

Wiesław BLASCHKE*, Zbigniew GRUDZIŃSKI**, Urszula LORENZ**, Urszula OZGA-BLASCHKE**,
Tadeusz OLKUSKI**, Katarzyna STALA-SZLUGAJ**

Geneza, formy występowania i zawartość chloru w węglu kamiennym

Streszczenie: W artykule przedstawiono chlor jako niepożądany składnik węgla zarówno podczas jego spalania, jak i w przypadku wykorzystywania go do procesów koksowniczych. Omówiono źródła tego pierwiastka w węglu oraz formy jego występowania. Przedstawiono także zawartości chloru w węglach występujących w różnych światowych złożach, między innymi w takich krajach jak Australia, Stany Zjednoczone, Kanada, Republika Południowej Afryki i inne. Omówiono problem korozji chlorkowej i poparto tekst licznymi równaniami chemicznymi, a na wykresie przedstawiono rozkład zawartości chloru jako wskaźnika skłonności do szlakowania.

Słowa kluczowe: węgiel, chlor, spalanie, korozja chlorkowa

Origin, forms of occurrence and content of chlorine in hard coal

Abstract: Article presents chlorine as a harmful component of coal both during its combustion and usage in coke making. The sources of this element in coal and forms of its occurrence has been described. The content of chlorine in different world coal beds has been showed, inter alia, in such countries like Australia, the US, Canada, South Africa and other. The chlorine corrosion has been discussed supplemented with numerous chemical equations. The distribution of chlorine content as an indicator of slagging propensity has been presented in the chart.

Key words: coal, chlorine, combustion, chlorine corrosion

* Prof. dr hab.inż., ** Dr inż., Zakład Ekonomiki i Badań Rynku Paliwowo-Energetycznego, Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN, Kraków; e-mail: ulalo@min-pan.krakow.pl

Wprowadzenie

Chlor – tak jak azot i siarka – jest pierwiastkiem obecnym w każdym węglu. Wywołuje szkodliwe skutki zarówno dla środowiska przyrodniczego jak i urządzeń przetwórstwa węgla (Mielecki 1948; Rożkowska 1987; Świetlik 2000; Świetlik i Leśnicka 2007). Na różnych etapach powstawania złóż węgla, towarzyszyły im związki chloru. Głównymi źródłami tego pierwiastka w pokładach węgla były (Hodgs i in. 1983; Vassilev i in. 2000):

- rośliny stanowiące materiał wyjściowy w procesie tworzenia węgla (głównie algi oraz rośliny okrytozalążkowe), zawierające w swoim składzie chlor w postaci minerałów tego pierwiastka (głównie chlorku sodu oraz mniejszej ilości chlorków potasu, magnezu i wapnia), który został zaabsorbowany z gleby;
- na etapie syngenetycznym – minerały rozpuszczone lub zawieszone w wodach (siarczany, węglany, chlorki) przepływające przez tworzące się pokłady węgla. Nastąpiła redystrybucja i wychwytywanie chloru przez bardziej stabilne i nowopowstałe krzemiany i wodorotlenki (illit, kaolinit, chloryt, muskowit oraz wodorotlenki żelaza);
- na etapie epigenetycznym – minerały rozpuszczone lub zawieszone w wodach (siarczany, węglany, chlorki) przepływające przez pory, szczeliny i pęknięcia w utworzonych pokładach węgla.

Na ilość chloru w pokładach węgla wpływa również zawartość tego pierwiastka w wodach kopalnianych. W miarę wzrostu głębokości zalegania pokładów, wzrasta w nich zawartość chloru (Gluskoter 1965 vide Świetlik 2000; Skipskey 1975 vide Świetlik 2000; Caswell 1981 vide Świetlik 2000).

Po wprowadzeniu do badań metod analizy instrumentalnej poglądy na genezę oraz formy występowania chloru uległy zmianie. Stwierdzono, że podstawowym źródłem chloru w pokładach węgla są zasolone wody gruntowe, bogate głównie w rozpuszczalne chlorki metali alkalicznych oraz metali ziem alkalicznych. Wody te, penetrując pokłady węgla, powodowały osadzanie się w węglu chloru. Przypuszcza się również, że chlor mógł tworzyć się w węglu z materiału roślinnego już na etapie powstawania torfu (Huggins, Huffman 1995).

