

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

Wpływ zawartości związków alkalicznych w węglu kamiennym na procesy jego użytkowania

Streszczenie: W procesach użytkowania i przetwórstwa węgla kamiennego zawartość, rodzaj i skład substancji mineralnej ma istotne znaczenie zarówno dla mechanicznej przeróbki węgla (rozdrabnianie, wzbogacanie, przygotowanie do procesów przetwórstwa), jak i dla procesów przetwórstwa. W artykule przedstawiono wpływ alkaliów na użytkowanie węgla kamiennego energetycznego oraz węgla koksowego.

Związki alkaliczne występujące w węglu kamiennym wykorzystywanym w energetyce zwiększają jego skłonność do zużłowania i zanieczyszczania powierzchni grzewczych kotłów energetycznych. Na podstawie analizy jakościowej miałów węglowych, pochodzących z kopalń Kompanii Węglowej SA, przebadano skłonność tych węgla do zużłowania i tworzenia uciążliwych osadów.

W przypadku węgla koksowego, zawartość szkodliwych składników mineralnych w węglu wsadowym w procesie koksowania ogranicza możliwość otrzymania koksu wysokiej jakości. Podczas koksowania prawie cała ilość alkaliów zawartych w surowcu węglowym pozostaje w koksie. W artykule opisano wpływ zawartości alkaliów w koksie na jego jakość oraz zachowanie w procesie wielkopiecowym.

Słowa kluczowe: węgiel, związki alkaliczne, koks, spalanie

The influence of alkalis content in hard coal on its utilisation processes

Abstract: Mineral matter content in coals as well as its kind and composition are important in processes of coal preparation and utilization, both during mechanical preparation (disintegration, concentration, preconditioning) and for coal processing. The article presents the influence of alkalis' content on steam and coking coal utilization. Alkalies occurring in hard coal, while using in power industry, tend to increase coal propensity for slagging and fouling of heating surfaces of boilers. Basing on qualitative analyses of coal fines produced in Kompania Węglowa SA, the tendencies for slagging and forming onerous sediments were investigated.

In case of coking coal, the content of harmful mineral components in feed coal for coking process limit getting the coke of high quality. During coking process almost all alkalis from coal pass into the coke. The influence of alkalis content in coke on its quality and behavior in blast-furnace process was described in the paper.

Key words: coal, alkalis, coke, combustion

* Prof. dr hab.inż., ** Dr inż., Zakład Ekonomiki i Badań Rynku Paliwowo-Energetycznego Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN, Kraków

Wprowadzenie

Bardzo ważnym składnikiem stanowiącym mniej lub bardziej szkodliwy balast paliw stałych jest zawarta w nich substancja mineralna występująca w postaci związków nieorganicznych oraz w niewielkich ilościach w kompleksach metaloorganicznych. Substancję mineralną znajdującą się w węglu kamiennym można podzielić na dwie grupy:

- substancja mineralna wewnętrzna – będąca zespołem nieorganicznych związków chemicznych, z których pewna część jest związana z substancją organiczną węgla w mieszaninie jednorodnej. Substancji mineralnej wewnętrznej nie można usunąć metodami fizycznymi nie naruszając naturalnych właściwości i składu samego węgla;
- substancja mineralna zewnętrzna – stanowią ją minerały gromadzące się w złożach paliw stałych podczas procesów ich uwęglania (sedymentacja substancji mineralnej w tworzącym się złożu, krystalizacja soli z wody kontaktującej się ze złożem, itp.). W urobku znaczna część substancji mineralnej, występująca w większych skupiskach, może pochodzić ze stropu i spągu pokładu węglowego – ten rodzaj substancji ma istotny wpływ na procesy mechanicznej przeróbki węgla i może być usuwana w trakcie procesu wzbogacania.

Podstawową część substancji mineralnej węgla (około 95%) tworzą: krzemiany, glino-krzemiany, węglany, siarczany i siarczki.

W procesach użytkowania węgla zawartość, rodzaj i skład substancji mineralnej ma istotne znaczenie zarówno dla mechanicznej przeróbki węgla (rozdrabnianie, wzbogacanie, przygotowanie do procesów przetwórstwa) jak i dla procesów energochemicznego przetwórstwa węgla. Ponadto ważne są właściwości popiołu określone jego składem oraz temperaturą topnienia.

Związki alkaliczne (Na_2O i K_2O) w węglu w niekorzystny sposób wpływają na środowisko oraz na procesy technologiczne w trakcie przetwórstwa węgla.

