VÄRMEFORSK

STIFTELSEN FÖR VÄRMETEKNISK FORSKNING

Termisk avdrivning av kvicksilver från kol

Ying-Hua Lee
Bengt Steen

BRÄNSLETEKNIK 235

Termisk avdrivning av kvicksilver från kol

Ying-Hua Lee, IVL, Göteborg
Bengt Steen, IVL, Göteborg

STIFTELSEN FÖR VÄRMETEKNISK FORSKNING
BOX 6405 · 113 82 STOCKHOLM · TEL. 08/ 34 09 80

Augusti 1986
ISSN 0282-3772

L86/026

TERMISK AVDRIVNING AV Hg FRÅN KOL

Ying-Hua Lee
Bengt Steen

Göteborg 1986-05-16

INSTITUTET FÖR VATTEN-
OCH LUFTVÅRDSFORSKNING

Study of the thermal vaporization process of Hg from coal

Abstract

It was suggested in an earlier report that Hg might be vaporized from coal by heating and that this process might be used in order to decrease Hg-emissions from coal firing. This paper reports dynamic experiments concerning the thermal vaporization of Hg from different types of coal. The experiments were performed at various conditions of temperature, heating time, flow rate and gas composition. Equilibrium calculations concerning the thermal dissociation of HgS, which is believed to be the form mainly occurring in coal, were carried out.

Key words:

mercury
coal
vaporization
conrol
heating

Termisk avdrivning av Hg från kol

Sammanfattning

I ett tidigare arbete visade det sig att kvicksilver kunde avdrivas från kol vid upphettning. Denna rapport redogör för dynamiska experiment som utförts för att studera den termiska avdrivningen. Försök har utförts med olika typer av kol vid olika temperaturer, upphettningstider, gasflöden och gassammansättningar. Jämviktsberäkningar för den termiska nedbrytningen av HgS har genomförts.

Inledning

I en tidigare rapport (Lövblad och Steen, 1979), visades att kvicksilver kunde drivas av från stenkol genom upphettning till måttliga temperaturer. Det pekades också på möjligheten att använda denna teknik för att minska kvicksilveremissionerna från koleldning.

Två viktiga frågor var emellertid obesvarade. Var denna process snabb nog och var de resultat som erhållits representativa för andra sorters kol?

För att med rimlig säkerhet kunna svara på dessa frågor studerades avdrivningen av Hg från kol mer noggrannt, både teoretiskt och praktiskt. Denna studie rapporteras här.

Termodynamik

Huvudsyftet med jämviktsberäkningarna var att ta fram dynamiska data om dissociationen av HgS.

$$HgS(s) \rightleftharpoons Hg(g) + S(l) \qquad ....(1)$$

Svar söktes till följande frågor:

I vilken riktning sker reaktion (1)?

Hur inverkar temperaturen på HgS:s dissociation?

Beräkningsgång

Jämviktskonstanten K_p för reaktionen (1) vid olika temperaturer beräknades med utgångspunkt från två antaganden:

I) Ingen blandning sker mellan ingående faser

II) Hg kan i gasform betraktas som en ideal gas

Jämviktskonstanten (K_p) vid 298^0K bestämdes ur följande samband:

$$-RT \ln K_{p298} = \Delta G^0 \qquad ....(2)$$

$$\Delta G^0 = \Delta G^0{}_f(Hg,g) + \Delta G^0{}_f(S,l) - \Delta G^0{}_f(HgS,s) \qquad ....(3)$$

där $K_p = p_{Hg}$. $\Delta G^0{}_f$ och ΔG^0 anger den fria bildningsenergin

vid standardtillstånd för ett enskilt ämne resp. för reaktion (1). g,l och s anger ämnets fas, dvs gas, vätska resp. fast tillstånd.

Van't Hoffs ekvation användes för att beräkna K_p vid andra temperaturer än 298^0K:

$$\frac{d\ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \qquad \ldots\ldots (4)$$

ΔH anger entalpiändringen för reaktion (1)

Eftersom entalpiändringen är en funktion av temperaturen, kan - i de fall fasförändringar ej sker - ΔH i ekvation (4) skrivas:

$$\Delta H = \Delta H^0 + \int \nu_i C_p(i)\, dT \qquad \ldots\ldots (5)$$

där, ΔH^0 = entalpiförändringen för reaktion (1) vid standardtillstånd

i = ett löpnummer för de i reaktion (1) ingående ämnena

$C_p(i)$ = värmekapaciteten av ämne i vid konstant tryck

ν_i = antalet mol av ämne i i reaktion (1)

Om ett enkelt matematiskt uttryck för C_p i förhållande till temperaturen är tillgängligt för varje ämne, som ingår i reaktion (1) så kan K_p beräknas för temperaturer andra än 298^0K utgående från ekvation (4) och (5).

I vårt fall kunde någon enkel funktion inte påträffas där C_p för S(l) anges som funktion av temperaturen. En förenklad metod användes därför. Den beskrives nedan.

Vid en given temperatur, T_2, bestäms entalpiförändringen för reaktion (1), ΔH_{T_2} i ett smalt temperaturintervall utgående från sambanden

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \left[(\Sigma \nu_i C_p(i))_{T_2} + (\Sigma \nu_i C_p(i))_{T_1} \right] \cdot 0,5 \cdot (T_2 - T_1) \quad \ldots\ (6)$$

$$\text{och } \Delta H_{T_1} = \Delta H^0_{298} = \Delta H^0_f(\text{Hg,g}) + \Delta H^0_f(\text{S,l}) - \Delta H^0_f(\text{HgS,s}) \quad \ldots\ (7)$$

där $\Sigma \nu_i C_p(i) = C_p(\text{Hg,g}) + C_p(\text{S,l}) - C_p(\text{HgS,s})$

ΔH^0_{298}, ΔH^0_f anger entalpiändringen för reaktion (1) resp. bildning av ämnet vid standardtillstånd.

Med kända litteraturdata på $C_p(i)$ vid en given temperatur och på ΔH^0_f för Hg, S och HgS, kan ΔH_{T_1} och ΔH_{T_2} beräknas från ekvationerna (6) och (7). K_{p_2} bestämdes sedan med den integrerade formen av Van't Hoff:s ekvation:

$$\ln K_{p_2} - \ln K_{p_1} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \quad \text{där} \quad \Delta H = 0.5 \times (\Delta H_{T_1} + \Delta H_{T_2}) \text{ och}$$

$K_{p_1} = K_p$ (at 298^0K).

Erhållna värden för K_{p_2} och ΔH_{T_2} användes sedan på samma sätt som K_{p_1} och ΔH_{T_1} för bestämning av K_{p_2} och ΔH_{T_2} vid en annan temperatur.

Litteraturdata för ΔH^0_f, ΔG^0_f och $C_p(i)$ återges i tabell 1 och 2.

Experimentellt

Dynamiska experiment hos den termiska avdrivningen av Hg från kolpulver studerades genom att använda den anordning som visas i figur 1. Ett tunt lager av kol med en vikt av cirka ett gram lades i ett förvärmt kvartsskepp, vilket placerades i mitten av en rörugn med rör av Pyrex. Kolprovet upphettades därvid snabbt till den i ugnen rådande temperaturen. En ström av förvärmd kvävgas eller kvävgas-syreblandning passerade genom Pyrex-röret. Efter en viss tid avbröts försöket och kolprovet fick svalna ett kort ögonblick innan det placerades i en syradiskad plastburk.*)

Hg-innehållet i kolprovet bestämdes efter upphettningsförsöket med neutronaktiveringsanalys. Ett antal obehandlade kolprover analyserades även på Hg med samma metod.

Tre olika koltyper studerades vid olika temperaturer, upphettningstider, flödeshastigheter och syrehalter. Allmänna data om använda kolsorter visas i appendix 1.

*) Experimenttesterna utfördes av Thomas Hulander, IVL.

Kvartsskeppet rengjordes med kungsvatten innan det användes i ett försök. Pyrexröret rengjordes på samma sätt med några försöks mellanrum (högst 4 gånger). Förändringen av halten flyktiga ämnen i kolproven och i kolpulvrets reaktivitet bestämdes även.

Resultat och diskussion

Jämviktsberäkningar

Resultaten från jämviktsberäkningar avseende den termiska dissociationen av HgS presenteras i tabell 3 och figur 2. Det framgår där att Hg:s jämviktstryck ökar snabbt med ökande temperatur (T) och att $-\ln P_{Hg} (=-\ln K_p)$ är linjärt beroende av T^{-1} över det studerade temperaturområdet. Vid 300^0C är Hg:s jämviktstryck 0.48 g/m^3. Om HgS är den dominerande formen av Hg i kol behövs det endast 0.5 l kvävgas vid 300^0C för att vid jämvikt ta hand om avdrivet Hg från 1 kg kol med ett innehåll av 0.1-0.2 mg Hg.

Som framgår av tabell 3 är jämviktstrycket av Hg vid 327^0C ungefär 100 gånger högre än vid 227^0C. Det är alltså önskvärt att använda så hög temperatur som möjligt vid avdrivningen.

Experimentella studier av den termiska avdrivningen av Hg från kol

De experimentella resultaten presenteras i figur 3-6 i form av minskning av den procentuella halten Hg i kol som funktion av en av parametrarna

- temperatur
- koncentration Hg i kol
- avdrivningstid
- flödeshastighet för kvävgasen

Värdet av minskningen av Hg-innehållet i kol (vikts%) som presenteras i figur 3-6 var medelvärdet av två mätningar under lika villkor. Den relativa avvikelsen mellan två mätningar var i allmänhet mindre än ±10 % förutom den (ca 20%) som mättes vid 400^{0}C med användning av N_2 gas med 5% O_2.

Figur 3 visar inverkan av temperaturen på avdrivningen av Hg från olika kol. För de försök som använder kvävgas utan syreinnehåll var reduktionen av Hg i kolproven proportionell mot temperaturförhöjningen vid ett givet flöde (1 L/min) och upphettningstid (15 min). Detta stämmer kvalitativt överens med vad som framkommer vid de termodynamiska jämviktsberäkningarna. Det polska kolet visade mindre temperaturberoende vad gäller Hg-avdrivningen än vad de Ryska och Kuznetzkolen gjorde.