Analizując zawartość chloru w składnikach petrograficznych zauważono, że odmiany błyszczące węgli (zawierające wityryt) są bogatsze w ten pierwiastek (Walker i in. 1988). Ponadto w odmianach błyszczących węgli, posiadających wyższą porowatość, następowało gromadzenie się w porach większej ilości chlorków niż w porowatych odmianach matowych.

Huggins i Huffman (1995), na podstawie próbek węgla pochodzących ze złóż z różnych części świata, opracowali model zawartości chloru w węglu. Według tego modelu uwodnione aniony chlorkowe związane są siłami jonowymi z organicznymi grupami polarnymi – np. występującymi na powierzchni mikroporów w macerałach węgla czwartorzędowych grup aminowych. Natomiast Jimenez i in. (1999) – po przebadaniu węgli hiszpańskich z Puertollano – stwierdzili, że chlor przede wszystkim związany jest frakcją organiczną, głównie akumulując się w macerałach wityrytu, który zawiera największą ilość mikroporów. Stwierdzili również korelację pomiędzy zawartością chloru a wilgocią zawartą w węglu, będącą wynikiem akumulowania się rozpuszczonego w wodzie chloru w strukturze mikroporowatej macerałów.

Zawartość chloru wzrasta wraz ze stopniem uwęglenia – jest zależna od stopnia metamorfizmu (Vassilev i in. 2000). Permskie i karbońskie złoża węgla są zazwyczaj bogatsze w chlor niż młodsze złoża kredowe czy trzeciorzędowe (Eble, Hower 1997).

1. Formy występowania chloru w węglu

- W węglu chlor może występować w formie połączeń organicznych i nieorganicznych:
- jako główna forma – w substancji organicznej w postaci jonowej w wodzie zawartej w węglu (Hodges i in. 1983; Strugała 1998; Figa, Stelmach 2006);
 - w postaci bezwodnych i uwodnionych chlorków. Wśród form bezwodnych najczęściej w węglu występuje halit, sylwit, chloromagnezyt, hydrofilit i fluoryt. Natomiast wśród form uwodnionych najczęściej spotykane są: bischofit ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) oraz carnallit ($\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$);
 - w postaci składnika mineralnego w chloroapatycie ($(\text{Ca}(\text{PO}_4)_3(\text{Cl}, \text{F}, \text{OH}))$), sodalicie ($\text{Na}_8(\text{AlSiO}_4)_6\text{Cl}_2$) oraz w siarczanach, węglanach i amorficznych składnikach nieorganicznych (Figa, Stelmach 2006);
 - sporadycznie może występować w postaci NaCl, jako formy powstałej w wyniku wstępnej przeróbki węgla – mielenia i suszenia bezpośrednio po wydobyciu (Figa, Stelmach 2006).

2. Zawartość chloru w węglu

Badania pokazały, że występuje geograficzne zróżnicowanie zawartości chloru w złożach węgla (Vassilev i in. 2000). Zawartości chloru w złożach węgla w różnych regionach świata wzrastają w kolejności: Bułgaria > Ameryka Północna > Japonia > Australia (tab. 1).

Według Mieleckiego (1948) zawartość chloru w polskich węglach wynosiła średnio 0,01% Cl (od 0 do 0,025% Cl) w pokładach warstw łękowych i siodłowych (typ limniczny) GZW, zaś w warstwach brzeżnych (typ paraliczny) GZW – zawartość chloru dochodziła do 0,175% Cl – zazwyczaj nie przekraczając 0,1% Cl. Wyjątek stanowiły niektóre pokłady kopalń Brzeszcze i Dębieńsko, w których zawartość tego pierwiastka dochodziła do 0,19%.

Kuśmierska (1984) podaje, że niektóre węgle GZW zawierają około 0,3% Cl. Natomiast Rożkowska (1987) po przebadaniu prób węgla z rdzeni wiertniczych i wykonaniu 818 oznaczeń zawartości chloru stwierdziła, że zawartość chloru całkowitego waha się w granicach od 63 do 18 871 g/Mg. Najwięcej chloru posiadają węgle pochodzące ze wschodniej i południowo-wschodniej części GZW (rzędu 4000–9000 g/Mg), najmniej – z części południowo-zachodniej (średnio 400–700 g/Mg). Ponadto węgle pochodzące z Górnośląskiego Zagłębia Węglowego cechuje również regionalne zróżnicowanie oraz stratyfikacja pionowa zawartości chloru. Stratyfikacja pionowa zawartości Cl w węglach karbońskich zależna jest od przepuszczalności nadkładu oraz od głębokości zalegania. Natomiast jest niezależna od granic litostratygraficznych poszczególnych ogniw karbonu.

