

OZNACZANIE WARTOŚCI OPAŁOWEJ KOKSÓW ZA POMOCĄ RÓŻNICOWEJ KALORYMETRII SKANINGOWEJ DSC POŁĄCZONEJ Z ANALIZĄ TERMOGRAWIMETRYCZNĄ TGA

DETERMINATION OF LOWER CALORIFIC VALUE USING DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY (DSC) COUPLED WITH THERMOGRAVIMETRY (TGA)

Krzysztof M. Czajka - Katedra Inżynierii Konwersji Energii, Politechnika Wroclawska

(pl)DOI: 10.5604/01.3001.0054.9668

W artykule przedstawiono metodę oznaczania wartości opałowej koksów z zastosowaniem różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) połączonej z analizą termogravimetryczną (TGA). Opracowana technika jest alternatywą dla obecnie stosowanych metod. W odróżnieniu od nich, oznaczanie wartości opałowej za pomocą TGA/DSC umożliwia charakteryzowanie miligramowych próbek koksów, o różnym stopniu odgazowania, uzyskanych z różnorodnych paliw. Zastosowanie opisywanej metody, pozwala dodatkowo na wyznaczenie zmiany wartości opałowej analizowanych próbek, w zależności od stopnia konwersji paliwa oraz pośrednie oznaczenie wartości opałowej części lotnych. Weryfikacji wyników uzyskanych za pomocą techniki TGA/DSC dokonano na podstawie metody znormalizowanej, przy zastosowaniu bomby kalorymetrycznej. Rozbieżności pomiędzy wartościami zmierzonymi dla koksów z biomasy i węgla kamiennego, koksu ponaftowego oraz grafitu wyniosły od 0,2 MJ/kg do 0,8 MJ/kg.

Słowa kluczowe: ciepło spalania, wartość opałowa, TG, DSC, FTIR, analiza termiczna

The study presents a method for determining the calorific value of cokes using differential scanning calorimetry (DSC) combined with thermogravimetric analysis (TGA). The developed technique serves as an alternative to currently used methods. Unlike traditional approaches, determining the calorific value using TGA/DSC allows for the characterization of milligram-sized coke samples with varying degrees of devolatilization, obtained from diverse fuels. Additionally, the described method enables the determination of calorific value change profiles of the analyzed samples depending on the degree of fuel conversion, as well as the indirect determination of the calorific value of volatile matter. The results obtained using the TGA/DSC technique were validated against a standardized method employing a bomb calorimeter. Discrepancies between the measured values for biomass and bituminous coal cokes, petroleum coke, and graphite ranged from 0.2 MJ/kg to 0.8 MJ/kg.

Keywords: heat of combustion, calorific value, TG, DSC, FTIR, thermal analysis

Wstęp

Wartością opałową paliwa stałego nazywa się ilość ciepła wydzieloną przy całkowitym i zupełnym spalaniu jednostki masy paliwa, przy założeniu, że para wodna zawarta w spalinach nie uległa skropleniu. W technice, wartość opałowa jest jednym z podstawowych parametrów oceny przydatności paliw do spalania, służy do ich szeregowania oraz obliczeń bilansu cieplnego kotłów energetycznych. W praktyce, wartość opałową koksów szacuje się na podstawie ich udziału w paliwie i kaloryczności pierwiastkowego węgla, bądź oblicza się bazując na: zmierzonym cieple spalania i składzie elementarnym paliwa. Szacowanie przybliżonej wartości opałowej koksu jest metodą obciążoną dużą dozą niepewności i nie znajduje zastosowania dla koksów o różnym stopniu odgazowania uzyskanych z różnorodnych paliw.

Oznaczeń wartości opałowej, na podstawie pomiaru ciepła spalania, dokonuje się za pomocą bomby kalorymetrycznej. Metoda ta jest znormalizowana i szeroko opisana w literaturze [1-2]. W zależności od typu paliwa, należy stosować różne procedury, np.: [3-6] dla węgla, [7] dla biomasy czy [8] dla odpadów komunalnych. Oznaczanie wartości opałowej za pomocą bomby kalorymetrycznej jest powszechnie stosowane w laboratoriach przemysłowych, niemniej, na potrzeby badań naukowych jej ograniczeniem jest konieczność przygotowania próbek paliwa wynoszących aż 1,0-1,5 grama.

W literaturze można odnaleźć wiele formuł dedykowanych oznaczeniu wartości opałowej na podstawie składu elementarnego wybranych paliw stałych [9-11]. Oznaczanie to wymaga wykonania dla paliwa czasochłonnej analizy pierwiastkowej i budzi szereg zastrzeżeń. Jak wynika z krytycznych przeglądów literatury [12-13] nie istnieją

uniwersalne metody pozwalające z satysfakcjonującą dokładnością wyznaczać wartość opałową dowolnego paliwa stałego, a formuły publikowane w literaturze mogą służyć co najwyżej do wstępnego szacowania tejże wartości.

