

Charakterisierung von Kohle für die Zementherstellung: Wichtige Verbrennungskennzahlen und ihre Bedeutung

Shenjun Sheng, Applications Laboratory Shanghai, und Dr. Roland Wetzel, Applications Laboratory Selb



Einleitung

Kohle ist der Hauptbrennstoff für die Zementherstellung in China und stellt einen der wichtigsten Indikatoren für den Verbrauch von Rohbrennstoffen in der Zementproduktion dar. Die Qualität der Kohle beeinflusst nicht nur den Ertrag und die Qualität der Zementklinkerherstellung, sondern auch deren Kosten, da hochwertige Kohle mit einem höheren Heizwert höhere Prozesstemperaturen ermöglichen oder bei gleichbleibender Prozesstemperatur den Kohlebedarf reduzieren kann, wodurch sich Brennstoffkosten einsparen lassen. Moderne Prüfverfahren und die Verbesserung der Kohlequalität sind wichtige Faktoren, um die Senkung des Kohleverbrauchs und die Verbesserung der Qualität der Zementprodukte sicherzustellen.

Das Verbrennungsverhalten von Kohle in der Zementindustrie ist komplex. Die herkömmlichen industriellen analytischen Bewertungsmethoden [1] sind nicht mehr anwendbar. Ein Beispiel hierfür ist die adiabatische Kalorimetrie, bei der Kohle in einen adiabatischen Behälter gegeben wird und der Wärmeinhalt der Kohle durch Messung der Temperaturänderung im Inneren des Behälters berechnet wird. Diese Methode erfordert zwar nur einfache Geräte, die Messergebnisse sind jedoch relativ ungenau.

In dieser Arbeit wird die Materialcharakterisierung von zwei Kohlesorten mittels simultaner Thermoanalyse (Gerät: NETZSCH STA Jupiter®) durchgeführt. Anhand von thermogravimetrischen (TG) und Differenzkalorimetrie (DSC) -Ergebnissen wurden wichtige Verbrennungsparameter bestimmt, darunter die Start- und Endtemperaturen (T_{onset} , T_{end}) der Exothermie, die Temperatur des initialen Massenverlusts (T_i), die maximale Massenverlustrate (V_{max}), die gesamte exotherme Wärme (q) und die durchschnittliche Verbrennungsrate (v).

Auf Grundlage dieser Parameter wurden die Bewertungsindizes

- Verbrennungsintensität (I),
- mittlere Wärmefreisetzungsintensität (Q) und
- der Index des Verbrennungseigenschaften (S)

berechnet. Diese Indizes bieten eine quantitative Grundlage für die Bewertung der Verbrennungsleistung von Kohle. Die Voraussetzungen des Einsatzes der Kohle in der Zementindustrie sind ein optimales Verbrennungsverhalten durch eine niedrige Verbrennungsintensität, eine hohe mittlere Wärmefreisetzungsintensität und ein hoher Index der Verbrennungseigenschaften. Dies spiegelt ein günstiges Gleichgewicht zwischen Zündverhalten, Wärmeabgabe und Gesamtreaktivität wider.

APPLICATIONNOTE Charakterisierung von Kohle für die Zementherstellung: Wichtige Verbrennungskennzahlen und ihre Bedeutung

Methode und Messparameter

Zwei unterschiedliche Kohleproben (Kohle A und B, Masse ~10 mg) wurden von Raumtemperatur bis 1000 °C mit einer Heizrate von 10 K/min in Luft aufgeheizt. Tabelle 1 zeigt alle wichtigen Parameter der TG- und DSC-Kurve sowie deren Symbol, Einheit und Definition.

Verbrennungsindizes:

Die einzelnen Messwerte werden im Anschluss zur Bestimmung der Verbrennungsintensität, der durchschnittlichen Wärmefreisetzungsintensität sowie des Index der Verbrennungseigenschaften verwendet [2] (siehe Tabelle 1 zu Abkürzungen).

a) Verbrennungsintensität (I)

Die Verbrennungsintensität von Kohle gibt die Intensität der momentanen Wärmefreisetzung bei diesem exothermen Prozess an und ist definiert als:

$$I = \frac{H}{W} \quad [\text{mW/mg} \cdot \text{min}]$$

b) Mittlere Wärmefreisetzungsintensität (Q)