Według Strugały (1998) zawartość chloru w polskich węglach zawiera się w przedziale od 0,02 do 0,4% Cl. Regułą jest również, że zawartość chloru wzrasta wraz ze

TABELA 1. Zawartości chloru w wybranych złożach węgla na świecie

TABLE 1. Chlorine content in selected coal beds in the world

Złoże	Zawartość w węglu [ppm]	Zawartość w popiele [ppm]	Złoże	Zawartość w węglu [ppm]	Zawartość w popiele [ppm]
<i>Bułgaria</i>			<i>USA c.d.</i>		
Maritza West	150	290	Black Thunder	200	3170
Sofia	80	290	Colowyo	190	3330
Elhovo	90	210	Illinois	750	6470
Maritza East	200	500	Plateau	100	1020
Bobov Dol	360	1150	<i>Japonia</i>		
Pernik	50	100	Taiheiyo	1090	4700
Balkan	150	390	Akabira	110	220
<i>Australia</i>			Horonai	140	420
Ebenezer	370	2910	Sunagawa	200	660
Wambo	360	2950	Ashibetsu	180	560
Blair Athol	440	3930	Takashima	230	2800
Lithgow	480	2250	<i>Kanada</i>		
Newlands	250	1660	Coal Valley	140	1370
Wallahah	370	2640	Fording River	280	2720
Moura	710	6890	Coal Monuntain	280	1620
Enthan	580	5270	<i>Inne</i>		
<i>USA</i>			Ermelo (RPA)	260	2430
Usibelli	90	970	Datong (Chiny)	210	1590
Beluga	80	560	Donbass (Ukraina)	500	3420
Montana	190	1470			
<i>Średnio świat</i>					
	290	2090			

Źródło: Vassilev i in. (2000)

stopniem zasolenia wód podziemnych oraz zwiększania się stopnia metamorfizmu (Karcz 2002).

Kosewska i Wróblewska (1995) podają, że w węglach koksowych stosowanych w mieszkach wsadowych zawartość chloru mieści się w zakresie od 0,02 do 0,4% Cl.

3. Wpływ zawartości chloru na użytkowanie węgla kamiennego

W procesach pirolizy i spalania, oddziaływanie temperatury na węgiel powoduje wydzielanie zawartego w nim chloru w postaci chlorowodoru, będącego związkami agresywnym dla urządzeń przetwórstwa węgla oraz czynnikiem zakwaszającym środowisko (Świetlik 2000). Emitowane związki chloru są także przyczyną powstawania silnego i trudnego do usunięcia zasolenia wód ściekowych.

Również w przypadku węgla koksowych chlor jest składnikiem niepożądanym, gdyż od 40 do 60% chloru pozostaje w koksie (Strugała 1998).

3.1. Węgiel energetyczny

Zdecydowany wpływ na zachowanie się chloru podczas procesów spalania mają formy występowania tego pierwiastka w węglu oraz połączenia chloru z sodem, a także potasem, magnezem czy wapniem. Rodzaj tych połączeń determinuje temperaturę i formę wydzielania chloru z węgla podczas pirolizy (Strugała 1998).