Spośród innych metod oznaczania wartości opałowej należy wyróżnić próby określania wartości opałowej na podstawie składu spalin [14] i z zastosowaniem analizy termicznej [15-16]. Metody wyznaczania wartości opałowej na podstawie składu gazu pozwalają na odczytywanie tej wartości on-line, ale nadal pozostają niedoskonałe technicznie, wymagają zastosowania analizatorów składu gazu oraz złożonego aparatu obliczeniowego. Prace poświęcone analizie termicznej są w fazie badań i wymagają dalszych postępów [17]. Co więcej, jak dowiedziono w pracy [18], zastosowanie jednej z najczęściej stosowanych technik analizy termicznej, tak zwanej termicznej analizy różnicowej (DTA), może służyć jedynie jako pomiar jakościowy, natomiast nie znajduje zastosowania do oznaczeń ilościowych.

W ramach niniejszej pracy, autor pragnie przedstawić wyniki oznaczeń wartości opałowej wykonane za pomocą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) połączonej z analizą termiczną (TGA). Eksperymenty przeprowadzane na stanowiskach laboratoryjnych, takich jak np. w piecu pionowym, dostarczały jedynie kilku miligramowych prób do badań, co uniemożliwiało zastosowanie znormalizowanego pomiaru za pomocą bomby kalorymetrycznej. Zastosowanie niniejszej metody umożliwiło bezpośrednie oznaczenie wartości opałowej paliwa na podstawie prób paliwa o wadze około 3-4 miligramów. Weryfikacji wyników uzyskanych za pomocą techniki TGA/DSC dokonano na podstawie metody znormalizowanej, przy zastosowaniu bomby kalorymetrycznej.

Badania prezentowane w niniejszej pracy przeprowadzono za pomocą termograwimetru wyposażonego w czujnik różnicowej kalorymetrii skaningowej i połączonego ze spektroskopem FTIR. W skład termograwimetru wchodziły: waga, wyposażona w tygiel referencyjny i tygiel pomiarowy oraz grzany elektrycznie, cylindryczny piec. W czasie pomiaru, próbę paliwa o wadze około 3-4 miligramów, umieszczano w tyglu pomiarowym, a następnie ogrzewano zgodnie z zaplanowaną procedurą pomiarową. Tygiel referencyjny pozostawał pusty i służył wyznaczeniu dryftu temperaturowego urządzenia. Termograwimetr umożliwiał rejestrowanie ubytku masy w funkcji temperatury paliwa. Wyposażenie termograwimetru w czujnik różnicowej kalorymetrii skaningowej pozwalało dodatkowo na określenie strumienia ciepła wydzielonego, bądź pobranego z próbki w czasie nagrzewania.

Układ pomiarowy DSC, składał się z dwóch termopar przytwierdzonych od spodu do tygli pomiarowych termograwimetru. Pomiar DSC polegał na określeniu różnicy pomiędzy ciepłem wymaganym do ogrzania tygla referencyjnego i tygla pomiarowego. W celu zwiększenia precyzji pomiaru, przed każdym eksperymentem, przeprowadzano kontrolny pomiar strumienia ciepłego dla pustego tygla. Dodatkowo, w celu sprawdzenia czy spalanie było zupełne, składniki spalin były analizowane za pomocą spektroskopu FTIR połączonego z układem TGA/DSC. Szczegółowy opis zasady działania analizatora FTIR, jak i całego układu pomiarowego znajduje się w pracy [19].

Procedura pomiarowa składała się z dwóch etapów (rys. 1). W etapie pierwszym, w celu usunięcia z paliwa wilgoci oraz części lotnych, procedura badań obejmowała nagrzewanie paliwa w atmosferze inertej (azotu), od 25°C do 950°C

Tab. 1. Analiza fizykochemiczna paliw (stan suchy)
Tab. 1. Physicochemical analysis of fuels (dry basis)

	Paliwo	A, %	V*, %	FC, %	C, %	H, %	N, %	S, %	O, %
KP	Koks ponaftowy	0,3	1,4	98,3	97,6	<0,01	0,7	1,1	0,3
KK	Koks z węgla kamiennego	22,4	<0,1	77,5	73,8	0,9	0,8	0,4	1,7
KB	Koks z biomasy	3,4	<0,1	96,5	92,4	1,2	0,5	0,02	2,5
G	Grafit	<0,01	<0,01	100	99,2	0,03	0,2	0,03	0,5