Die durchschnittliche exotherme Intensität von Kohle gibt die Wärmemenge an, die pro Masseneinheit Kohle und pro Temperatureinheit während des Zeitraums vom Beginn bis zum Ende der exothermen Aktivität der Kohle freigesetzt wird und ist definiert als:

$$Q = \frac{q}{(T_{\text{end}} - T_{\text{onset}})} \quad [\text{J/g} \cdot ^\circ\text{C}]$$

c) Index der Verbrennungseigenschaften (S)

Die Verbrennungseigenschaften von Kohle sind umfassende Indikatoren für ihre Qualität, die die Entflammbarkeit, den Zündpunkt, die Verbrennungsintensität und die Brenndauer umfasst. Aus diesen Gesichtspunkten und unter Berücksichtigung der einschlägigen Literatur

$$S = \frac{(V_{\text{max}})^{-1.2} \cdot v}{(T_i)^2 \cdot T_{98\%}}$$

Table 1 Wichtige Parameter der TG- und DSC-Kurven mit Symbol, Einheit und Definition.

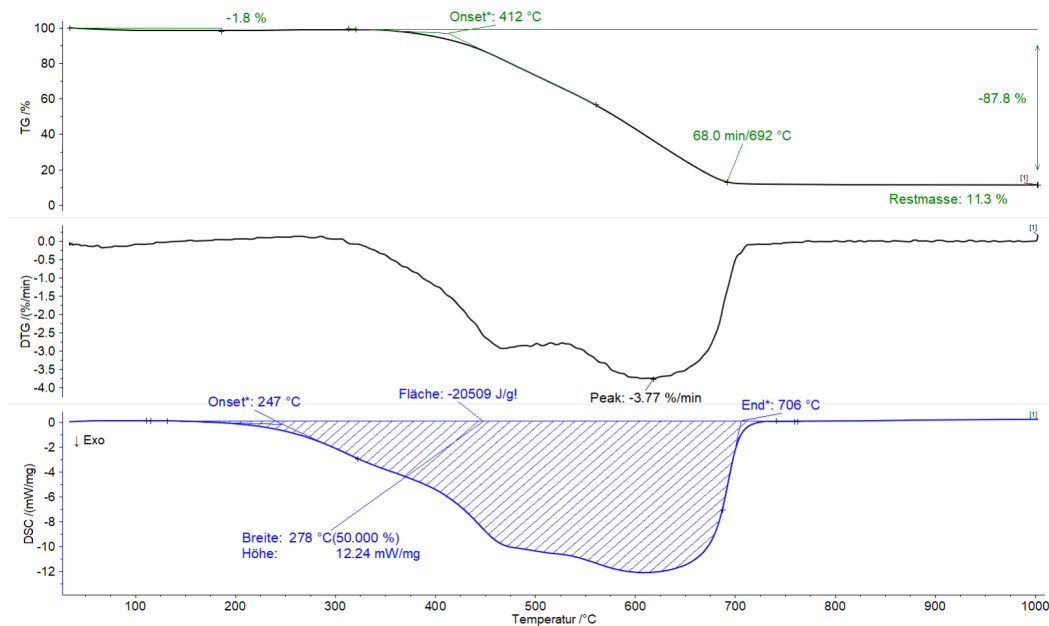
Parameter	Symbol	Einheit	Definition
Thermogravimetrie (TG)			
Onsettemperatur des Massenverlusts	T_i	°C	Die Temperatur bei der die Probe beginnt Masse zu verlieren (Zündtemperatur).
Brennzeit	$t_{98\%}$	min	Zeit, die benötigt wird, um 98 % des Brennstoffes zu verbrennen.
Brenntemperatur	$T_{98\%}$	°C	Temperatur bei der 98 % des Brennstoffes verbrannt ist.
Durchschnittliche Verbrennungsrate	V	%/min	Gesamtmassenverlust geteilt durch die Brennzeit.
Differentielle Thermogravimetrie (DTG)			
Maximale Massenverlustrate	V_{max}	%/min	Die maximale Massenverlustrate.
Differenzkalorimetrie (DSC)			
Onsettemperatur des exothermen Peaks	T_{onset}	°C	Temperatur zum Beginn des exothermen Effekts
Endtemperatur des exothermen Peaks	T_{end}	°C	Temperatur zum Ende des exothermen Effekts.
Fläche des exothermen Peaks	q	J/g	Verbrennungsenthalpie der Probe
Peakhöhe der Exothermie	H	mW/mg	Höhe des exothermen Peaks relativ zur DSC-Basislinie.
Halbwertsbreite des exothermen Peaks	W	min	Zeit entsprechend der Halbwertsbreite der Exothermie.