Figur 4 visar att procentuellt sett mer Hg avdrevs från kol med högre Hg-halt än från kol med låg Hg-halt. Vid 300^{0}C minskade Hg med 64% i de ryska kolet med 0.267 µg Hg/g medan endast 48% avdrevs i Kutznetzkolet med 0.092 µg Hg/g och 32% i det polska kolet med 0.077 µg Hg/g.

De observerade skillnaderna i avdrivningseffektivitet mellan de olika kolsorterna kan förklaras av att många andra faktorer än temperatur och Hg-innehåll påverkar avdrivningen. Sådana faktorer är t.ex.

- partikelstorlek
- struktur och fysiska egenskaper hos kolets yta
- hur kraftigt HgS (eller Hg) är bundet i kol påverkar aktiveringsenergin och därmed dissociationshastigheten
- andelen organiskt bundet Hg. Dissociationen av Hg blir då beroende av vilka föreningar som förekommer och med nuvarande kunskapsnivå svårare att beräkna.

Den observerade relativt låga avdrivningen av Hg i de polska kolen (figur 4) kan således vara orsakad av andra faktorer än koncentrationen av Hg i kol.

Resultaten från de försök där kvävgas med 5% O_2 användes visar mindre Hg-avdrivning vid 200^{0}C och 300^{0}C men högre vid 400^{0}C än vid försöken med ren kvävgas (figur 3). En tänkbar förklaring är att syretillsatsen ändrar kolstrukturen så att Hg:s dissociation försvåras, men att detta uppväges av den begynnande rostningen av HgS vid 400^{0}C enligt reaktionen.

$$HgS(s) + O_2(g) \rightleftharpoons Hg(g) + SO_2(g)$$

Figur 5 visar att avdrivningen av Hg ökade med upphettningstiden (från 2 till 15 min). Den optimala upphettningstiden för Hg-avdrivning kan vara längre än de som prövades i dessa försök.

Kvävgasens flödeshastighet, 0.5 L/min resp. 1 L/min gav ingen signifikant skillnad i Hg-avdrivning. Detta innebär sannnolikt att koncentrationen i kolpartiklarnas gränsskikt inte nämvärt påverkas av koncentratioen ute i kvävgasen så länge den är tillräckligt låg i förhållande till jämviktstrycket.

Slutsatser

Det övergripande syftet med detta arbete var att ta reda på om Hg-avdrivningen var snabb nog att tillämpas i full skala vid kolpulvereldning och om alla kolsorter kunde renas från Hg på detta sätt. Vidare avsåg vi kontrollera att inte förbränningsegenskaperna nämnvärt ändrades genom upphettningsförfarandet.

De tre frågeställningarna kan besvaras enligt följande:

1. Avdrivningshastigheten är inte snabb nog för att processen skall kunna användas on line i en kolkvarn eller mellan kolkvarn och brännare. Däremot är den snabb nog att användas i en mellanlagringssilo. De gasmängder som verkar behövas för avdrivningen är inte större än att de skulle kunna passera genom en kolpulverbädd i en silo.

2. Samtliga hittills undersökta kolsorter har uppvisat liknande kvalitativt parameterberoende. Emellertid finns en stor spridning i materialet. Ett positivt förhållande är att ju högre Hg-halt vi haft i proverna desto högre verkningsgrad får processen. Detta innebär att för alla kolsorter sammantaget blir den totala kvicksilverreduktionen högre än vad som anges av medelvärdet av de enskilda verkningsgraderna (jfr figur 3).

3. Påverkan på kolpulvrets förbränningsegenskaper har undersökts för prov upphettade till 300^{0}C av Studsvik Energiteknik (Appendix 2) och befunnits vara mindre än vad vi från början trodde. Eftersom vi befarade stor påverkan redan vid 300^{0}C ansågs det onödigt att undersöka om värmning till 400^{0}C påverkade provet. Därför har inga undersökningar utförts med dessa prov. Detta bör eventuellt göras i ett senare skede.

References

(1) Barin and Knacke, Thermochemical properties of inorganic substances, Springer Verlag, Berlin 1973.

(2) "Handbook of Chemistry and Physics", Weast, R.C. (Editor-in-chief), 56th. Edition, The Chemical Rubber Co., 1976.

(3) JANAF Thermochemical Tables, Natl. Stand. Ref. Data Ser., Natl. Bur. Stand., No 37, 1971.

(4) Lövblad, G. and Steen, B., "Lakning av metaller ur kolpulver", IVL publ. B 493, 1979.

Tabell 1. Entalpi och fria bildningsenergier för Hg(s), Hg(g) och S(l), vid 298.15^{0}K.

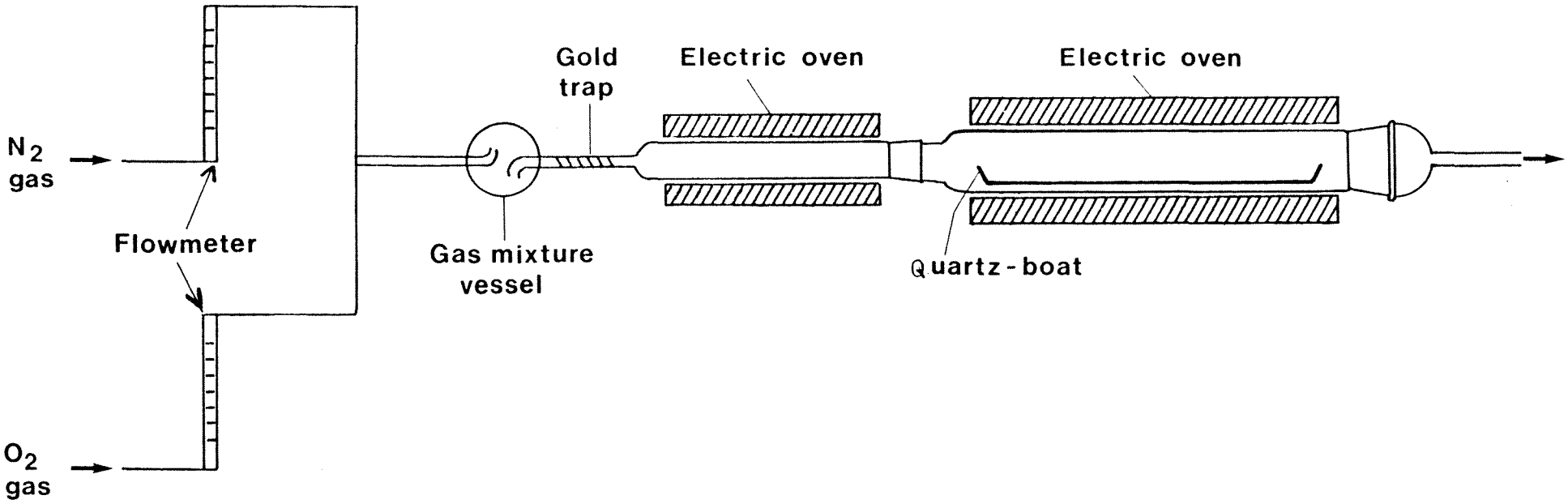
Substance	ΔH^0_f Kcal mol^{-1}	ΔG^0_f Kcal mol^{-1}
HgS (s)	-13.90[2]	-11.67[2]
Hg (g)	14.66[2,3]	7.62[2,3]
S (l)	0.366[3]	0.092[3]

Tabell 2. Värmekapacitet för HgS(g), Hg(g) och S(l) vid olika temperaturer

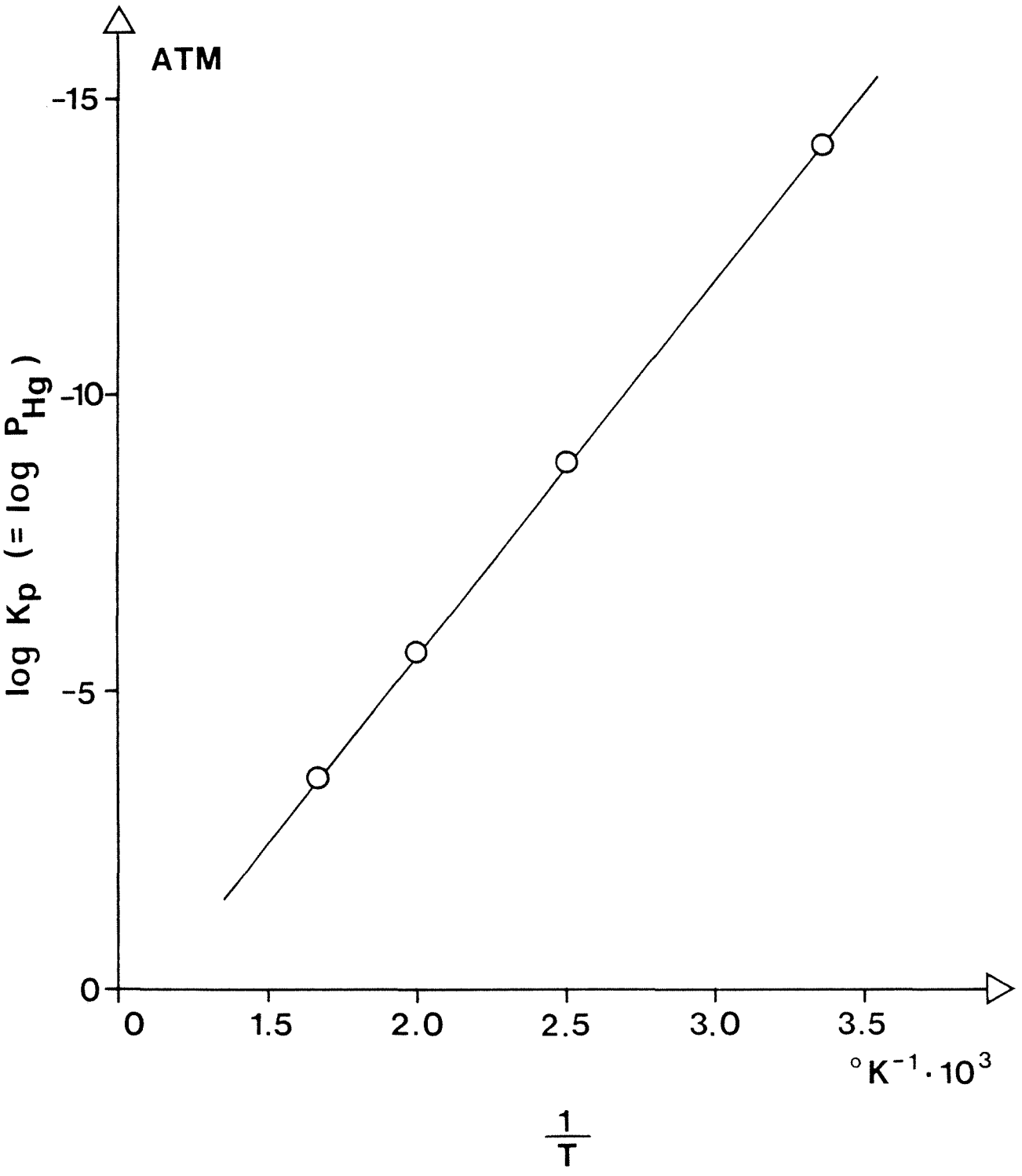
Temp. ^{0}K	C_p, cal. mol^{-1} grad^{-1} HgS(s)[1]	Hg(g)[3]	S(l)[3]
298.15	11.569	4.968	7.579
400	11.948	4.968	7.734
500	12.320	4.968	9.081
600	12.690	4.968	8.200