Głównym źródłem związków alkalicznych w węglu – podobnie jak i wszystkich pierwiastków nieorganicznych – są rośliny i mikroorganizmy, z których powstał węgiel. Następnym źródłem są minerały rozpuszczone lub zawieszone w wodach przepływających przez przetwarzany surowiec w biochemicznej fazie formowania się złóż węgla oraz wody kontaktujące się z utworzonymi pokładami węgla (Karcz 2002). Ponadto związki alkaliczne występują również w wilgoci węgla, których obecność jest ściśle powiązana z obecnością chloru (Karcz 2002; Bytnar, Strugała 2007).

1. Wpływ zawartości alkaliów na użytkowanie węgla energetycznego

Węgiel, będący podstawowym paliwem wykorzystywanym w każdej elektrowni czy elektrociepłowni, powinien cechować się takimi właściwościami fizykochemicznymi, które odpowiadałyby parametrom technicznym i eksploatacyjnym paleniska, w którym jest spalany. W przypadku spalania węgla nie spełniającego tych wymagań, zmniejsza się sprawność cieplna kotłów grzewczych. Efektem tego jest powstawanie żużla i osadów na powierzchniach wymiany ciepła, a w konsekwencji – doprowadzenie do zwiększenia awaryjności kotłów (Krupa, Pronobis 1996; Pronobis 2002).

Zawarta w węglu substancja mineralna ma wpływ na proces spalania, w trakcie którego – w przemysłowych kotłach energetycznych wyposażonych w paleniska pyłowe lub rusztowe – zachodzą skomplikowane procesy fizykochemiczne, doprowadzające do powstawania popiołów o zróżnicowanych właściwościach.

Na skłonność do żużlowania i zanieczyszczenia powierzchni grzewczych kotłów energetycznych wpływa przede wszystkim zawartość popiołu, jego skład chemiczny oraz temperatura topnienia oraz zawartość chloru, fosforu i siarki w węglu (Koralczuk 1978 za Hamalą, Róg 2004). Największą skłonnością do szlakowania – według klasyfikacji Crosleya – posiadają węgle, w których zawartość chloru jest większa od 0,3%, zawartość fosforu przewyższa 0,03% zaś siarki – 1,8% (Mielecki 1971; Raask 1984).

Empirycznie można wyliczyć cztery – powszechnie stosowane w Europie Zachodniej – wskaźniki, które określają skłonność węgla do żużlowania i zanieczyszczenia powierzchni grzewczych (Zelkowski 1986 za Hamalą, Róg 2004). Są to:

- wskaźnik żużlowania – R_s ,
- wskaźnik SiO_2 – SR ,
- wskaźnik skłonności do zanieczyszczenia powierzchni grzewczych – F_u ,
- liczba alkaliczności – AK .

Do obliczenia tych wskaźników niezbędne są parametry jakościowe węgla (zawartość popiołu i siarki całkowitej) oraz skład chemiczny popiołów.

Wskaźnik żużlowania R_s (zwany *Slagging Index* lub *Babcock Index*) obliczany jest według wzoru:

$$R_s = \frac{\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2} S_t^d \quad (1)$$

gdzie:

- CaO , Na_2O , ... – procentowa zawartość poszczególnych tlenków w popiele,
- S_t^d – zawartość siarki całkowitej w węglu w stanie suchym.

W zależności od wartości R_s węgle charakteryzują się:

- małą skłonnością do żużlowania – $R_s < 0,6$,
- średnią skłonnością do żużlowania – $0,6 < R_s < 2,0$,
- dużą skłonnością do żużlowania – $2,0 < R_s < 2,6$,
- bardzo dużą skłonnością do żużlowania – $R_s > 2,6$.

Wskaźnik SiO_2 SR (zwany *Silica Value*) obliczany jest według wzoru (2):

$$SR = \frac{\text{SiO}_2}{\text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO}} 100 \quad (2)$$

W zależności od wartości SR węgle będą wykazywać:

- małą skłonność do żużlowania – $SR > 72$,
- średnią skłonność do żużlowania – $65 < SR < 72$,
- dużą skłonność do żużlowania – $SR < 65$.