APPLICATIONNOTE Charakterisierung von Kohle für die Zementherstellung: Wichtige Verbrennungskennzahlen und ihre Bedeutung

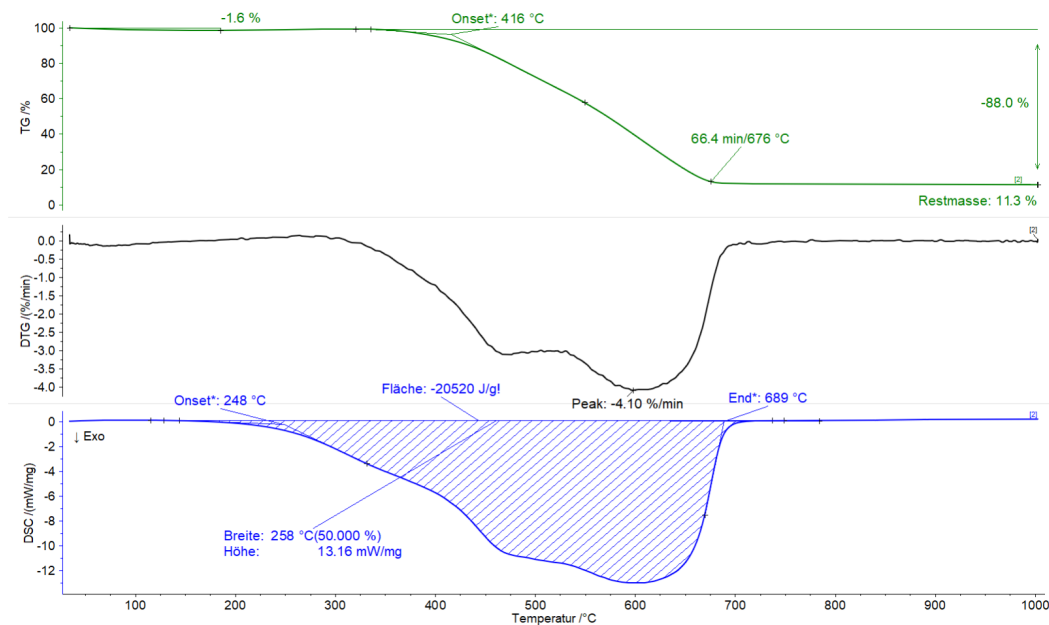
Ergebnisse und Diskussion

Die TG- und DSC-Kurven von Kohle A und Kohle B sind in den Abbildungen 1 und 2 dargestellt. Beide Proben zeigen zwei Massenverluststufen auf. Die erste bis etwa 150 °C lässt sich vermutlich auf die Freisetzung von

Feuchtigkeit zurückführen. Im Vergleich weisen hier Kohle A und B einen ähnlichen Feuchteanteil auf (1,8 % bzw. 1,6 %). Die zweite, wesentlich größere Massenverluststufe entspricht der thermischen Zersetzung und Verbrennung der Kohleproben.



1 Massenverlust (TG), Massenverlustrate (DTG) sowie Wärmestromergebnisse (DSC) der Kohleprobe A.



2 Massenverlust (TG), Massenverlustrate (DTG) sowie Wärmestromergebnisse (DSC) der Kohleprobe B.

APPLICATIONNOTE Charakterisierung von Kohle für die Zementherstellung: Wichtige Verbrennungskennzahlen und ihre Bedeutung

Aus den Kurven lassen sich die grundlegenden Parameter der thermischen Eigenschaften der beiden Kohlesorten entnehmen. In Tabelle 2 sind die Ergebnisse für die einzelnen Proben aufgeführt.

Die Zündtemperaturen von Kohleprobe A (412 °C) und Kohleprobe B (416 °C) zeigen ähnliche Werte, wobei die Temperatur von Kohleprobe B leicht höher liegt. Je höher die Zündtemperatur, desto schwieriger lässt sich die Kohle entzünden. Ebenfalls ist die Verbrennungsenthalpie von Kohle B höher als von Kohle A. Je höher die Verbrennungsenthalpie, desto besser ist die Qualität der Kohle. Ein weiterer wichtiger Parameter, der bei der Verwendung der Kohle von Interesse ist, ist die Brennzeit, je größer die Dauer, desto schlechter ist die Brennleistung. Beim Vergleich beider Proben zeigt sich, dass Kohleprobe A mit knapp 28 Minuten etwas über Kohleprobe B liegt (~26 Minuten).