Zasadniczą formą występowania chloru w węglu jest postać jonowa w wodzie zawartej w węglu. W związku z tym, że występują bardzo silne oddziaływania kompleksu jon chlorkowy–woda z powierzchnią macerałów węglowych, oraz że jon ten jest bardziej stabilny niż woda, to chlor wchodzący w skład tego kompleksu może pozostawać w węglu w znacznie wyższej temperaturze (około 573K) niż sama woda. Przykładowo, gdy jon chlorkowy przyłączony jest na powierzchni węgla – czyli w połączeniach słabych – wówczas w trakcie pirolizy chlor będzie się wydzielał jako HCl już przy stosunkowo niskiej temperaturze rzędu 573K. W przypadku silnych połączeń chloru z metalem (np. Na, K, Mg, Ca), chlor pozostanie w węglu do znacznie wyższej wartości temperatury, co jest rezultatem krystalizacji ze zwykłego roztworu takich związków jak NaCl oraz KCl, MgCl₂ i CaCl₂ (Strugała 1998). Natomiast bezwodne i uwodnione chlorki organiczne w suchej próbce węgla rozkładają się bardzo równomiernie. Świadczy to o tym, że krystalizują one z roztworu tworząc dyskretne inkluzje. Poza tym, bezwodne chlorki mogą odparowywać w odpowiednio wysokiej temperaturze, co szczególnie dotyczy temperatury wyższej od temperatury topnienia tych minerałów. Jednakże generalnie, w temperaturze poniżej 1273K, odparowanie chlorków ma znaczenie marginalne, gdyż ubytek masy wynosi zaledwie 2% (Strugała 1998). Wartości temperatury topnienia chlorków przedstawiono w tabeli 2.

W węglu kamiennym chlorki występują również jako formy uwodnione, które w trakcie podgrzewania ulegają bardzo skomplikowanym przemianom, a efektem tego są tlenki MgO i CaO.

W wyniku spalania węgla zawierającego chlor, na powierzchniach urządzeń grzewczych tworzą się uciążliwe naloty. Za proces ten odpowiedzialne są dwa pierwiastki zawarte w węglu: chlor i siarka, zaś mechanizm tworzenia nalotów przebiega przez reakcję degradacji chlorku sodu i wydzielanie chlorowodoru (Crossley 1952 vide Świetlik 2000):

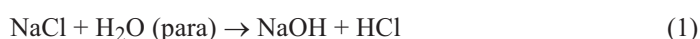
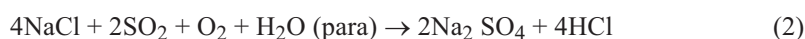


TABELA 2. Temperatury topnienia chlorków

TABLE 2. Melting temperature of chloride

Minerał	Temperatura topnienia [K]
Halit (NaCl)	1074–1077
Sylwit (KCl)	1033–1045
Chloromagnezyt (MgCl ₂)	981–988
Hydrofilit (CaCl ₂)	1045–1055
Fluoryt (CaF ₂)	1 633

Źródło: Strugała (1998)



Siarczan sodu(VI) – Na₂SO₄ – jest głównym składnikiem nalotów na urządzeniach grzewczych. Choćby wydzielał się chlor gazowy, to i tak byłby redukowany do chlorowodoru w obecności dwutlenku siarki i pary wodnej:



Poprzez ogrzewanie w wilgotnym powietrzu lignitów zawierających chlor wykazano, że w temperaturze około 573K mogą tworzyć się związki chloroorganiczne zgodnie z syntezą *de novo*, zaś warunkiem koniecznym jest połączenie typu C–Cl na powierzchni lignitu (Strugała 1998). Natomiast za pomocą metody XPS Fiedler i Herzschuh (1993) udowodnili, że na powierzchni lignitu z jonów chlorkowych tworzą się takie formy, które pod wpływem powietrza przemieszczają się na jego powierzchnię, gdzie tworzą wiązania C–Cl i następnie umożliwiają uwalnianie toksycznych związków chloroorganicznych.

3.2. Korozja chlorkowa

Jak wiadomo, węgiel wykorzystywany w każdej elektrowni czy elektrociepłowni powinien cechować się takimi własnościami fizykochemicznymi, które odpowiadałyby parametrom technicznym i eksploatacyjnym paleniska, w którym jest spalany (Krupa, Pronobis 1996; Hamala, Róg 2004).

W trakcie spalania węgla w paleniskach kotłowych napotyka się na problemy korozji wysokotemperaturowej, na którą wpływa m.in. spalanie paliw mających znaczny udział chloru i alkaliów (w niektórych węglach zawartość chloru może przewyższać 0,2%) (Hardy, Kordylewski 2008).