Wskaźnik skłonności do zanieczyszczenia powierzchni grzewczych F_u (*Fouling Index*) obliczany jest według wzoru (3):

$$Fu = R_s \frac{Na_2O + K_2O}{S_t^d} \quad (3)$$

gdzie:

- R_s – wskaźnik zużłowania obliczony według wzoru (1),
 - S_t^d – zawartość siarki całkowitej w węglu w stanie suchym.
- W zależności od wartości Fu węgle będą wykazywać:
- brak skłonności do zanieczyszczania – $Fu < 0,6$,
 - dużą skłonność do zanieczyszczania – $0,6 < Fu < 40,0$,
 - bardzo dużą skłonność do zanieczyszczania – $Fu > 40,0$.

Liczba alkaliczności AK obliczana jest według wzoru (4):

$$AK = (Na_2O + 0,9659 K_2O) \frac{A^d}{100} \quad (4)$$

gdzie:

- A^d – procentowa zawartość popiołu w węglu w stanie suchym.
- W zależności od wartości AK węgle będą wykazywać:
- małą skłonność do zanieczyszczania – $AK < 0,3$,
 - średnią skłonność do zanieczyszczania – $0,3 < AK < 0,45$,
 - dużą skłonność do zanieczyszczania – $0,45 < AK < 0,6$,
 - bardzo dużą skłonność do zanieczyszczania – $AK > 0,6$.

Energetyka zawodowa, w związku ze spalaniem paliw stałych w paleniskach kotłowych, napotyka na problemy korozji wysokotemperaturowej, na którą – między innymi – wpływa spalanie paliw mających znaczny udział alkaliów. Są to takie paliwa jak: biomasa, odpady i niektóre węgle. Wśród czynników korozyjnych należy wymienić (Hernas, Dobrzański 2003; <http://www.spalanie.pwr.wroc.pl>):

- niektóre składniki gazowe spalin, takie jak: O_2 , SO_2 , H_2S , Cl_2 , HCl i CO ,
- osady na rurach zawierające metale alkaliczne K i Na.

Korozja siarczanowo–siarczkowa ma związek z występującymi w substancji mineralnej metalami alkalicznymi Na i K. Metale te w palenisku tworzą z siarką siarczany, kondensujące na powierzchni rur. Ze względu na wysoką temperaturę topnienia Na_2SO_4 i K_2SO_4 (odpowiednio: $884^\circ C$ i $1069^\circ C$), związki te nie są bezpośrednio korozyjne. Dopiero w obecności SO_3 , w pobliżu powierzchni rur, powstają pirosiarczany i trójsiarczany (sodowo- i potasowo-żelazowe), które ze względu na niską temperaturę topnienia mogą w stanie ciekłym występować na powierzchni rur parownika i podgrzewacza (Mrowiec, Weber 1975).

Pirosiarczany są agresywne w stosunku do metalu, zaś ich działanie korozyjne polega również na niszczeniu ochronnej warstwy tlenków rur parownika, natomiast występujące w osadach rur przegrzewaczy trójsiarczany mogą bezpośrednio atakować metale rur przegrzewacza (Byers 1999; Harb, Smith 1999).

Proces spalania węgla prowadzi do powstawania szeregu odpadów określanych zbiorczą nazwą UPS (tzw. Ubocznych Produktów Spalania Węgla), wśród których wyróżnia się

między innymi (Dz.U. 2001 nr 112 poz. 1206): żużle, popioły paleniskowe i pyły z kotłów, popioły lotne z węgla, mieszanki popiołowo-żużlowe z mokrego odprowadzania odpadów paleniskowych itp. Odpady powstałe w trakcie spalania węgla mogą mieć szerokie zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu. Przed ewentualnym wykorzystaniem, UPS muszą przejść szereg odpowiednich badań, pozwalających uzyskać aprobatę techniczną mówiącą o ich przeznaczeniu. W odpadach tych, wśród zanieczyszczeń nieorganicznych, określana jest również zawartość sodu, potasu i chlorków. Przykładowo, przy wykorzystaniu popiołów lotnych i popioło-żużli do produkcji cementu, według normy PN-EN 196-2:2005, całkowita zawartość alkaliów powinna być $\leq 0,60\%$, zaś chlorków $\leq 0,10\%$.