Die drei Bewertungsparameter der beiden Kohlearten sind in Tabelle 3 aufgeführt. Für die Zementindustrie gilt: Je höher der Index der Verbrennungseigenschaft (S), desto besser ist die Verbrennungsleistung der Kohle und desto besser ist ihre Qualität. Die Gesamtverbrennungsleistung der Kohle lässt sich jedoch nicht allein anhand dieses einen Index bestimmen. Es müssen auch die Verbrennungsintensität (I) und die mittlere Wärmefreisetzungsintensität (Q) berücksichtigt werden. Die verwendete Kohle sollte deswegen eine geringe Verbrennungsintensität (I), eine hohe mittlere Wärmefreisetzungsintensität (Q) und einen hohen Index der Verbrennungseigenschaften (S) besitzen, damit sie für den Einsatz in der Zementindustrie in Frage kommt.

Unter dieser Betrachtung und mit Blick auf Tabelle 3 lässt sich erkennen, dass Kohle A aufgrund ihrer geringeren Verbrennungsintensität und ihres höheren Index der Verbrennungseigenschaften eine bessere Brennleistung im Vergleich zu Kohle B aufweist.

Table 2 Messergebnisse der TG- und DSC-Messung der Kohleproben A und B.

Parameter	Probe	Kohle A	Kohle B
	°C	412	416
T_i	m/W/mg	12,24	13,16
H	min	27,80	25,80
W	J/g	20509	20520
q	°C	247	248
T_{onset}	°C	706	689
$t_{98\%}$	min	26,8	24,8
$T_{98\%}$	°C	692	676
V	%/min	3,150	3,394

T_i : Zündtemperatur; H : Peakhöhe der Exothermie; W : Halbwertsbreite der Exothermie; q : Verbrennungsenthalpie; T_{onset} : Onsettemperatur der Exothermie; T_{end} : Endtemperatur der Exothermie; $t_{98\%}$: Brennzeit; $T_{98\%}$: Brenntemperatur; v : durchschnittliche Verbrennungsrate; V_{max} : Maximale Massenverlustrate

Table 3 Berechnete Verbrennungsparameter der Kohleproben A und B.

Parameter	Probe	Kohle A	Kohle B
Verbrennungsindex I	mW/mg·min	0,440	0,525
mittlere Wärmefreisetzungsintensität Q	J/g·°C	44,721	46,594
Index der Verbrennungseigenschaften S		$5,46 \times 10^{-9}$	$5,35 \times 10^{-9}$

APPLICATIONNOTE Charakterisierung von Kohle für die Zementherstellung: Wichtige Verbrennungskennzahlen und ihre Bedeutung

Zusammenfassung

Die Verbrennungseigenschaften von unterschiedlichen Kohleproben lassen sich mit Hilfe der NETZSCH STA *Jupiter*® untersuchen. Aus den TG-, DTG- und DSC-Messergebnissen lassen sich grundlegende Parameter der Kohleproben während des Verbrennungsprozesses bestimmen, beispielsweise die Zündtemperatur, die Wärmefreisetzung und die Brennzeit.

Auf der Grundlage dieser Messwerte lassen sich zusätzlich umfassende Kennzahlen wie die Verbrennungsintensität, die mittlere Wärmefreisetzungsintensität sowie der Index der Verbrennungseigenschaften berechnen. Diese Bewertungskennzahlen liefern eine ganzheitliche Beschreibung des Verbrennungsverhaltens von Kohle und ermöglichen einen zuverlässigeren Vergleich zwischen verschiedenen Kohleproben, wodurch die Auswahl der für eine bestimmte Anwendung am besten geeigneten Kohle unterstützt wird.

Quellen

- [1] L Zhang, JN Pan, XM Zhang. Fuzzy comprehensive evaluation of mining geological condition in the No.9 coal seam, Linhuan coal mine, Huaibei Coalfield, China. *Procedia Environmental Sciences*, 12(2012),9-16.
- [2] CX Tao, L Zhao, WM Yu, RZ Liu, ZJ Hu, QL Qian. An evaluation method for combustion characteristics of coal in cement industry. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Edit.* 25(2010), 174–178.
- [3] A Arenillas, F Rubiera. A TG/DTA study on the effect of coal blending on ignition behavior. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 76(2004), 603-614.
- [4] RZ Liu, QL Qian, B Bai, CX Tao, XP Peng. Coal Assessment Based on Combustion Characteristics in Cement Industry. *Cement Technology*, 3(2008), 18-21.