Tabell 3. Jämviktskonstanten $K_p(p=_{Hg})$ och entalpiförändringen för reaktionen HgS(s) = Hg(g) + S(l), vid olika temperaturer.

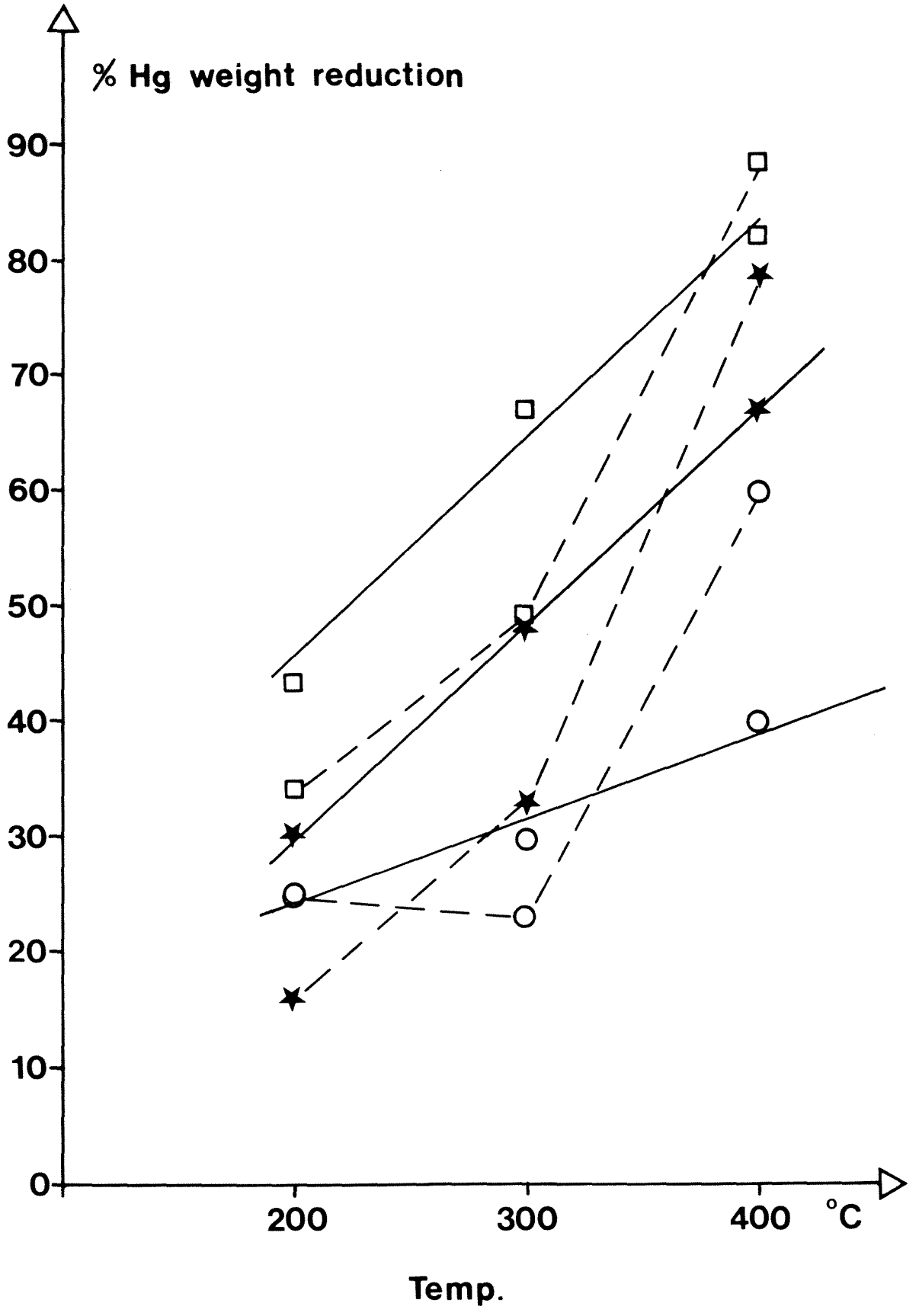
Temp. ^0K	(^0C)	ΔH Kcal	K_p (= P_{Hg}) atm.	g Hg/m^3
298	(25)	28.9	6.1×10^{-15}	5.0×10^{-11}
400	(126.8)	29.0	1.6×10^{-9}	9.8×10^{-6}
500	(226.8)	29.1	2.4×10^{-6}	1.2×10^{-2}
600	(326.8)	29.2	3.0×10^{-4}	1.2



Figur 1. Schematisk ritning över den experimentella utrustningen för avdrivning av Hg från kol.



Figur 2. Temperaturberoendet hos jämviktskonstanten log $K_p(=P_{Hg})$ för reaktionen $HgS(s) \rightleftharpoons Hg(g) + S(l)$. Data från tabell 3.

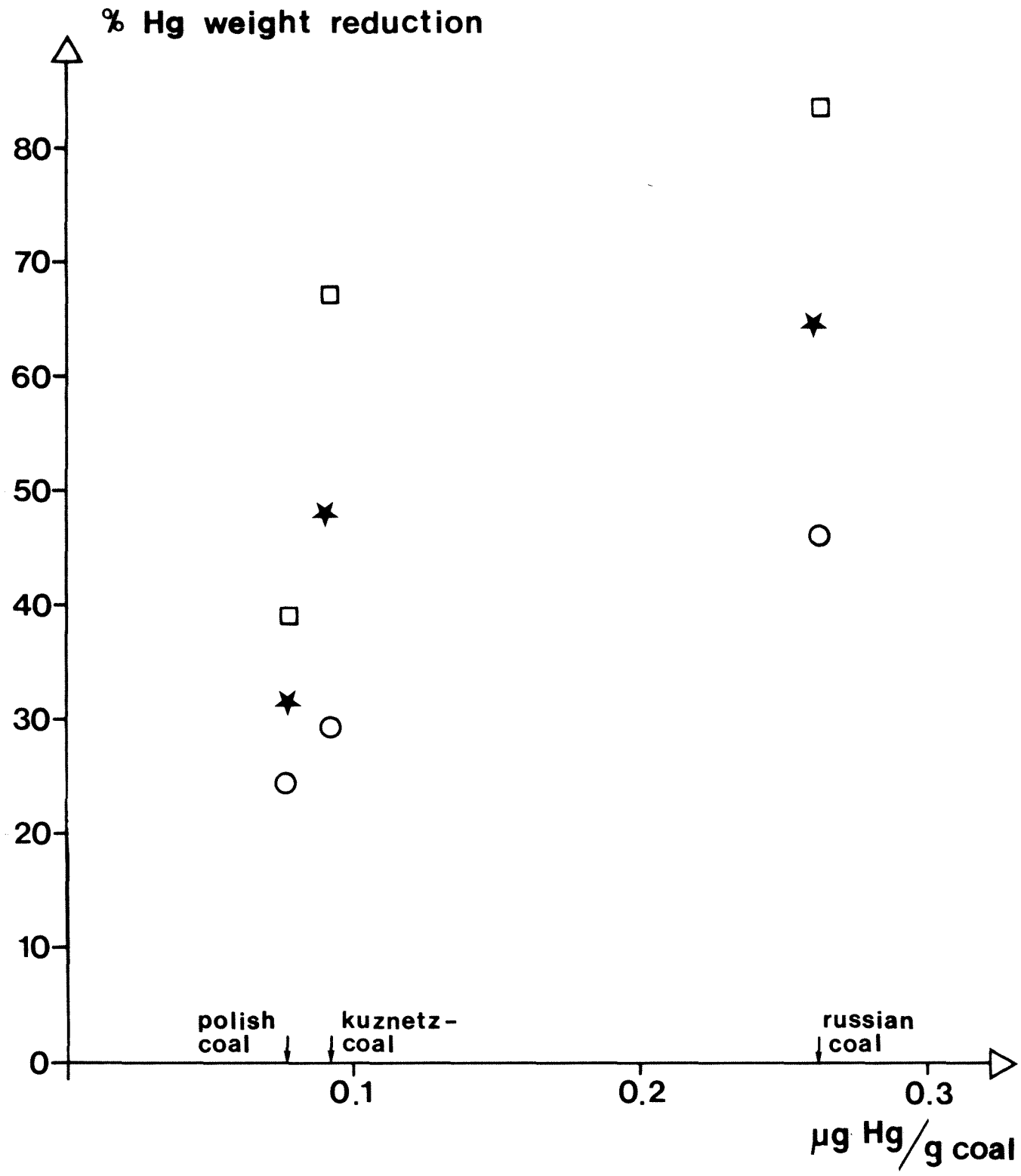


Figur 3. Minskning av Hg-innehåll i kol (vikts%) som funktion av temperaturen för olika typer av kol. Flödeshastighet = 1 L min $^{-1}$, upphettningstid = 15 min.