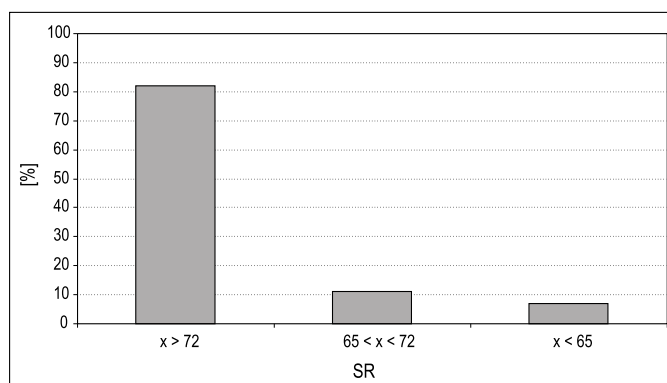
2. Ocena krajowych miałów energetycznych ze względu na ich skłonność do żużlowania i zanieczyszczania powierzchni grzewczych

Do oceny krajowych węgla energetycznych, ze względu na skłonności do żużlowania i tworzenia uciążliwych osadów, wzięto 73 pełne analizy chemiczne miałów węgla typów: 31.2, 32.1, 32.2, i 33 (płomienny, gazowo-płomienny i gazowy), pochodzących z kopalń Kompanii Węglowej SA (<http://www.kwsa.pl>).

W celu określenia skłonności do żużlowania węgla energetycznych obliczono wskaźniki – R_s i SR , natomiast dla określenia skłonności do zanieczyszczania powierzchni grzewczych kotłów energetycznych – wskaźniki F_u i AK .

Syntetyczne wyniki obliczeń prezentują rysunki 1–3. Obliczony wskaźnik żużlowania R_s dla analizowanych węgla zawierał się w przedziale od 0,09 do 0,44. Wskazuje to na małą skłonność do żużlowania węgla energetycznych z kopalń należących do Kompanii Węglowej SA.

Wskaźnik $SiO_2 - SR$ – zawierał się w przedziale od 49 do 87. Z uwagi na ten wskaźnik, aż 82% analizowanych węgla wykazywało małą skłonność do żużlowania, 11% – średnią, a 7% – dużą skłonność do żużlowania (rys. 1).



Rys. 1. Rozkład wskaźnika $SiO_2 - SR$ (Silica Value)

Źródło: obliczenia własne

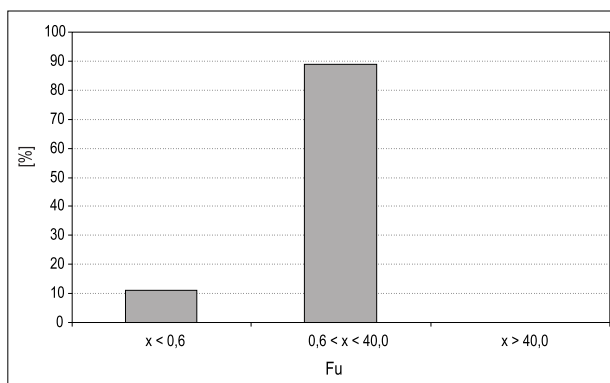
Fig. 1. Distribution of Silica Value (SR) indices

Wskaźnik skłonności do zanieczyszczania powierzchni grzewczych Fu zawierał się w przedziale od 0,54 do 2,69. Ze względu na ten wskaźnik, aż 89% analizowanych węgli charakteryzowało się dużą skłonnością do zanieczyszczania powierzchni grzewczych, a tylko 11% wykazywało brak tych skłonności (rys. 2). Nie odnotowano węgli cechujących się bardzo dużą skłonnością do zanieczyszczania powierzchni grzewczych.

Obliczona liczba alkaliczności AK zawierała się w przedziale od 0,24 do 1,51. Około 75% analizowanych węgli charakteryzowało się bardzo dużą skłonnością do zanieczyszczania powierzchni grzewczych. Średnią skłonność wykazywało 15% węgli, zaś małą i dużą – po 5% (rys. 3).

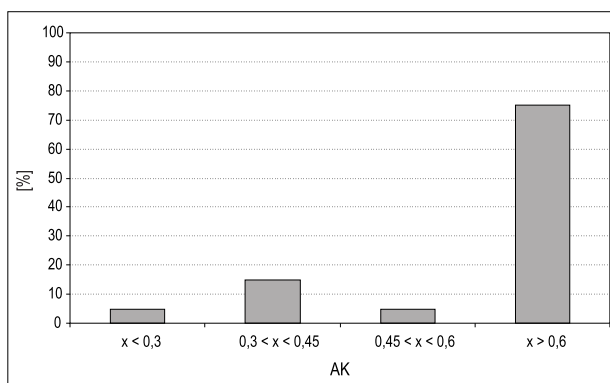
Podział kopalń KW SA ze względu na skłonności do zużłowania i zanieczyszczania powierzchni grzewczych przedstawiono w tabeli 1.

