky se vzorkem se vloží do sušárny, předem vyhřáté na teplotu 105-110°C, a vzorky se při této teplotě suší po dobu 90 minut.

Po skončení sušení se váženky se vzorky vyjmou a ponechají se zchladnout v exsikátoru. Po dosažení teploty místnosti se zváží. Kontrolně se suší dalších 30 minut, dokud rozdíly mezi dvěma váženími nejsou menší než 0,1 %.

Obsah zbylé vody (W_h) v % hmot. se vypočte podle vztahu:

$$W_h = \frac{m_1 \cdot 100}{m}$$

kde m_1úbytek hmotnosti při sušení navážky paliva (g)

mhmotnost navážky paliva (g)

Stanovení obsahu veškeré vody – W_t^r

Obsah veškeré vody (W_t^r) v % hmot. se vypočte jako součet hrubé a zbylé vody podle vztahu:

$$W_t^r = W_{ex} + W_h \frac{100 - W_{ex}}{100}$$

4. Faktory ovlivňující stanovení obsahu vody

Stanovení obsahu vody je ovlivněno řadou faktorů, z nichž nejvýznamnějšími jsou velikost zrn předsoušeného vzorku uhlí, hmotnost vzorku, výška vrstvy vzorku a podmínky prostředí, za nichž vzorek uhlí dosahuje rovnováhy. Vzhledem k tomu, že laboratorní vzorek uhlí od svého rozemletí až do stavu na vzduchu proschlého se stále mění, pracuje se při stanovení obsahu vody se vzorkem, který se doslova mění pod rukama.

Při stanovení obsahu hrubé a zbylé vody, a tedy i veškeré vody, působí na výsledky stanovení řada vlivů, které je možno shrnout do třech základních skupin:

- 1) vliv složení paliva, fyzikálních vlastností, velikosti zrn, poměru zrn různé velikosti, stupně prouhelnění, porozity a vlastností pórů (velikosti, tvaru, propojení)
- 2) vliv prostředí předsoušení, jeho vlhkosti, teploty a jejich trvání, výkyvů a opakování, ročního období, doby nutné k dosažení stavu na vzduchu proschlého vzorku paliva
- 3) vliv manipulace se vzorkem.

Každá mezioperace, mletí, homogenizování, přesypávání, má za následek ztrátu vody. Tato ztráta je tím větší, čím menší je zrnitost uhlí. U vzorků uhlí s nejvyšším obsahem vody dochází při manipulaci k největším ztrátám vody výparem.

Složení vzorků uhlí

Na výsledky stanovení obsahu vody má vliv složení paliva, neboť u vzorků uhlí s vyšším obsahem popela je vždy obsah hrubé, zbylé a tedy i veškeré vody nižší. Při vysokém obsahu popela ve vzorku je podíl uhelné hmoty nižší, je tedy nižší i obsah vody, protože hlavní podíl vody je obsažen v uhelné hmotě a ne v minerální složce uhlí, tj. v popelovinách.

Velikost zrn vzorků uhlí

Podle ČSN 44 1377 se obsah hrubé vody W_{ex} může stanovit ve vzorku zrnění pod 3 mm, pod 10 mm i pod 20 mm. Zrnění, důležité z hlediska homogenity vzorků paliva, je důležité i při předsoušení vzorků. Čím drobnější jsou zrna, tím je zaručena větší homogenita a při předsoušení je dříve dosažen stav na vzduchu proschlého vzorku.

Hrubší zrna reagují na vlhkost prostředí a jeho změny pomaleji než zrna drobná a odpařování vody je pomalejší. Obsahuje-li vzorek stejného uhlí větší zrna, vypaří se méně vody při jeho předsušení za podmínek stanovení. Na druhé straně tím více vody v těchto větších zrnech zůstává a to za stejných podmínek vlhkosti okolního prostředí. Tato skutečnost ovlivňuje především stanovení obsahu vody zbylé. V laboratořích je pak možno zjistit vždy nižší obsah vody zbylé, než je skutečný.