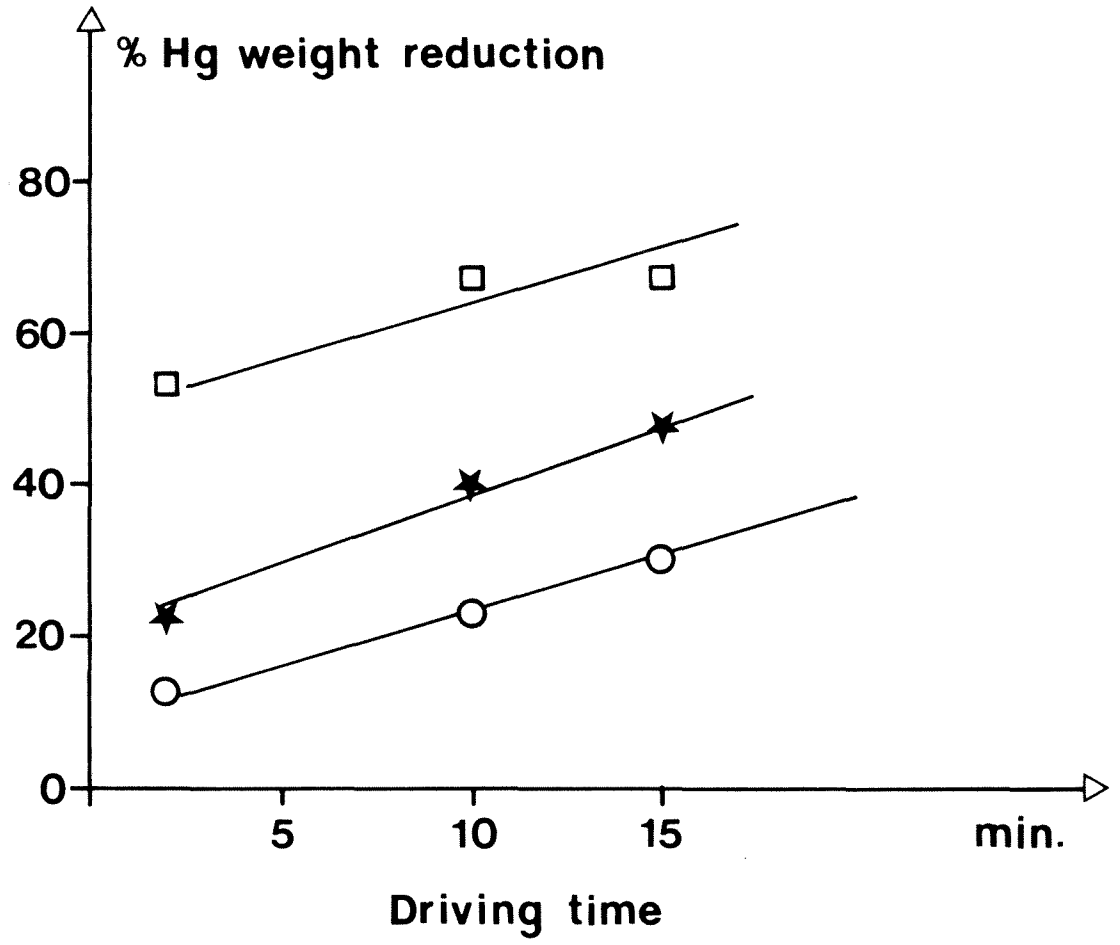
□ Ryskt kol, ★ Kuznetz-kol, ○ Polskt kol

——— = ren kvävgas

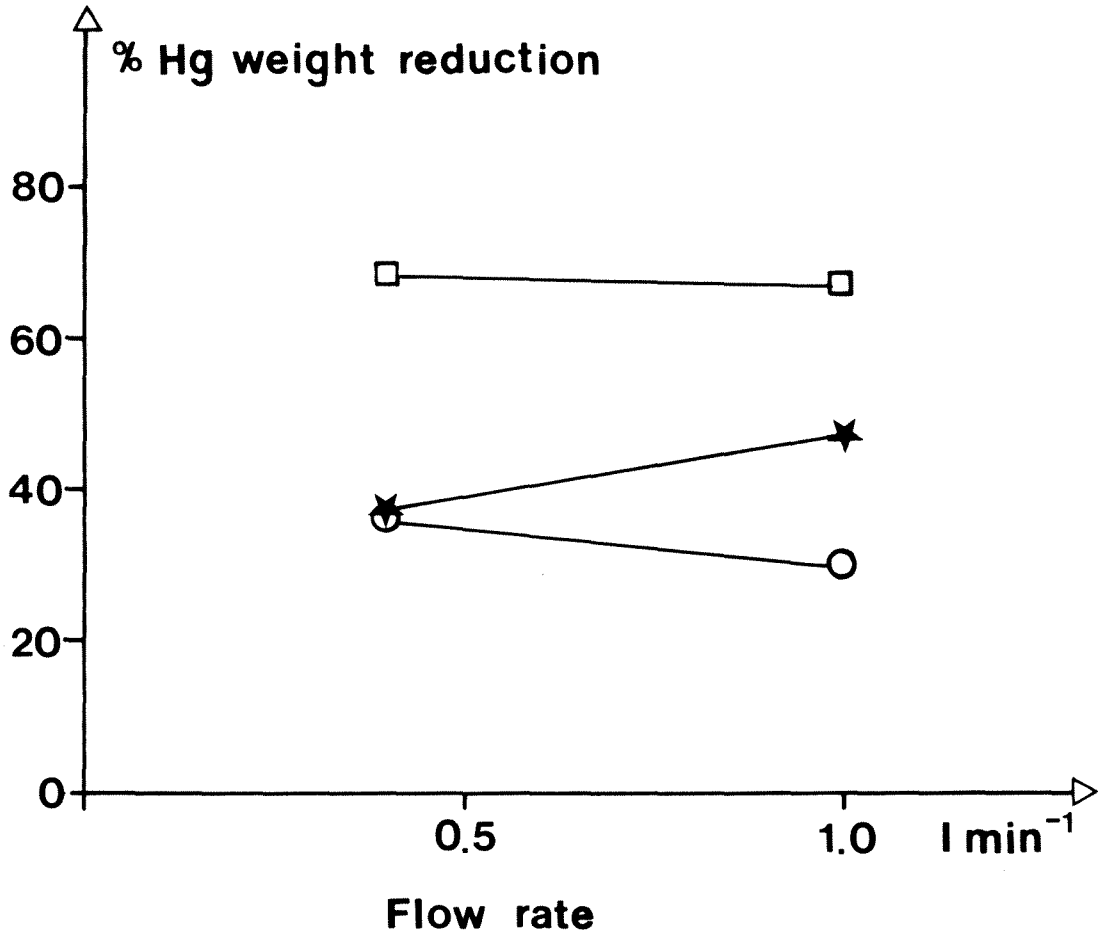
– – – = kvävgas med 5% syrgas



Figur 4. Minskning av Hg-innehåll i kol (vikts%) som funktion av Hg-koncentration i olika koltyper vid olika temperaturer. Flödeshastighet = 1 L min^{-1}, upphettningstid = 15 min.
□ 200°C, ✶ 300°C, ○ 400°C



Figur 5. Minskning av Hg-innehåll i kol (vikts%) som funktion av upphettningstiden.
T = 300°C, flow rate on N_2 gas = 1 L min^{-1}.
□ Ryskt kol, ★ Kuznetz,kol. ○ Polskt kol



Figur 6. Minskning av Hg-innehåll i kol som funktion av flödet av N_2-gas.
T = 300°C, upphettningstid = 15 min.
□ Ryskt kol, ★ Kuznetz-kol, ○ Polskt kol

APPENDIX 1

Studsvik

ANALYSBESKED
FÖR KOL –
COAL ANALYSIS

Loggnr – Log No
85-33

REGISTERUPPGIFTER – SAMPLE IDENTIFICATIONS

Uppdragsgivare – Principal	Provbeteckning – Sample mark

Ursprung – Origin
Ryskt duffkol

PROVTAGNING – SAMPLING

Plats – Sampling place	Datum – Date	Vikt – Weight

Provtagare – Sampling performed by
☐ Studsvik ☐ SKAB ☒ Uppdragsgivaren – Principal ☐ Annan – Other:

KOLANALYS – COAL ANALYSIS

KVALITETSANALYS – QUALITY ANALYSIS			Analyserat As determined	Leveranstillstånd As received	Torrt Dry weight basis	Torrt o askfritt Dry and ash-free weight basis
Ytfukt – Air dry loss	ISO 1988	%	9.2			
Bunden fukt – Fixed moisture	ISO 589 Method B	%	0.7	0.6		
Total fukt – Total moisture		%		9.8		
Askhalt – Ash	ISO 1171	%	13.7	12.4	13.8	
Flykthalt – Volatile matter	ISO 562	%	36.8	33.4	37.1	43.0
Bundet kol – Fixed carbon	ANSI/ASTM D 3172	%		44.3	49.1	57.0
VÄRMEVÄRDE – CALORIFIC VALUE	ISO 1928/ANSI/ASTM D 3286					
Kalorimetriskt – Gross calorific value		MJ/kg	28.85	26.20	29.05	33.70
Effektivt – Net calorific value		MJ/kg		25.02	28.01	32.49

1 MJ/kg = 238.8 Kcal/kg = 429.9 Btu/lb

ELEMENTARANALYS – ELEMENTAL ANALYSIS						
Kol Carbon	Carlo-Erba	%				
Väte Hydrogen	Carlo-Erba	%	A)	A)		
Kväve Nitrogen	Carlo-Erba	%				
Syre Oxygen	Beräknat – Calculated	%	B)	B)		
Svavel Sulphur	Leco	%	0.33	0.30	0.33	
Klor Chlorine	Provberedning ISO 587, Analys XRF By XRF analysis	%				

A) inkl vatet i fukten – includes hydrogen in the moisture B) inkl syret i fukten – includes oxygen in the moisture