Najniższymi skłonnościami do zużłowania i zanieczyszczania powierzchni grzewczych cechowały się węgle pochodzące z kopalń: Bielszowice, Jankowice oraz Pokój.



Rys. 2. Rozkład wskaźnika skłonności do zanieczyszczania powierzchni grzewczych Fu
Źródło: obliczenia własne

Fig. 2. Distribution of Fouling Index (Fu) values



Rys. 3. Rozkład liczby alkaliczności AK
Źródło: obliczenia własne

Fig. 3. Distribution of alkalinity number AK

TABELA 1. Podział kopalń KW SA ze względu na skłonności do żużlowania i zanieczyszczania powierzchni grzewczych

TABLE 1. Grouping of coal mines belonging to KW SA according to coal's tendency to slagging and fouling

Skłonność	Udział ogółem [%]	Kopalnia			
		typ 33	typ 32.2	typ 32.1	typ 31.2
do żużlowania – z uwagi na <i>Rs</i> i <i>SR</i>					
Mała	83	Jankowice Pokój Marcel Ruch Wirek Ruch Halemba Rudułtowy-Anna Bielszowice Bolesław Śmiały	Ruch Sośnica Brzeszcze-Silesia Ruch Centrum Brzeszcze-Silesia Ruch II Ruch Makoszowy	Ruch Bobrek Piekary 1 Chwałowice	Ziemowit
do zanieczyszczania powierzchni grzewczych – z uwagi na <i>Fu</i> i <i>AK</i>					
Duża (<i>Fu</i>) i bardzo duża (<i>AK</i>)	74	Ruch Wirek Bolesław Śmiały Rudułtowy-Anna Pokój Bielszowice Marcel Jankowice Ruch Halemba	Brzeszcze-Silesia Ruch I Ruch Centrum Ruch Sośnica Ruch Makoszowy Brzeszcze-Silesia Ruch II	Ruch Bobrek Piekary 1 Chwałowice	Piast 2

Źródło: na podstawie obliczeń własnych

3. Wpływ zawartości alkaliów na użytkowanie węgla koksowego

Wyprodukowanie koksu o parametrach jakościowych wymaganych przez odbiorców, uwarunkowane jest dostępnością do bazy odpowiedniej jakości węgla koksowych. W procesie koksowania optymalny dobór składników mieszanki wsadowej jest jednym z najbardziej istotnych czynników decydujących o jakości wytworzonego koksu.

Parametry jakościowe węgla określające zawartość popiołu i siarki determinują ilość składników balastowych w koksie. Zawartość szkodliwych składników mineralnych w węglu wsadowym w procesie koksowania, a zwłaszcza alkaliów Na_2O , K_2O oraz zasadowych związków Fe_2O_3 , CaO , MgO ogranicza możliwość otrzymania koksu wysokiej jakości. W warunkach temperatur panujących w komorach koksowniczych, prawie cała ilość alkaliów zawartych w surowcu węglowym pozostaje w koksie, a tylko niewielka ilość przedostaje się do gazu koksowniczego (Ozga-Blaschke 2003).

Intensyfikacja procesu wielopieczowego i wzrastające zużycie węgla jako paliwa zastępczego (technologia PCI), powodują wzrost wymagań w stosunku do parametrów jakości-

ciowych koksu wielkopieczowego. Dotyczy to obecnie zarówno podstawowych wskaźników związanych z właściwościami mechanicznymi koksu, składem ziarnowym, zawartością wilgoci, popiołu, siarki, fosforu, jak też wskaźników określających zawartości alkaliów i chloru.

Bardzo istotne znaczenie w ocenie jakości koksu mają wskaźniki określające reakcyjność koksu wobec CO₂ (*CRI – Coke Reactivity Index*) i jego wytrzymałość poreakcyjną (*CSR – Coke Strength After Reaction*), które charakteryzują zachowanie się koksu w strefie wysokich temperatur wielkiego pieca (Arendt i in. 2000). Obniżenie jednostkowego zużycia koksu w wielkim piecu powoduje wzrost roli koksu jako składnika zapewniającego odpowiednią gazoprzepuszczalność wsadu w dolnych partiach pieca, dlatego też szczególnie wysokie wymagania stawiane są w stosunku do jego wskaźników wytrzymałościowych (*CSR, M₁₀, M₄₀*).