Wśród korozji wysokotemperaturowej – obok korozji siarczanowo-siarkowej – występuje korozja chlorkowa. W obecności chlorowodoru w spalinach lub chlorków w osadach – za przyczyną mechanizmu aktywnego utleniania – utlenianie żelaza i stali ulega silnemu przyspieszeniu (Grabke i in. 1995). W pierwszym etapie pojawia się

molekularny chlor (Cl_2), który może być wynikiem utleniania chlorowodoru (reakcja Deacona):



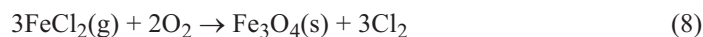
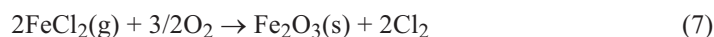
W wysokiej temperaturze równowaga powyższej reakcji leży po stronie lewej, czyli w przypadku, gdy jest dużo HCl i mało Cl_2 . Jednakże na skutek katalitycznego działania tlenków osadu (proces Weltona), równowaga przesuwa się ku stronie prawej. Źródłem Cl_2 mogą być reakcje kondensujących na rurach chlorków sodu i potasu z tlenkami żelaza w osadzie (Hardy, Kordylewski 2008):



Do przebiegu obu opisanych reakcji niezbędny jest tlen. Natomiast chlor dyfunduje przez osady do metalu i reaguje z nim w następujący sposób:



Powstające na powierzchni metalu chlorki mają duże ciśnienie par (w temperaturze 773 K), w wyniku czego przechodzą do fazy gazowej oraz dyfundując przez ochronną warstwę magnetytu – uszkadzają ją. Na drodze napotykać obszar bogaty w tlen, w którym są utleniane, odtwarzając warstwę tlenku żelaza przy powierzchniach rur:



Jednakże powstała warstwa – z uwagi na swą porowatość – nie ma już właściwości ochronnych, zaś uwolniony w tej reakcji chlor dyfunduje z powrotem przez warstwę tlenków do metalu.

Korozja chlorkowa ulega wzmocnieniu, gdy na rurach są osady zawierające chlorki sodu i potasu, a jest szczególnie intensywna, jeżeli występują one w fazie ciekłej. Wprawdzie temperatura topnienia chlorków sodu i potasu jest wysoka, ale eutektyki z chlorkami innych metali mają znacznie niższą temperaturę topnienia (tab. 3). Z tej przyczyny w kotłach, w których spala się odpady zawierające chlor, alkalia i metale ciężkie, zagrożenie korozją występuje już w temperaturze 523K (Walt, Rechberger 2006). Należy jednak nadmienić, że chlorki sodu i potasu intensyfikują korozję również wtedy, kiedy występują na powierzchni metalu w stanie suchym (Pettersson i in. 2006).

Istotną rolę w korozji chlorkowej odgrywa siarka. Jeśli siarka występuje w układzie, wówczas chlorki ulegają konwersji także do siarczanów sodu i potasu (Hardy, Kordylewski 2008):



TABELA 3. Temperatura topnienia eutektyków metali ciężkich

TABLE 3. Melting temperature of heavy metals eutectics

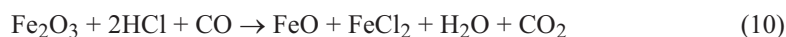
Skład [% mas]	Temperatura [K]
100KCl	1 047
100NaCl	1 075
48ZnCl ₂ -52KCl	523
79PbCl ₂ -21KCl	684
69PbCl ₂ -31NaCl	683
39ZnCl ₂ -50KCl-11PbCl ₂	548
35ZnCl ₂ -48NaCl-17PbCl ₂	623

Źródło: Petterson i in. 2006

Siarczany są jeszcze stabilne w temperaturze około 773K, a więc mniej korozyjne od chlorków. Natomiast wyzwalany w wyniku powyższej reakcji (9) chlor powstaje na powierzchni osadu i tracony jest do spalin, a tylko niewielka jego część wnika do osadu (Grabke i in. 1995). Usiarczenie chlorków zachodzi o rząd szybciej z udziałem SO₃ niż z udziałem SO₂, dlatego najistotniejszą jest katalizowana przez żelazo reakcja utleniania SO₂ do SO₃.

Ograniczające korozję chlorową działanie siarki polega na zastąpieniu chlorków sodu i potasu w osadach bardziej stabilnymi siarczanami. Przyjmuje się, że korozja chlorowa przestaje być groźna przy stosunku molowym S/Cl > 2,2 (Bryers 1999). Jednakże, jak podają Aho i Ferrer (2005), ten mechanizm nie działa we wszystkich układach.