Bilagor – Supplements
☐ A ☐ B ☐ Anmärkningar Notations

Datum – Date	Underskrift – Signature
85 07 20	[signature]

Postadress Postal address Telefon Phone Telex Telefax Bankgiro Banking account Postgiro Postal account

Studsvik Energiteknik AB
S 611 82 NYKÖPING
SWEDEN
Nat 0155 800 00
Int +46155 800 00
640 13 studs s
Nat 0155 - 630 44
Int +46155 630 44
330 0670
35 48 92 - 2

B 3276

Studsvik

ANALYSBESKED
FÖR KOL –
COAL ANALYSIS

Loggnr – Log No
85-124

REGISTERUPPGIFTER – SAMPLE IDENTIFICATIONS

Uppdragsgivare – Principal	Provbeteckning – Sample mark

Ursprung – Origin
Polskt kol

PROVTAGNING – SAMPLING

Plats – Sampling place	Datum – Date	Vikt – Weight

Provtagare – Sampling performed by

☐ Studsvik ☐ SKAB ☐ Uppdragsgivaren – Principal ☒ Annan – Other: SGS

KOLANALYS – COAL ANALYSIS

KVALITETSANALYS – QUALITY ANALYSIS			Analyserat As determined	Leveranstillstånd As received	Torrt Dry weight basis	Torrt o askfritt Dry and ash-free weight basis
Ytfukt – Air dry loss	ISO 1988	%	7.3			
Bunden fukt – Fixed moisture	ISO 589 Method B	%	0.9	0.8		
Total fukt – Total moisture		%		8.1		
Askhalt – Ash	ISO 1171	%	12.7	11.8	12.8	
Flykthalt – Volatile matter	ISO 562	%	29.7	27.5	30.0	34.4
Bundet kol – Fixed carbon	ANSI/ASTM D 3172	%		52.6	57.2	65.6
VÄRMEVÄRDE – CALORIFIC VALUE	ISO 1928/ANSI/ASTM D 3286					
Kalorimetriskt – Gross calorific value		MJ/kg	29.57	27.41	29.84	34.22
Effektivt – Net calorific value		MJ/kg		26.4	28.9	33.1

1 MJ/kg = 238.8 Kcal/kg = 429.9 Btu/lb

ELEMENTARANALYS – ELEMENTAL ANALYSIS						
Kol Carbon	Carlo-Erba	%	72.5	67.2	73.2	83.9
Väte Hydrogen	Carlo-Erba	%	4.4 A)	4.9 A)	4.3	5.0
Kväve Nitrogen	Carlo-Erba	%	1.4	1.3	1.4	1.6
Syre Oxygen	Beräknat – Calculated	%	8.3 B)	14.2 B)	7.6	8.7
Svavel Sulphur	Leco	%	0.68	0.63	0.69	
Klor Chlorine	Provberedning ISO 587, Analys XRF By XRF analysis	%				

A) inkl vatet i fukten – includes hydrogen in the moisture B) inkl syret i fukten – includes oxygen in the moisture

Bilagor – Supplements

☐ A ☐ B ☐ Anmärkningar – Notations

3276

Datum – Date	Underskrift – Signature
1985-02-22	

Postadress Postal address | Telefon Phone | Telex | Telefax | Bankgiro Banking account | Postgiro Postal account

Studsvik Energiteknik AB
S-611 82 NYKÖPING
SWEDEN

Nat 0155-800 00
Int +46155 800 00

640 13
studs s

Nat 0155-630 44
Int +46155 630 44

330-0670

35 48 92-2

Studsvik

ANALYSBESKED
FÖR KOL –
COAL ANALYSIS

Loggnr – Log No
85-137

REGISTERUPPGIFTER – SAMPLE IDENTIFICATIONS

Uppdragsgivare – Principal	Provbeteckning – Sample mark

Ursprung – Origin
Kuznetz-coal

PROVTAGNING – SAMPLING

Plats – Sampling place	Datum – Date	Vikt – Weight

Provtagare – Sampling performed by
☐ Studsvik ☐ SKAB ☐ Uppdragsgivaren – Principal ☐ Annan – Other:

KOLANALYS – COAL ANALYSIS

KVALITETSANALYS – QUALITY ANALYSIS			Analyserat As determined	Leveranstillstånd As received	Torrt Dry weight basis	Torrt o askfritt Dry and ash-free weight basis
Ytfukt – Air dry loss	ISO 1988	%	7.9			
Bunden fukt – Fixed moisture	ISO 589 Method B	%	1.4	1.3		
Total fukt – Total moisture		%		9.2		
Askhalt – Ash	ISO 1171	%	14.3	13.2	14.5	
Flykthalt – Volatile matter	ISO 562	%	34.7	32.0	35.2	41.2
Bundet kol – Fixed carbon	ANSI/ASTM D 3172	%		45.7	50.3	58.8
VÄRMEVÄRDE – CALORIFIC VALUE	ISO 1928/ANSI/ASTM D 3286					
Kalorimetriskt – Gross calorific value		MJ/kg	28.65	26.39	29.06	33.99
Effektivt – Net calorific value		MJ/kg		25.24	28.03	32.79

1 MJ/kg = 238.8 Kcal/kg = 429.9 Btu/lb

ELEMENTARANALYS – ELEMENTAL ANALYSIS						
Kol Carbon	Carlo-Erba	%				
Väte Hydrogen	Carlo-Erba	%	A)	A)		
Kväve Nitrogen	Carlo-Erba	%				
Syre Oxygen	Beräknat – Calculated	%	B)	B)		
Svavel Sulphur	Leco	%	0.31	0.29	0.31	
Klor Chlorine	Provberedning ISO 587, Analys XRF By XRF analysis	%				

A) inkl vätet i fukten – includes hydrogen in the moisture B) inkl syret i fukten – includes oxygen in the moisture

Bilagor – Supplements
☐ A ☐ B ☐ Anmärkningar – Notations

Datum – Date	Underskrift – Signature
85-03-04	

Postadress Postal address | Telefon Phone | Telex | Telefax | Bankgiro Banking account | Postgiro Postal account

Studsvik Energiteknik AB
S-611 82 NYKÖPING | Nat 0155-800 00 | 640 13 | Nat 0155-630 44 | 330 0670
SWEDEN | Int +46 155 800 00 | studs s | Int +46 155 630 44

Studsvik Arbetsrapport - Technical Report

Projektidentifikation – Project identification	Datum – Date	Org enh och nr – Report No.
	85-12-05	EB 85/96

Titel och författare – Title and author

Bestämmning av reaktiviteten hos 3 kol före och efter värmebehandling.

Birgitta Strömberg

Distribution

Godkänd av – Approved by

Kontonr – Internal notes

☐ Rapporten skall förhandsaviseras

HUVUDINNEHÅLL.

Reaktiviteten för 3 kol har bestämts med flashpyrolys. Resultaten visar att ca. 10% av den brännbara flykten har försvunnit vid värmebehandlingen.
Arrheniusparametrarna för flyktavgång har förändrats vid temperaturbehandlingen av kolen. Effekten av ändringen är att temperaturen för maximal flyktavgång ökar något. Skillnaden mellan behandlat och obehandlat kol är dock liten.
Kolens reaktivitet har alltså minskat vid värmebehandlingen. Det är dock inte troligt att minskningen har en signifikant betydelse vid pulvereldning.

1. INLEDNING.

På uppdrag av IVL har reaktiviteten undersökts hos tre kol, före och efter värmebehandling.
Värmebehandlingen har utförts av IVL för att undersöka möjligheten att rena kol m.a.p. Hg.

2. EXPERIMENTELLT.

Provberedning, apparatbeskrivning och övriga analysbetingelser finns beskrivna i bilaga 1.

Arrheniusparametrarna för de olika kolen beräknades från pyrolysresultaten vid 6-8 temperaturer mellan 400 och 1100°C.
Maximala flykten från varje kol, V_0 beräknades enligt Figur1. Flyktavgångskurvor beräknades enligt Jüntgens 1:a ordningens icke-isoterma kinetik (1).

3. RESULTAT.

Ur pyrolysdata bestämdes Arrheniusparametrarna samt V_0 för samtliga kol. Resultat redovisas i Tabell 1.

Tabell1.

Kol	e_{Log} pre exp.	E_{act} KJ/mol	V_0 counts
85 -124			
behandlat	14.2	-75.0	3800
obehandlat	11.2	-52.0	4300
85-33			
behandlat	14.4	-85.0	3000
obehandlat	12.3	-64.0	3300
85-137			
behandlat	12.1	-63.0	2800
obehandlat	11.8	-50.0	3300

Arrhenius plottar för de tre kolen visas i Figur 2,3 och4.
dV/dT kurvor beräknades för ett kol, både behandlat och obehandlat. Figur 5.
Kolens egenskaper har förändrats på likartat sätt. Vi nöjer oss därför med att presentera en beräknad dV/dT kurva för ett av kolen.