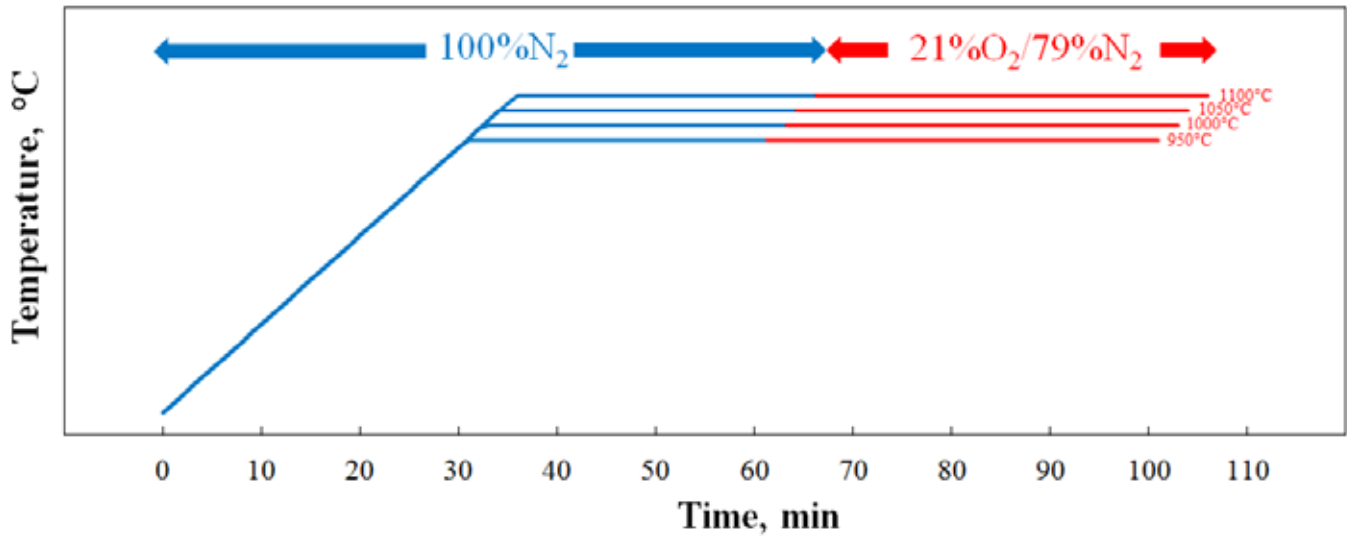
* oznaczone w temperaturze 850°C

Opis badań

Badaniom poddano cztery paliwa stałe, to jest koks ponaftowy *KP*, koks z węgla kamiennego *KK*, koks z biomasy *KB* oraz grafit *G* jako paliwo referencyjne. Właściwości fizykochemiczne analizowanych paliw oznaczono zgodnie z procedurą prezentowaną w pracy [19] i zestawiono w Tabeli 1.

Analizowane paliwa charakteryzowały się znacznym udziałem pierwiastkowego węgla (od 77,5% do 97,6%) oraz znikomymi udziałami innych pierwiastków, w tym wodoru, azotu, siarki i tlenu. Główną różnicą pomiędzy analizowanymi paliwami była zawartość popiołu, która wynosiła 0,3%, 3,4% i 22,4%, dla odpowiednio koksu ponaftowego, koksu z biomasy i koksu z węgla kamiennego. Grafit, będący paliwem referencyjnym, w odróżnieniu od analizowanych paliw, zawierał jedynie śladowe ilości popiołu i części lotnych, i aż w 99,2% składał się z pierwiastkowego węgla.

(lub 1000°C, 1050°C, 1100°C) z prędkością nagrzewania równą 30°C/min oraz przetrzymanie w tej temperaturze przez 30 minut. W etapie drugim, w celu oznaczenia wartości opałowej analizowanych kokсів, modyfikowano atmosferę pieca zastępując azot, powietrzem i przetrzymując paliwo w warunkach izotermicznych przez kolejne 40 minut. Za wartość opałową analizowanego paliwa uznawano uśrednione wyniki czterech eksperymentów przeprowadzonych w różnych temperaturach. Taką samą metodologię zastosowano na potrzeby wytworzenia odpowiedniej ilości koksu dla badań referencyjnych, z tym, że zamiast termograwimetru stosowano piec muflowy.



Rys. 1. Procedura badawcza
Fig. 1. Research procedure

Wyniki badań

Wartość opałową analizowanych koksów oznaczano na podstawie ubytku masy zmierzonego za pomocą TG oraz strumienia ciepła zmierzonego za pomocą DSC.