Korozja chlorkowa jest groźna w warunkach redukujących (gdy O₂ < 0,2%) szczególnie wtedy, gdy cyklicznie występują warunki utleniająco-redukcyjne (Harb, Smith 1990; Bryers 2005). W warunkach redukcyjnych HCl rozkłada się, zaś uwolniony Cl₂ atakuje metal zgodnie z mechanizmem aktywnego utleniania. Ponadto zaobserwowano, że intensywnej korozji chlorkowej towarzyszy CO (Hardy, Kordylewski 2008):



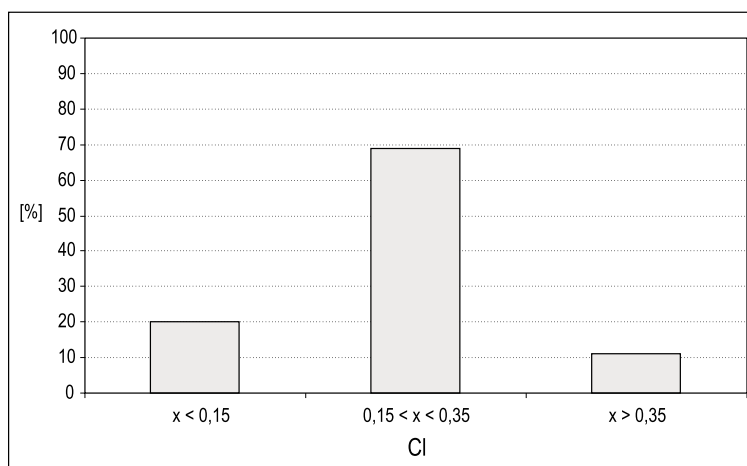
Natomiast w warunkach utleniających, chlor występuje głównie w spalinach w postaci HCl, którego bezpośredni atak nie jest tak groźny, jak działanie chloru molekularnego (Cl₂):



Według klasyfikacji Crosllleya (Rassk 1984) istnieje następujący podział węgla z uwagi na skłonność do szlakowania, powiązaną z zawartością chloru:

Zawartość chloru	Skłonność do szlakowania
< 0,15 %	mała
0,15–0,35%	umiarkowana
> 0,35%	wysoka

Przeprowadzono obliczenia dotyczące wpływu chloru na skłonność do szlakowania. Analizy te dotyczyły węgla z kopalń wchodzących w skład Kompanii Węglowej SA. Z uwagi na klasyfikację Crossleya, tylko 11% badanych węgla cechuje się wysoką skłonnością do szlakowania (> 0,35% Cl) (rys. 1). Są to węgle pochodzące z kopalń: Ziemowit, Piast 1, Piast 2 oraz Brzeszcze-Silesia Ruch 1. Natomiast małą skłonnością do szlakowania będzie się cechowało prawie 20% omawianych węgla. Są to węgle pochodzące z kopalń: Pokój, Ruch Centrum, Bolesław Śmiały, Ruch Wirek, Ruch Bobrek.



Rys. 1. Rozkład zawartości chloru, jako wskaźnika skłonności do szlakowania
Źródło: obliczenia własne

Fig. 1. Distribution of chlorine content as an indicator of slagging propensity

3.3. Węgiel koksowy

W czasie koksowania węgla, pod wpływem temperatury i przy braku dostępu powietrza, następują złożone przemiany substancji organicznej i nieorganicznej. Wynikiem tych przemian jest powstanie koksu i surowego gazu koksowniczego. Zawarty w węglu chlor – w ilości od 40 do 60% – wydostaje się z komory gazowej wraz z gazem.

Na ilość chloru zawartego w gazie ma wpływ sposób prowadzenia procesu koksowania oraz formy powiązania chloru ze strukturą stosowanego węgla. Chlor – wydzielając się głównie w postaci chlorowodoru – miesza się z innymi składnikami gazu powstającymi w tym procesie. W temperaturze poniżej 613 K chlor łączy się z obecnym w gazie amoniakiem, tworząc chlorek amonowy (NH_4Cl).