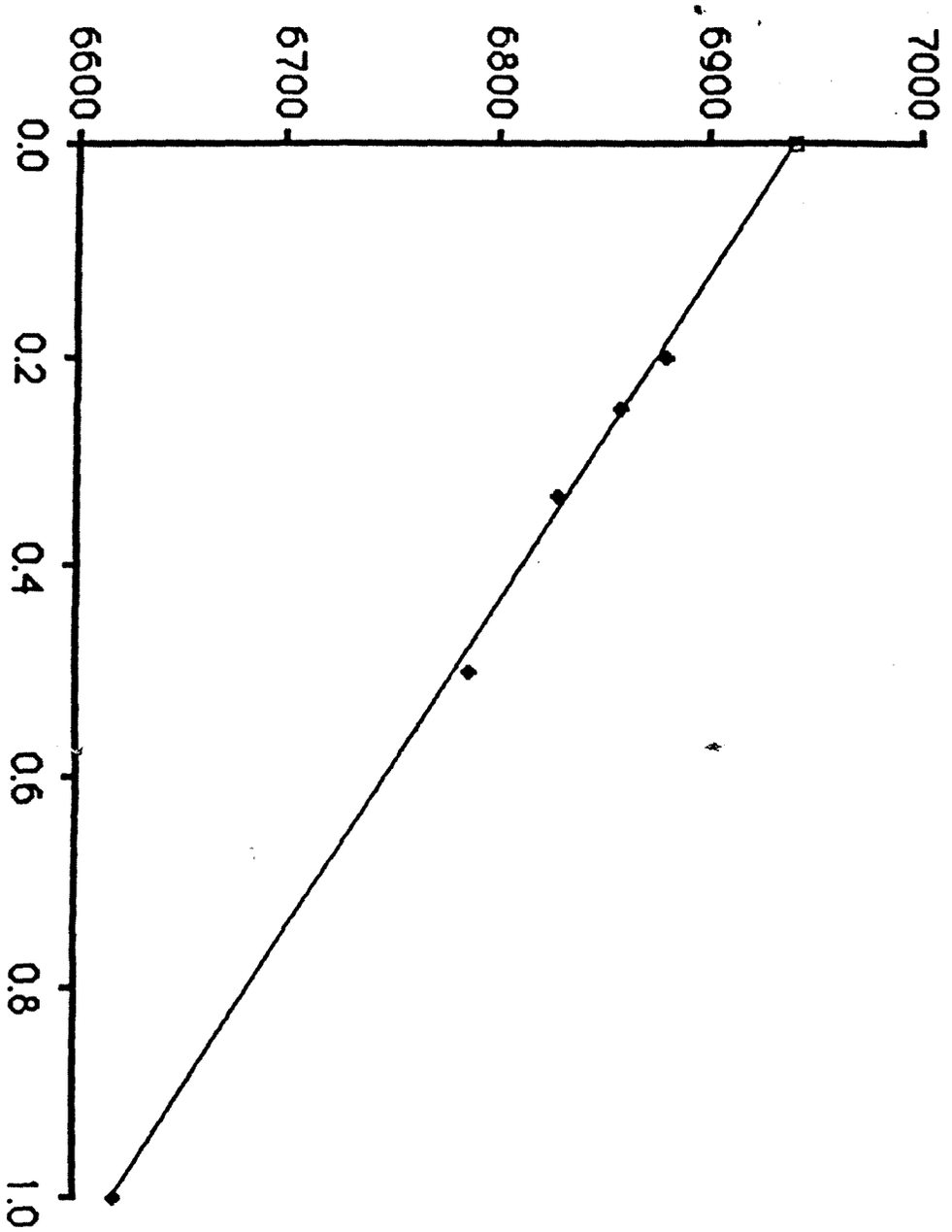
4. DISKUSSION AV ANALYSRESULTATEN.

Resultaten visar att ung. 10 % av den brännbara flykten har försvunnit vid värmebehadlingen. Dessutom har temperaturen för maximal flyktavgång ökat efter värmebehandling. Tmax för obehandlat kol är 1210 K medan T max för behandlat kol är 1250 K.
Båda dessa faktorer leder till en minskad tändvillighet.
Skillnaden mellan obehandlat och behandlat kol är liten.
D.v.s. värmebehandlingen har ingen effekt på kolens tändvillighet.

5. REFERENSER.

1. Jüntgen,H. Topics in current Chemistry.
13 (1969) 602

Figur 1



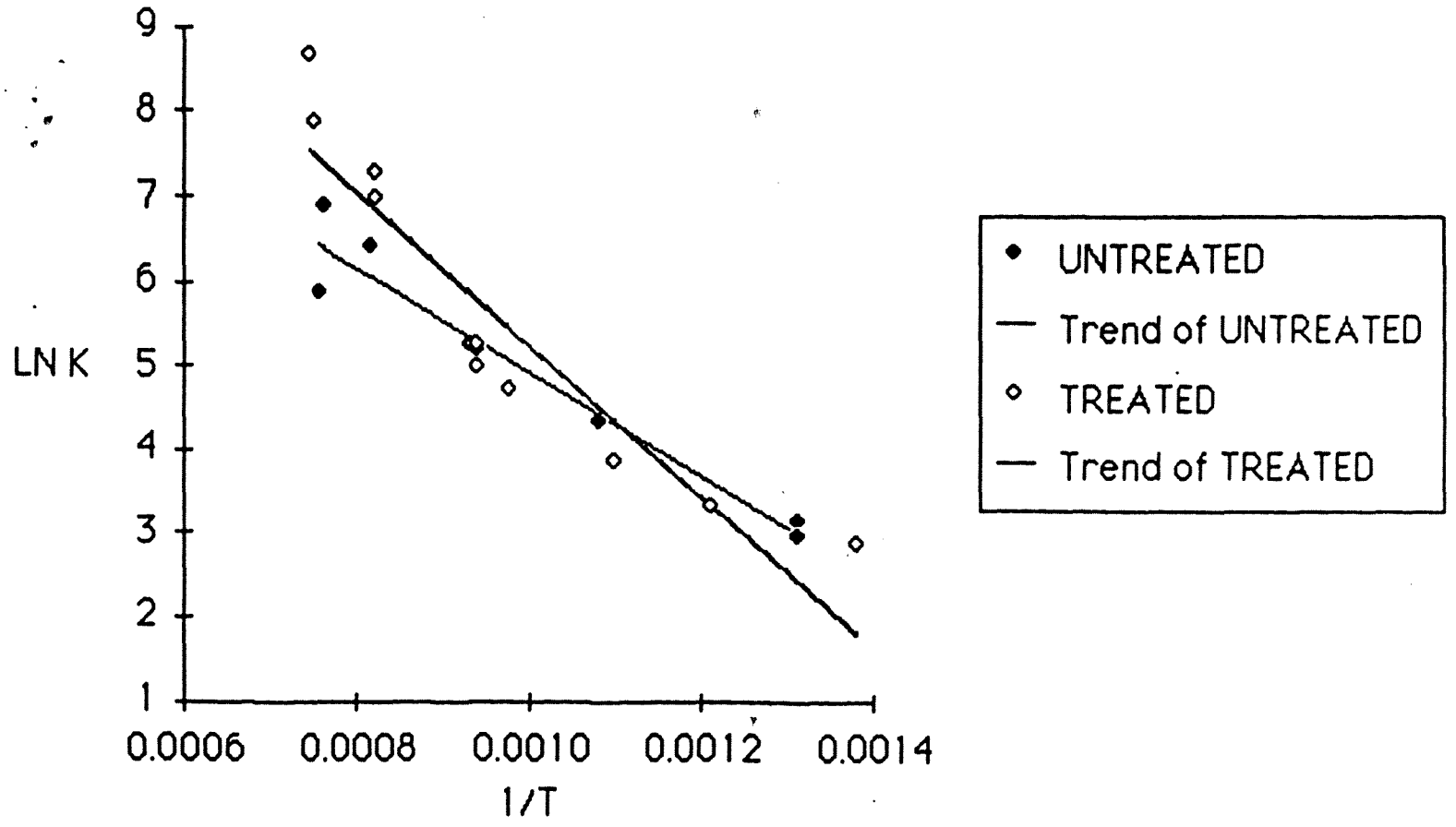
Calculation of V_0.

Cumulated sum of counts in FID signal versus 1/N.

N = number of pyrolysis.