Równania bilansu cieplnego układu pomiarowego czujnika DSC, wyznaczone dla przypadku utleniania paliw stałych zaprezentowano poniżej. Równanie 1 przedstawia bilans ciepła dla szali pomiarowej, a równanie 2 dla szali referencyjnej, przy czym przypis „ T ” odnosi się do parametrów tygla pomiarowego, „ P ” analizowanej próby paliwa, a „ R ” próby referencyjnej. Zakładając, że oba tygły były identyczne oraz że ciepło było przekazywane jedynie na drodze konwekcji, równania bilansowe przyjęły postać:

gdzie:

$$(m_T c_T + m_P c_P) \frac{dT}{dt} = \Phi_P + \alpha A (T_P - T_\infty) \quad (1)$$

$$(m_T c_T + m_R c_R) \frac{dT}{dt} = \Phi_R + \alpha A (T_R - T_\infty) \quad (2)$$

m – masa, kg

c – ciepło właściwe, $\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$

T – temperatura, K

t – czas, s

Φ – strumień cieplny związany z reakcją spalania, W

α – współczynnik przejmowania ciepła, $\text{Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$

A – powierzchnia tygla, m^2

Zakładając, że w warunkach eksperymentu tygiel referencyjny pozostawał pusty ($m_R = 0$, a strumień cieplny związany z reakcjami w tyglu był zerowy ($\Phi_R = 0$, równanie (2) przyjęło postać:

$$m_T c_T \frac{dT}{dt} = \alpha A (T_R - T_\infty) \quad (3)$$

Rozwiązując układ równań (1) i (3), otrzymano równanie opisujące strumień ciepła reakcji spalania w funkcji temperatury (czasu):

$$\Phi_P = m_P c_P \frac{dT}{dt} - \alpha A (T_P - T_R) \quad (4)$$

gdzie element $\alpha A (T_P - T_R)$ opisuje strumień ciepła mierzony za pomocą czujnika DSC Φ_{DSC} , a element $\frac{dT}{dt}$ został zdefiniowany jako szybkość nagrzewania próby paliwa β .

Zgodnie z powyższym, całkowity efekt cieplny związany z reakcją spalania próby paliwa opisano równaniem 5:

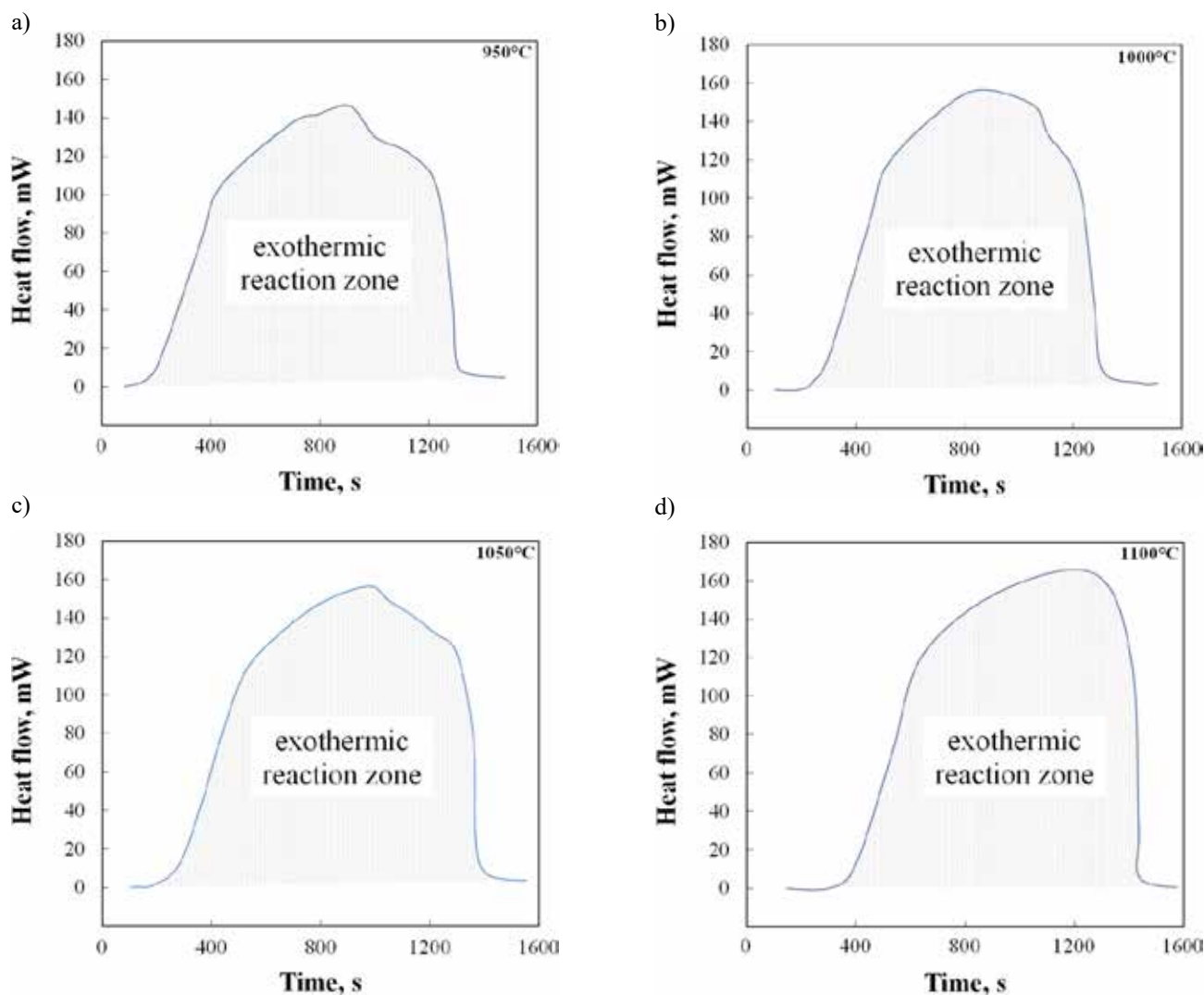
$$Q_P = \int_{t_1}^{t_2} (m_P c_P \beta - \Phi_{DSC}) dt \quad (5)$$