Pozostający w koksie chlor występuje w postaci połączeń nieorganicznych, jako następstwo wtórnej reakcji jonów chlorkowych zawartych w strukturze koksowanego węgla ze składnikami substancji mineralnej. Wśród połączeń organicznych należy wymienić (Koszorek, Mianowski 1999) chlorki (NaCl, KCl, CaCl₂) oraz złożone krzemiany i glino-krzemiany typu:

- sodalit (Na₈[AlSiO₄]₆Cl₂),
- skapolit ((Na,Ca)₄[Al₃(Si,Al)₃Si₆O₂₄(Cl, CO₃)]).

O stopniu zatrzymania chloru w tworzącym się koksie decyduje możliwość utworzenia i trwałość termiczna powstających nieorganicznych połączeń tego pierwiastka. Podobnie jak w przypadku alkaliów, wdrożenie na szeroką skalę przemysłową aktywatorów zwiększających stopień usunięcia chloru z wsadu w procesie koksowania jest równie trudne (Koszorek, Mianowski 1999; Karcz 2002). W komorze koksowniczej wydzielają się związki chloru i wraz z surowym gazem koksowniczym kierowane są do kolejnego etapu jego przeróbki w ciągu technologicznym koksowni.

Podsumowanie

Chlor jest pierwiastkiem powszechnie występującym w węglu kamiennym. W różnych węglach jego zawartość jest jednak odmienna i zależy od warunków powstawania złoża. Źródłem chloru w węglu mogą być rośliny, z których powstał, wody zawierające chlorki przepływające przez tworzące się pokłady lub minerały zawarte w wodach przepływających przez szczeliny i pęknięcia już istniejących złóż. Na podstawie analiz wykazano, że właśnie wody są głównym źródłem chloru w węglu. Zaobserwowano również wzrost zawartości chloru wraz ze zwiększaniem się głębokości zalegania złoża. Stwierdzono także, że zawartość chloru wzrasta w miarę zwiększania się stopnia uwęglenia. Różna jest też zawartość chloru pod względem geograficznego rozmieszczenia złóż węgla. Najwięcej chloru występuje w węglach australijskich, następnie w Japonii, Ameryce Południowej i w Bułgarii.

Użytkowanie węgla kamiennego, polegające głównie na jego spalaniu, powoduje wydzielanie zawartego w nim chloru w postaci chlorowodoru, będącego agresywnym związkiem dla urządzeń energetycznych i przetwórczych, powoduje też silne zakwaszenie i zasolenie środowiska przyrodniczego.

W przypadku węgla koksowych chlor także jest składnikiem niepożądanym, gdyż w 40–60% przechodzi do koksu pogarszając jego jakość. W związku z tym należy w przemyśle wdrażać stosowanie aktywatorów zwiększających stopień usunięcia chloru z wsadu w procesie koksowania.

Literatura

- Aho M., Ferrer E., 2005 – Importance of coal ash composition in the boiler against chlorine deposition during combustion of chlorine-rich biomass. *Fuel* vol. 84.
- Bryers R.W., 1999 – Factors critically affecting fireside deposits in steam generators. *Impact of Mineral Impurities in Solid Fuel Combustion* (eds. R.P. Gupta, T.F., Wall, L. Baxter). Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York.