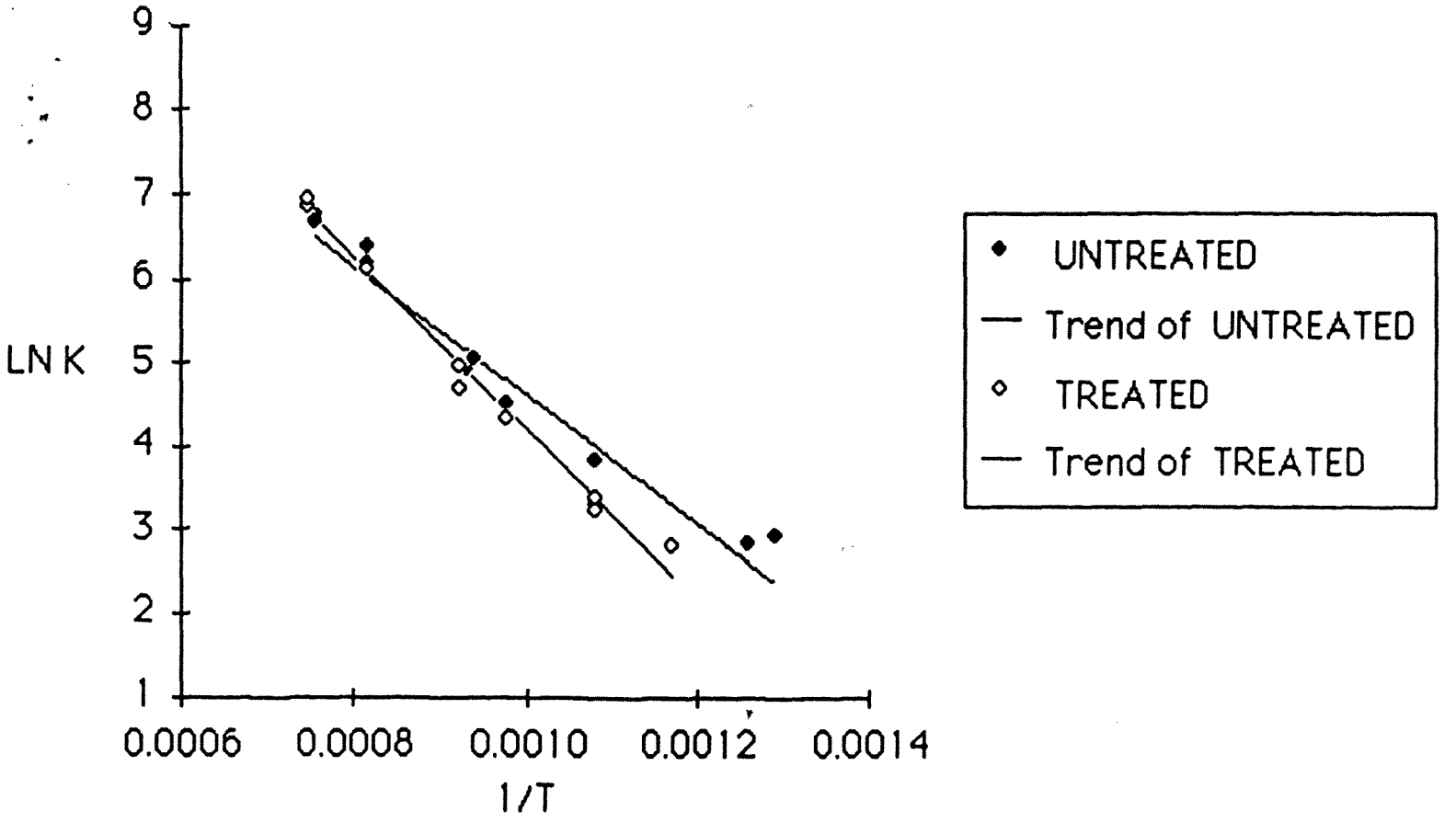
Figur 2

85-124 FID



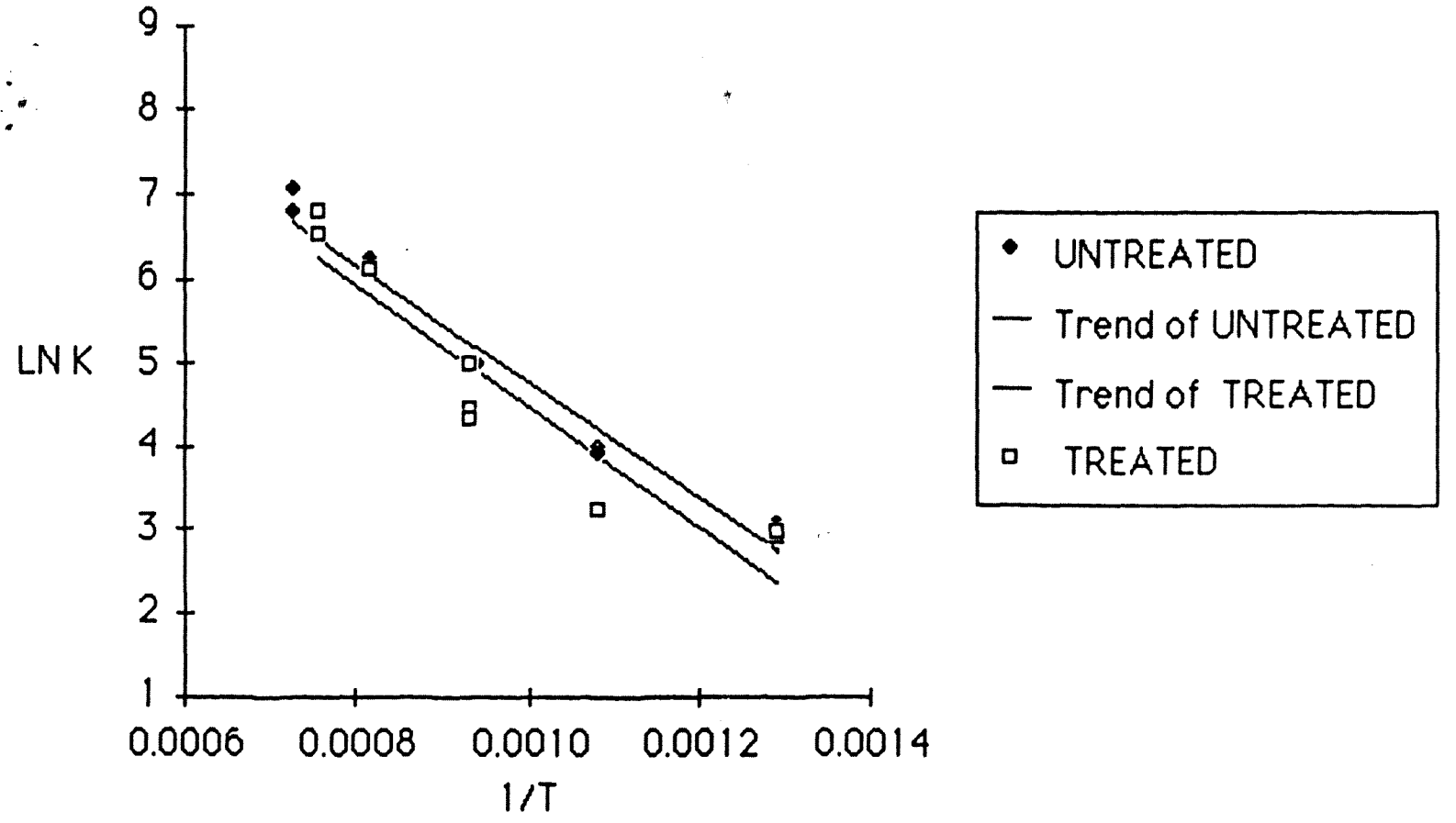
Figur 3

85-33 FID

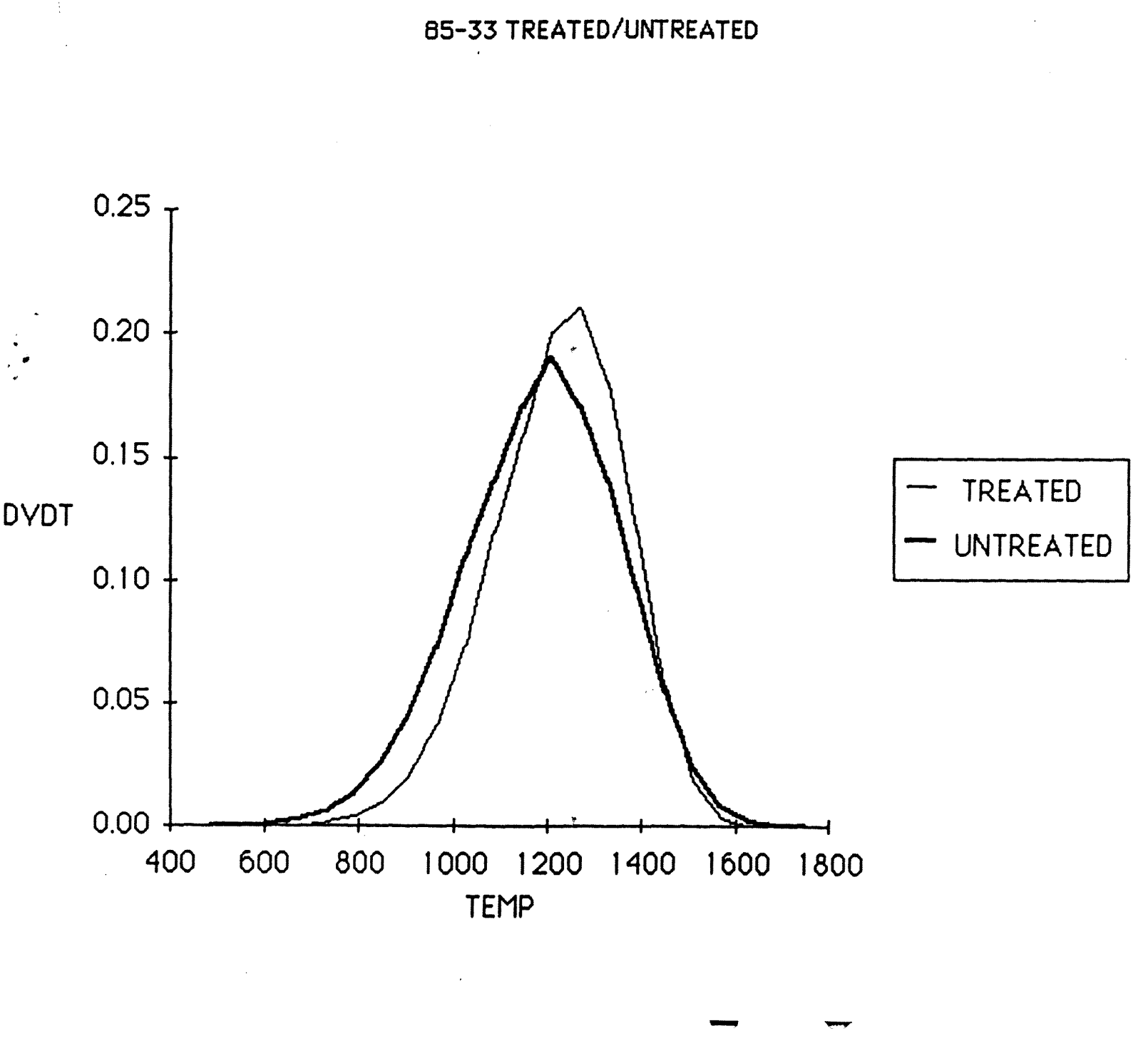


Figur 4

85-137.FID



Figur 5


85-33 TREATED/UNTREATED
0.25
0.20
0.15
0.10
0.05
0.00
DVDT
400
600
800
1000
1200
1400
1600
1800
TEMP
TREATED
UNTREATED

Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 9 (1985) 75–80
Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam – Printed in The Netherlands

Note

Improved method of pyrolysis–gas chromatography for the determination of the yield of volatile components from coal

HENRIK ALDÉN, GÖRAN EKLUND *, JÖRGEN R. PEDERSEN and BIRGITTA STRÖMBERG

Studsvik Energiteknik AB, S-611 82 Nyköping (Sweden)

(Received February 4th, 1985; accepted April 10th, 1985)

The investigation of coal devolatilization by flash pyrolysis techniques has received increasing attention in fundamental studies of combustion and gasification processes. Precise measurements of the kinetics of devolatilization are necessary for semi-empirical flame modelling. It is also possible that the measurements may be used to predict the behaviour of a coal batch in a burner. Consequently, methods capable of analysing the evolved volatile components with high precision are needed. The standard ISO method for determining volatile matter in hard coals [1] does not give data relevant to coal dust flames [2]. Several workers have used small-scale pyrolysis techniques, such as heated-foil [3,4] and Curie-point apparatus [5], to determine the kinetics of devolatilization and the composition of volatile components from coal. However, accurate absolute determinations of the yields of volatile components are scarce. We believe that this is partly due to the lack of a suitable method for dispensing microgram samples.