Dla warunków izotermicznych $\beta = 0$, stąd, równanie (5) ulega uproszczeniu do postaci:

$$Q_P = \int_{t_1}^{t_2} \Phi_{DSC} dt \quad (6)$$

W celu wyznaczenia wartości opałowej analizowanej próby paliwa, efekt cieplny reakcji spalania Q_P (6) odniesiono do ubytku masy paliwa Δm , zarejestrowanego za pomocą termowagi:

$$Q_w = \frac{Q_P}{\Delta m} \quad (7)$$



Rys. 2. Strumień ciepła zarejestrowany dla koksu łożyskowego, spalane w atmosferze powietrza w temperaturach 950°C, 1000°C, 1050°C i 1100°C
 Fig. 2. Heat flow recorded for petroleum coke burned in an air atmosphere at temperatures of 950°C, 1000°C, 1050°C and 1100°C

Na Rysunku 2 przedstawiono profile zmierzonego strumienia ciepła Φ_{DSC} w funkcji czasu, dla spalane w czterech różnych temperaturach koksu łożyskowego.

Kształt krzywych wydzielania ciepła z paliwa w funkcji czasu, przedstawiał się podobnie dla każdego z analizowanych kokсів. Spalanie paliwa wiązało się z powstaniem niemal symetrycznego piksu o charakterze egzotermicznym, świadczącym o obserwowaniu jedynie reakcji jednoetapowej. Maksymalny strumień ciepła wydzielany z paliwa wynosił od 150 mW do 160 mW, a był rejestrowany w czasie od 850 s do 1300 s, od pojawienia się tlenu w otoczeniu ziaren koksu. Pewna niedoskonałość piksu (brak idealnej symetrii), szczególnie widoczna dla przypadku spalania w temperaturze 1100°C, wynikała z opóźnienia termicznego związanego z nagrzewaniem próbki paliwa, a nie z charakteru obserwowanej reakcji chemicznej. Obliczony na podstawie wzoru (6) efekt cieplny reakcji spalania, równy polu powierzchni pod analizowaną krzywą, wyniósł od 119 J do 125 J.