Stav paliva na vzduchu proschlého tak, jak uvádí odpovídající ČSN, není při různé velikosti zrn zcela jednoznačný pojem. Vzorky hnědého uhlí hrubšího zrnění, na vzduchu proschlé, vodu opět po novém rozemletí vypařují a to i v tomtéž prostředí, ve kterém byly v rovnováze.

Ke zjištění skutečného obsahu vody a to jak hrubé, tak veškeré, jsou drobná zrna odebraných vzorků uhlí nesporným záporem, a to z toho důvodu, že během mletí a manipulace se vzorkem menšího zrnění dochází k větším ztrátám vody. Je logické, že tyto ztráty se zvyšují s rostoucím obsahem vody v uhlí. U uhlí s obsahem veškeré vody okolo 35 % rozdíly mezi vzorky zrnění 0-3 mm a 0-10 mm představují až 1 %.

Uvedené skutečnosti platí také pro stanovení obsahu vody zbylé. Rozdíly mezi zjištěnými obsahy jsou pak tím větší, čím větší jsou rozdíly mezi velikostí zrn analyzovaných vzorků. Čím více má vzorek zrn většího rozměru, tím více se liší zjištěný výsledek stanovení obsahu zbylé vody od skutečnosti. Otevřením zrn při jejich rozemletí na předepsané zrnění dochází k výparu vody, která nemůže být odstraněna ani při dlouhodobém sušení vzorků v pásmu předepsaných teplot, ale která také není podchycena v analytickém vzorku, resp. vzorku analytického zrnění. Jedná se o skutečné ztráty, které nelze analytickými metodami zjistit.

Hmotnost vzorku uhlí

S velikostí zrn úzce souvisí hmotnost vzorku uhlí, navažovaného ke stanovení obsahu vody. Čím větší je navážka, tím větší je přesnost a tedy průkaznější výsledek. Jestliže odpovídající ČSN předepisuje navážku vzorku uhlí o zrnění 0-3 mm ke stanovení obsahu vody minimálně 500 g, pak zcela zákonitě vzorek uhlí s větším zrněním by měl mít vyšší navážku.

Vyšší navážka vzorku však vyžaduje větší podnos a tedy větší prostor a v podstatě znamená mnohem větší výpar vody než při nižší navážce vzorků. Při větším počtu analyzovaných vzorků je však tento způsob v laboratořích nerealizovatelný. Efekt sušení je totiž malý a stavu paliva na vzduchu proschlého lze dosáhnout až po velmi dlouhé době.

Pórozita vzorků uhlí

Uhlí, které je prostoupeno celou řadou trhlin, je v podstatě pravým koloidem, u něhož je systém pórů většinou otevřený. Pórozita uhlí pak spolu s jeho specifickým povrchem rozhoduje o všech povrchových změnách, sušení vzorku nevyjímaje. Vnitřní uspořádání uhlí je tvořeno systémem mikropórů, mezopórů a makropórů.

Kapilární prostory vnitřního povrchu, které prostupují zdánlivě kompaktní hmotu uhlí, úzce souvisí s výparem vody, obsažené v kapilárách. Při odpařování vody nejprve odchází voda z největších kapilár, kde je nejvyšší tlak vody. Výpar vody z nejužších kapilár nastává až při nejnižší relativní vlhkosti.

Prostředí předsušení vzorků uhlí

Na průběh předsušení vzorků uhlí v laboratoři při stanovení obsahu vody má rozhodující vliv prostředí laboratoře, tj. jeho relativní vlhkost a teplota.

V průběhu roku se v prostředí každé laboratoře mění relativní a absolutní vlhkost, teplota a tlak. Tyto výkyvy jsou způsobeny roční dobou. V topných měsících je ve všech laboratořích relativní a absolutní vlhkost nejnižší, v letních nejvyšší. Vzhledem k tomu, že laboratoře jsou v různých zeměpisných polohách, v místech s velkou i nižší vlhkostí, v závodech situovaných v různých místech (blízkost chladících věží), ale i ve velkých městech, kde je vlhkost nejnižší, existují i při základních změnách mezi letním a zimním obdobím ještě specifické rozdíly jednotlivých lokalit a to i ve stejné roční době.