- Caswell S.A., 1981 – Distribution of water-soluble chlorine in coals using stains and acetate peels. *Fuel*, vol. 60, 1164.
- Crosseley H.E., 1952 – A special study of ash and clinker in industry. External boiler deposits. *J. Inst. Fuel*. t. 25, s. 221.
- Eble C., Hower J., 1997 – Coal quality trends and distribution of potentially hazardous trace elements in Eastern Kentucky coals. *Fuel* 76, 711–715.
- Fiedler R., Herzschuh R., 1993 – An XPS investigation of the effects of heat treatment on the chlorine surface chemistry of some lignites. *Fuel* vol. 72, 1501.
- Figa J., Stelmach S., 2006 – Prognozowanie zawartości chloru w koksie. *Karbo* nr 3, 159–163.
- Gluskoter H.J., 1965 – Electronic low-temperature ashing of bituminous coal. *Fuel* vol. 44, 285.
- Grabke H.J., Reese E., Spiegel M., 1995 – The effect of chlorides, hydrogen chloride, and sulfur dioxide in the oxidation of steel below deposits. *Corrosion Science*, vol. 35.
- Hamala K., Róg L., 2004 – Wpływ składu chemicznego i właściwości fizykochemicznych węgla oraz ich popiołów na wskaźniki zużycia i zanieczyszczenia powierzchni grzewczych kotłów energetycznych. *Prace Naukowe GIG Górnictwo i Środowisko* t. 3, 81–109.
- Harb J.N., Smith E.E., 1990 – Fireside corrosion in PC-fired boilers. *Prog. Energy Combust. Sci.* vol. 16.
- Hardy T., Kordylewski W., 2008 – Diagnostyka kotłów pyłowych pod kątem zagrożenia korozją wysokotemperaturową. *Archiwum Spalania*. vol. 8, nr 1–2, s. 72–79.
- Hodges N.J., Ladner W.R., Martin T.G., 1983 – Chlorine in coal. A review of its origin and mode occurrence. *J. Inst. Energy* vol. 8, issue 428, 158–169.
- Huggins F.E., Hoffman G.P., 1995 – Chlorine in coal: an XAFS spectroscopic investigation. *Fuel* nr 4, 556–569.
- Jimenez A., Martinez-Tarazona M.R., Suarez-Ruiz I., 1999 – The mode of occurrence and origin of chlorine in Puertollano coal (Spain). *Fuel* 78, 1559–1565.
- Karcz A., 2002 – Możliwości ograniczenia zawartości alkaliów i chloru w koksie wielkopieczowym. *Karbo* nr 10, s. 287–291.
- Kosewska M., Wróblewska K., 1995 – Chlor w gazie koksowniczym na poszczególnych etapach jego oczyszczania. *Karbo-Energochemia-Ekologia*. t. 40, 294.
- Koszorek A., Mianowski A., 1999 – Emisja związków chloru w procesie koksowania. *Karbo* nr 6, 209–217.
- Krupa M., Pronobis M., 1996 – Analiza wpływu własności węgla na pracę kotła. *Materiały X Konferencji: Zagadnienia surowców energetycznych w gospodarce krajowej*, 159–169.
- Kuśmierska J., 1984 – Zanieczyszczenia polskich węgla kamiennych w aspekcie ochrony środowiska. W: *Problemy badań węgla w pracach geologiczno-złożowych w aspekcie nowych technologii jego utylizacji*, 94–104.
- Mielecki T., 1948 – Przyczynek do poznania zawartości chloru w polskich węglach. *Biuletyn Instytutu Naukowo-Badawczego Przemysłu Węglowego*. Komunikat Nr 36, 1–5.
- Petterson C., Petterson J., Asteman H., Svensson J.E., Jahansson L.G., 2006 – KCl-induced high temperature corrosion of the austenitic alloys 304L and Sanicro 28 at 600°C. *Corrosion Science* vol. 48, nr 6, 1368–1378.
- Raask E., 1984 – Mineral Impurities in Coal Combustion. Behavior, Problems and Remedial Measures. *Hemisphere Pub.*, 469.
- Rozkowska A., 1987 – Zawartość chloru w węglach kamiennych Górnśląskiego Zagłębia Węglowego. *Kwartalnik Geologiczny*, t. 31, nr 1, 57–68.
- Skipsey E. 1975 – Relations between chlorine in coal and the salinity of strata waters. *Fuel* vol. 54, 121.
- Strugała A., 1998 – Substancja mineralna węgla kamiennego i jej przemiany w procesie koksowania. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi* t. 14, z. 1.
- Świetlik U., 2000 – Chlor w węglu – występowanie i zachowanie w procesach technicznych. *Karbo* nr 11, 358–363.
- Świetlik U., Leśnicka K., 2007 – Ługowanie chloru z węgla – wpływ parametrów na efektywność procesu. *Karbo* nr 3, 144–148.
- Vassiliev S.V., Eskenazy G.M., Vassilieva C.G., 2000 – Contents, modes of occurrence and origin of chlorine and bromine in coal. *Fuel* t. 79, s. 903.
- Walker P.L. Jr., Verma S.K., Utrilla J.R., Davis A., 1988 – Densities, porosities, and surface areas of coal macerals as measured by their interaction with gases, vapours and liquids. *Fuel* vol. 67, 1615.
- Walt J., Rechberger N., 2006 – The task of chemistry in biomass plants applied in the Timelkam Power Plant. *VGB Power Tech* 3.