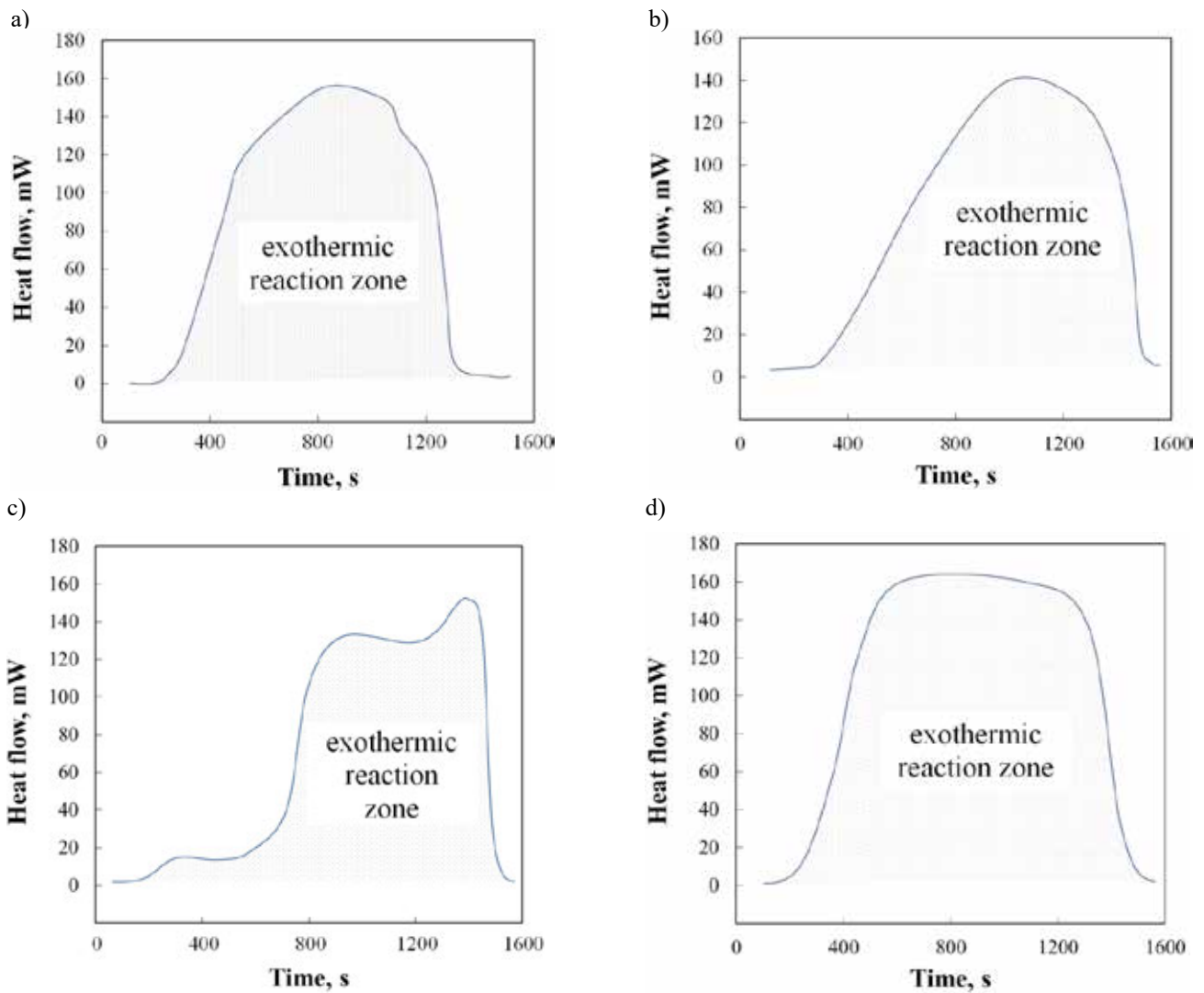
Na Rysunku 3 zaprezentowano profile zmierzonego strumienia ciepła w funkcji czasu, dla kokсів o różnorodnym pochodzeniu i paliwa referencyjnego – grafitu, spalanych w temperaturze 1000°C.

Kształt profilu wydzielanego strumienia ciepła zależał od typu utlenianego paliwa. W przypadku paliw o jednorodnej budowie (koksu łożyskowy, węgiel kamienny i grafit), strumień

wydzielanego ciepła przedstawiał się jako symetryczny piksi osiągniący wartości maksymalne w zakresie 140-160 mW, w szerokim przedziale czasu (od 500 s do 1300 s). W przypadku koksu z biomasy, strumień wydzielonego ciepła posiadał co najmniej 3 lokalne maksima, zarejestrowane dla czasów 350 s, 900 s i 1400 s. Złożony kształt analizowanego piksu dowiódł niejednorodnej budowy koksu z biomasy, będącej najprawdopodobniej następstwem niecałkowitego rozkładu ligniny, celulozy i hemicelulozy wchodzących w skład biomasy wyjściowej.

Wartości opałowe analizowanych próbek, wyznaczone na podstawie wzoru (7), umieszczono w Tabeli 2. Otrzymane wyniki (oznaczone jako metoda TGA/DSC) porównano z wartościami opałowymi, obliczonymi na podstawie metody standardowej, oznaczone za pomocą bomby kalorymetrycznej IKA WERKE C2000, zgodnie z wytycznymi zawartymi w normach [5,7].

Wyniki uzyskane dla trzech kokсів oraz grafitu, prowadzą do wniosku, że pomiar wartości opałowej metodą TGA/DSC jest wiarygodny. Rozbieżności pomiędzy wynikami uzyskanymi za pomocą prezentowanej metody, a metody znormalizowanej wyniosły 0,5 MJ/kg, 0,7 MJ/kg, 0,8 MJ/kg i 0,2 MJ/kg, dla odpowiednio: koksu łożyskowego, koksu z węgla kamiennego, koksu z biomasy i grafitu. Największe rozbieżności pomiędzy wynikami pomiarowymi, zanotowano dla kokсів otrzymanych z węgla kamiennego i biomasy,



Rys. 3. Strumień ciepła zarejestrowany dla a) koksu łożyskowego, b) koksu z węgla kamiennego, c) koksu z biomasy, d) grafitu spalanych w atmosferze powietrza, w temperaturze 1000°C

Fig. 3. Heat flow recorded for: (a) petroleum coke, (b) bituminous coal coke, (c) biomass coke, and (d) graphite burned in an air atmosphere at 1000°C.

w przypadku których wygrzewanie paliwa w atmosferze inertej prowadziło do odgazowania około 1,6-3,2% części lotnych. Wyniki uzyskane dla koksu łożyskowego i grafitu są porównywalne z wynikami prezentowanymi w pracach [20-21] i z teoretyczną wartością opałową czystego pierwiastka węgla (32,8 MJ/kg).