Analytical flash pyrolysis does not yield unbiased results with solid coal samples in the microgram range. This is caused by the difficulty of reproducing accurately the weighing and sampling procedure. The purpose of this work was to demonstrate that the use of water suspension of finely ground coal makes it possible to determine the amount of gaseous products evolved during flash pyrolysis reproducibly with high precision. The water suspensions are stable for at least 1 month. The use of suspensions that can be accurately dispensed with a syringe creates the possibility of automatic sampling in the future.

EXPERIMENTAL

Apparatus and working conditions

The pyrolyser consists of a thin platinum foil with a cavity to hold the sample in place. The pyrolysis temperature was determined both from the

0165-2370/85/$03.30 1985 Elsevier Science Publishers B.V.

change in the resistance of the foil and from a calibrated photodiode. The pyrolysis apparatus has been described in detail by Tydén-Ericsson [6]. The cell of the pyrolyser was kept at 150°C during all experiments. The pyrolysis temperature was varied from 823 K to 1023 K. The temperature rise time was 8 ms and the pyrolysis time was 100 ms. The pyrolyser was connected via an empty 0.6 m × 2 mm I.D. glass column to the flame ionization detector of a Hewlett-Packard 5880A gas chromatograph. The column temperature was 300°C. Helium was used as the carrier gas and pyrolysis atmosphere; the flow-rate was 20 ml/min. The hydrogen flow-rate for the flame ionization detector was 30 ml/min, the air flow-rate was 300 ml/min and the make-up gas flow-rate was 30 ml/min.

Sample preparation

The coal samples were initially prepared according to standard ISO procedures to give a dry analysis sample with a particle size of less than 200 μm. A 0.4-g amount of the analysis coal sample and 1.6 g of 0.50 m*M* potassium hydroxide solution in deionized water were placed in a steel Mikro-Dismembrator container with one steel ball. The sample was then ground at maximum amplitude. After 30 min, the sample was transferred into a 20-ml volumetric flask and made up to 20 ml with 0.50 m*M* potassium hydroxide solution. The concentration of the coal suspension was determined gravimetrically by drying six 100-μl samples of the suspension overnight in a vacuum desiccator over phosphorus pentoxide. The quality of the grinding procedure was checked by visual inspection under a microscope. The particle size distribution was estimated by comparison with a reticule.

Transfer of the sample solution to the pyrolyser

The coal suspension was continuously stirred with a magnetic stirrer. Before samples were taken from the suspension it was held in an ultrasonic bath for 30 s. The samples were transferred from the suspension to the platinum foil with a 1-μl Hamilton syringe with a 90° needle tip of 0.2 mm I.D. The syringe was first filled with 0.2 μl of water and then with 0.8 μl of the sample. The sample was ejected in a 2-mm-diameter cavity on the platinum foil, located exactly above the photodiode. Approximately 1 min after insertion of the platinum foil into the pyrolysis cell the resistance of the platinum foil was stable. This indicated that all the water had evaporated. Stable results could not be obtained while the sample was still wet.

RESULTS AND DISCUSSION

Determination of particle size and the concentration of coal suspensions

After treatment of the coal sample for 30 min in the Mikro-Dismembrator, the particle size was approximately 2 μm; only about 1% of the particles

had larger diameters and no particles larger than 4 μm were observed. We found that suspensions with 2% or more of coal had a more even particle distribution than less concentrated suspensions. In very dilute suspensions the coal particles tended to aggregate into micelles. The particle size is small compared with the diameter of the syringe needle and sampling from the sample suspension is therefore not likely to introduce a bias. The concentration of typical coal suspensions was 1.98% with a standard deviation of 0.02%.

Determination of optimal sample size

The volume of the cavity on the platinum foil is approximately 1 μl. Ejection of larger volumes results in an irreproducible distribution of the sample on the platinum foil. To utilize the full precision of the syringe, the sample has to fill it to its assigned volume. Consequently, it is neccesary to optimize the concentration of coal in the suspension. Suspensions of different concentrations were prepared so that the amount of coal could be varied from 0.1 to 40 μg. The result is shown in Fig. 1. It is important not to overload the platinum foil as the temperature–time curve deteriorates at high sample loads, which leads to increased error in the temperature determination. We found 2% coal suspensions to be within the optimal range.

Determination of the precision

To determine the precision of the analysis, a 2% coal suspension was pyrolysed twelve times at 1273 K. The arithmetic mean and standard

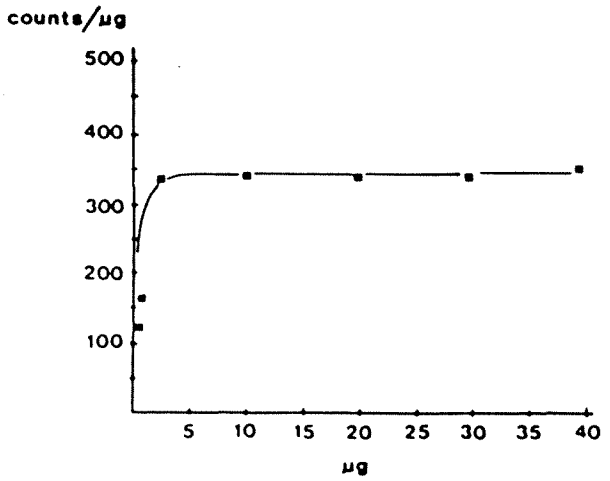


Fig. 1. Change in detector response as a function of sample size. Coal suspensions containing 0.1, 2.0 and 5% of a Polish coal were pyrolysed at 1273 K.

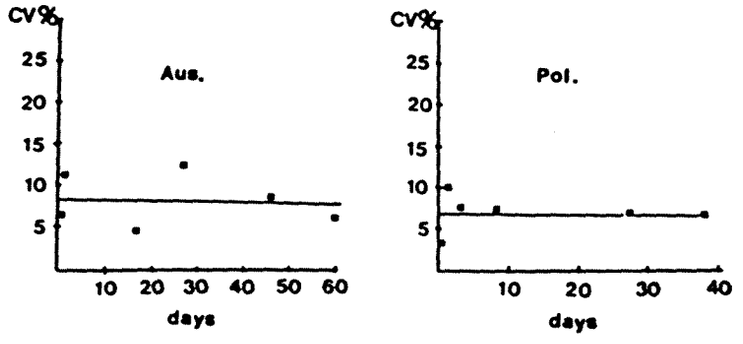


Fig. 2. Change in coefficient of variation with time as a measure of the stability of two 2% coal suspensions (Aus. = Australian coal; Pol. = Polish coal). The best straight lines are fitted to the data points.

deviation for the total amount of evolved gaseous products were 4020 and 228 counts, respectively. The latter is a typical value; coefficients of variation (CV) for determinations performed during one day are routinely around 6%.

Determination of the stability of the sample suspension

A suspension of coal in water is normally not stable. Our first approach to increase the stability of the suspension was to add a small amount of a non-ionic detergent. This approach was not successful as the added detergent interfered with the pyrolytic products from coal. Our next approach was to add a small amount of potassium hydroxide solution to the coal suspension. At high pH values the negatively charged coal particles are not protonated, which reduces their tendency to form aggregates. By visual and microscopic inspection we could conclude that the suspensions seemed to be stable for several months. To test the stability of the suspensions we pyrolysed samples from one coal suspension at 1273 K at several intervals during 60 days. The mean value, standard deviation and coefficient of variation were calculated for the total amount of evolved gaseous products. The results are summarized in Fig. 2.

From these results, we conclude that the suspensions are stable for at least 1 month. No particular measures were taken to avoid evaporative losses. The concentration of the suspensions increased by approximately 20% during the experiment, which might explain the slight decrease in the coefficient of variation with time.

Determination of the effect of potassium hydroxide on the yield of volatile components

Potassium is known to have catalytic properties in gasification processes. To investigate the effect of potassium hydroxide we prepared a number of

TABLE 1

Yields of volatile components at different potassium hydroxide concentrations

Potassium hydroxide concentration (m*M*)	Mean (m*M*)	Standard deviation (m*M*)	CV (%)
0.035	1297	146	11.5
0.35	1358	220	16
3.5	1345	119	8.8
35	1762	21	1.2

suspensions of different potassium hydroxide concentrations. Each suspension was pyrolysed five times at 1273 K. The mean value, standard deviation and coefficient of variation were calculated for the total amount of evolved gaseous products and the results are summarized in Table 1. This experiment shows that potassium hydroxide interferes when the concentration is above 3.5 m*M*. High concentrations of potassium hydroxide shorten the lifetime of the platinum foil and potassium hydroxide solutions of low concentration have low buffer capacities and hence poor stability. We chose to work with 0.50 m*M* potassium hydroxide solution, at which concentration the platinum foil lasts for at least 100 pyrolyses.

CONCLUSION

We have demonstrated that flash pyrolysis of coal in water suspensions yields results with high precision. The stability of the suspensions is good. High precision in the analysis is the first step towards the practical implementation of flash pyrolysis as a method for predicting the behaviour of coal during combustion. The accuracy of the method is, of course, unknown. This is due to a number of factors, e.g., the eventual catalysis of the gasification by the platinum foil or the importance of particle size. One point in favour of this method is that the rate of heating closely parallels that of industrial coal dust flames. Also, the use of suspensions facilitates eventual automation of the analysis.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors are grateful to the National Energy Administration, Sweden, for financial support (grant 226 006-1). They also thank Inger Ericsson for practical advice regarding the operation of the instrument.

Värmeforsk är ett organ för industrisamverkan inom värmeteknisk Forskning och utveckling. Stiftelsens forskningsprogram är tillämpningsinriktat och fokuseras på energi- och processindustriernas behov och problem. Bakom Värmeforsk står följande huvudmän:

- Kraftverksföreningens utvecklingsstiftelse, VAST
- Statens Vattenfallsverk
- Studsvik Energiteknik AB
- Svenska Cellulosa- och Pappersbruksföreningen/Ångpanneföreningen
- Svenska Gasföreningen
- Svenska Värmeverksföreningen
- Tillverkande Industri

Värmeforsk samarbetar med Statens Råd för Byggnadsforskning (BFR), Statens Energiverk och Styrelsen för Teknisk Utveckling.

STIFTELSEN FÖR VÄRMETEKNISK FORSKNING
BOX 6495 · 113 82 STOCKHOLM · TEL: 08 / 34 09 80