Na základě změn ve vlhkosti prostředí mohou zjistit laboratoře v průběhu roku u stejného druhu uhlí jiný obsah vody hrubé i vody zbylé, a to i při jinak stejném složení vzorků. Vzorky předsušené v zimě mohou na nezkušené pracovníky působit dojmem přesušení, vzorky předsušené v létě mohou naopak působit dojmem nedostatečného vysušení. Z uvedených skutečností vyplývá, že problematiku stanovení obsahu vody v uhlí je třeba dobře znát.

Při předsušení vzorků se změny prostředí projevují v první řadě na obsahu vody hrubé. Mezi letním a zimním obdobím bývají při dosažení stavu vzorku na vzduchu proschlého rozdíly v obsahu vody až 6 %.

Předsušení vzorků v laboratoři neprobíhá rovnoměrně. Vlivem výkyvů vlhkosti v denní a noční době dochází střídavě k rychlejšímu a pomalejšímu odpařování vody. Při neznalosti procesu mohou tyto výkyvy vést k domněnce, že úbytek hmotnosti již odpovídá ČSN 44 1377. Největší výpar nastává na začátku předsušení, tj. v prvních dnech sušení vzorků.

5. Souhrn

Na faktu, že se metodami závaznými pro stanovení obsahu vody při jejím stálém vypařování nedá skutečný obsah vody v uhlí zjistit, nelze nic změnit.

Při stanovení je třeba věnovat velkou pozornost všem okolnostem stanovení, které se zdánlivě zdají být malichernými. Dosah těchto okolností je důležitý jako při málokterém stanovení.

Z výše uvedených skutečností vyplývá, že každý obsah vody, ať hrubé či jiné, pokud jsou vzorky předsušeny do stavu na vzduchu proschlého, je údajem plně platným za určitých okolností, jako je velikost zrn, doba sušení atd. Z uvedeného důvodu je třeba sledovat a evidovat všechny faktory, které se jakkoliv podílejí na výsledku stanovení.

6. Literatura

1. ČSN 44 1377 Tuhá paliva. Stanovení obsahu vody
2. ČSN ISO 5069 Hnědá uhlí a lignity – Zásady vzorkování, část 1: Vzorkování pro stanovení obsahu vody a obecný rozbor
3. ČSN ISO 5069 Hnědá uhlí a lignity – Zásady vzorkování, část 2: Úprava vzorků pro stanovení obsahu vody a obecný rozbor
4. ČSN 44 1304 Tuhá paliva. Metody odběru a úpravy vzorků pro laboratorní zkoušení

7. Termíny a názvosloví

Hrubý vzorek:	vzorek složený z předepsaného počtu dílčích vzorků, odebraný bezprostředně z paliva a charakterizující průměrnou jakost.
Dílčí vzorek:	množství paliva odebrané z jednoho místa jedním pohybem zařízení pro odběr vzorku.
Laboratorní vzorek:	vzorek získaný úpravou hrubého vzorku na zrnění 0 - 3 mm, popř. 0 - 10 mm, který je určen pro laboratorní zkoušení nebo přípravu analytických vzorků.
Analytický vzorek:	vzorek zrnění pod 0,2 mm, získaný úpravou hrubého vzorku, který je určen pro analýzy.
Hrubá voda (W_{ex}):	část veškeré vody paliva, která se vypaří ze vzorku při sušení do stavu na vzduchu proschlého,
Zbylá voda (W_h):	část veškeré vody paliva, která zůstane ve vzorku po dosažení stavu na vzduchu proschlého,
Veškerá voda (W_t):	celkový obsah hrubé a zbylé vody v palivu.