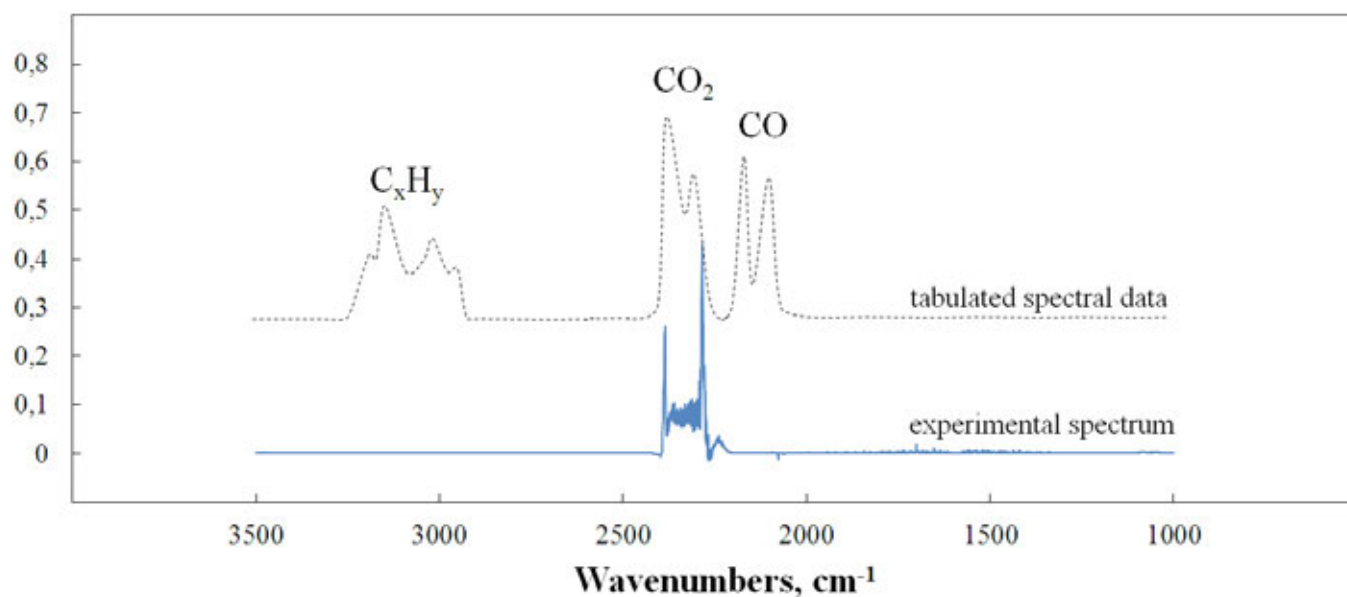
W celu sprawdzenia czy proces spalania paliwa był zupełny, za pomocą spektroskopu FTIR, podłączonego do układu TGA/DSC, przeanalizowano skład powstałych spalin. Przykład widma spalin otrzymanego w czasie spalania koksu łożyskowego w temperaturze 1100°C przedstawiono na Rysunku 4.

Przedstawione widmo dowodzi, że jedynym składnikiem gazowym zidentyfikowanym w spalinach był dwutlenek węgla (pik pojawiający się dla długości falowej ok. 2240-2400 cm^{-1}). Nie zidentyfikowano w spalinach gazów palnych, świadczących o niezupełnym spalaniu, w tym tlenku węgla i węglowodorów (na Rysunku 4 reprezentowanych przez toluen). Na tej podstawie przyjęto, że w piecu termogravimetrycznym, w wysokiej temperaturze i w obecności powietrza zachodziła jedynie reakcja $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$.

Tab. 2. Wartość opałowa analizowanych paliw (stan suchy)

Tab. 2. Lower calorific value of analyzed fuels (dry basis)

Lp.	Metoda	Wartość opałowa, MJ/kg			
		Koks łożyskowy	Koks z węgla kamiennego	Koks z biomasy	Grafit
1.	TGA/DSC	32,7	24,9	31,8	32,6
2.	Standardowa	32,9	25,6	32,6	32,8



Rys. 4. Widmo spalin z procesu spalania koksu ponaftowego w temperaturze 1100°C porównane z widmami czystych gazów, stabelaryzowanych w bazie danych spektroskopu FTIR

Fig. 4. Emission spectrum of the combustion process of petroleum coke at 1100°C compared to the spectra of pure gases, standardized in the FTIR spectrometer database

Podsumowanie

W artykule przedstawiono możliwość zastosowania techniki TGA/DSC do oznaczania wartości opałowej koksu ponaftowego, koksu z węgla kamiennego, koksu z biomasy oraz grafitu. Wyniki uzyskane za pomocą proponowanej metody były porównywalne z wynikami uzyskanymi przy użyciu znormalizowanej metody z zastosowaniem bomby kalorymetrycznej. Rozbieżności pomiędzy obiema metodami wynosiły od 0,2 MJ/kg do 0,8 MJ/kg.

Skuteczna walidacja prezentowanej metody potwierdza, że możliwe jest oznaczanie wartości opałowej nawet dla próbek paliwa o masie zaledwie kilku miligramów. Dodatkowo, możliwość wyznaczenia zależności pomiędzy wartością opałową próbki a jej stopniem konwersji może stanowić cenne narzędzie laboratoryjne, umożliwiające m.in. bezpośrednie oznaczanie wartości opałowej części lotnych oraz stałej pozostałości palnej.

Literatura

- [1] Nunez-Regeira L., Rodriguez-Anon J.A., Proupin-Castineiras J., Vilanova-Diz A., Montero-Santovenia N.: *Determination of calorific values of forest waste biomass by static bomb calorimetry*. *Thermochimica Acta*, 371 (2001), 23-31
- [2] Shen J., Zhu S., Liu X., Zhang H., Tan J.: *Measurement of heating value of rice husk by using oxygen bomb calorimeter with benzoic acid as combustion adjuvant*. *Energy Procedia*, 17A (2012), 208-2013
- [3] ISO 1928:2020 Coal and coke — *Determination of gross calorific value*
- [4] ISO 1716:2018 Reaction to fire tests for products — *Determination of the gross heat of combustion (calorific value)*
- [5] PN-ISO 1928:2002 *Paliwa stałe – oznaczanie ciepła spalania metodą spalania w bombie kalorymetrycznej i obliczanie wartości opałowej*
- [6] PN-G-04513:1981 *Paliwa stałe – oznaczanie ciepła spalania i obliczanie wartości opałowej (in Polish)*
- [7] PN-EN 14918:2010 *Solid Biofuels – determination of calorific value*
- [8] PN-Z-15008-04:1993 *Odpady komunalne stałe – Badania właściwości paliwowych – oznaczanie ciepła spalania i obliczanie wartości opałowej*
- [9] Erol M., Haykiri-Acma H., Kucukbayrak S.: *Calorific value estimation of biomass from their proximate analyses data* *Renewable Energy*, 35 (2010), 170-173
- [10] Mesroghli Sh., Jorjani E., Chehreh Chelgani S.: *Estimation of gross calorific value based on coal analysis using regression and artificial neural networks*. *International Journal of Coal Geology*, 79 (2009), 49-54
- [11] Mathews J.P., Krishnamoorthya V., Louwa E., Tchapda A.H.N., Castro-Marcanao F., Karri V., Alexis D.A., Mitchell G.D.: *A review of the correlations of coal properties with elemental composition*. *Fuel Processing Technology*, 121 (2014), 104-113
- [12] Vargas-Moreno J.M., Callejón-Ferre A.J., Pérez-Alonso J., Velázquez-Martí B.: *A review of the mathematical models for predicting the heating value of biomass materials*, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 16, 5 (2012), 3065–3083
- [13] Ardila Y.C., Figueroa J.E.J., Maciel M.R.W.: *Mathematical models for predicting the higher heating value and ultimate analysis of biomass*. *Industrial Crops and Products*, 208 (2024), 117-177
- [14] van Kessel L.B.M., Arendsen A.R.J., Brem G.: *On-line determination of the calorific value of solid fuels*. *Fuel*, 83 (2004), 59-71

- [15] Kok M.V., Keskin C.: *Calorific value determination of coals by dta and astm methods - comparative study*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 64 (2001), 1265-1270
- [16] Kumar J.V., Pratt B.C.: *Determination of calorific values of some renewable biofuels*. Thermochemica Acta, 279 (1996), 111-120
- [17] Raupenstrauch H., Maurer C.: *Measurement of the calorific value of volatiles and oxygen demand of solid fuels as a function of time with a mobile analyzer*, 3rd European Combustion Meeting 2007
- [18] Hassel R.L.: *Heat content of coal by pressure DSC*. TA Instruments, 2004
- [19] Czajka K.: *Szybkość spalania węgla i paliw alternatywnych w atmosferze wzbogaconej w tlen*, Politechnika Wroclawska, 2014
- [20] Gouws M.J., Knoetze T.P.: *Coal self-heating and explosibility*. The Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy, January/February (1995), 37-43
- [21] Linderholm C., Lyngfelt A., Cuadrat A., Jerndal E.: *Chemical-looping combustion of solid fuels – Operation in a 10 kW unit with two fuels, above-bed and in-bed fuel feed and two oxygen carriers, manganese ore and ilmenite*. Fuel, 102 (2012), 808-822



Kopalnia odkrywkowa dla włoskiego marmuru Carrara