Dużą uwagę zwraca się obecnie na zawartość związków alkalicznych (Na₂O + K₂O) w koksie. Duża zawartość tych związków powoduje wzrost jego reakcyjności wobec CO₂ oraz obniżenie wytrzymałości mechanicznej (Ozga-Blaschke 2003).

Wpływ zawartości popiołu i jego składu na reakcyjność koksu, pokazuje korelacja wskaźnika *CRI* ze wskaźnikiem zasadowości popiołu *B_{Ash}* (Herman 2002):

$$CRI = 13,2 + 15,9 \cdot B_{Ash} \quad (5)$$

lub (Arendt i in. 2000):

$$CRI = 11,197 + 10,873 \cdot B_{Ash} \quad (6)$$

gdzie:

$$B_{Ash} = \frac{A_k \cdot (K_2O + Na_2O + MgO + CaO + Fe_2O_3)}{100} \quad (7)$$

gdzie:

- A_k – całkowita zawartość popiołu w koksie [%],
- K_2O, Na_2O, \dots – procentowa zawartość tlenków.

Im większa zasadowość popiołu tym większa jego reakcyjność, co wpływa negatywnie na wytrzymałość poreakcyjną koksu.

Znane są też inne równania, w których wytrzymałość poreakcyjna koksu *CSR* prognozowana jest za pomocą wybranych parametrów węgla koksowego (np. V^d – zawartość części lotnych, R_o – współczynnik refleksyjności, F_{max} – maksimum plastyczności) oraz indeks alkaliczności popiołu.

Korelacje wskaźnika *CSR* z parametrami jakościowymi węgla koksowego opisują na przykład równania opracowane na podstawie badań węgla kanadyjskich, amerykańskich i australijskich (Ryan, Price 1993):

— dla węgla kanadyjskich i amerykańskich:

$$CSR = 52,7 + 0,0882 \cdot (a + b) - (MBI)^2 + 14,6 \cdot R_o \quad (8)$$

— dla węgla australijskich (BHP):

$$CSR = 133,8 - 15,56 \cdot BAR - 3,1 \cdot V + 9,5 \log F_{\max} - 0,22 \cdot Inters \quad (9)$$

oraz

— równanie Kobe Steel

$$CSR = 70,9 \cdot R_o + 7,8 \log F_{\max} - 89 \cdot BAR - 32 \quad (10)$$

gdzie:

(*a*, *b*) – wskaźniki dylatometryczne,

MBI – modyfikowany indeks alkaliczności opisany wzorem:

$$MBI = \frac{100 \cdot A \cdot (Na_2O + K_2O + CaO + MgO + Fe_2O_3)}{(100 - V)(SiO_2 + Al_2O_3)} \quad (11)$$

A – zawartość popiołu [%],

V – zawartość części lotnych [%],

R_o – współczynnik refleksyjności,

F_{max} – maksimum plastyczności [ddpm],

Inerts – zawartość inertynitu [%],

BAR – wskaźnik zasadowo-kwasowy, opisany równaniem:

$$BAR = \frac{K_2O + Na_2O + MgO + CaO + Fe_2O_3}{SiO_2 + Al_2O_3 + TiO_2} \quad (12)$$

Również dla reakcyjności koksu *CRI* opracowano formuły prognozujące wielkość tego wskaźnika na podstawie parametrów jakościowych węgla wsadowych (Herman 2002), np.:

— British Steel

$$CRI = 36,4658 - 12,6621 \cdot R_o + 51,2055 \cdot \frac{Fe_2O_3}{SiO_2} + 13,82787 \cdot CaO \quad (13)$$

— Canadian Institute

$$CRI = 30,4 - 0,029 \cdot (a + b) + 2,92 \cdot MBI^2 - 6,215 \cdot R_o \quad (14)$$

Oznaczenia we wzorach jak wyżej.

Inne wzory na *CRI* zawierają dodatkowo parametry końcowej temperatury koksowania oraz gęstości nasypowej, jednak we wszystkich relacjach skład popiołu odgrywa decydującą rolę (Herman 2002).

W Instytucie Chemicznej Przeróbki Węgla w Zabrze prowadzono szeroko zakrojone badania mające na celu określenie wpływu właściwości węgla koksowych na wskaźniki *CSR*

i *CRI*. Oznaczenia zawartości popiołu, jego skład oraz zawartość siarki i alkaliów posłużyły do wyliczenia wskaźnika katalitycznego *CI* (*Catalytic Index*), wyrażającego wielkość występujących w węglu czynników katalizujących reakcję uzyskanego z nich koksu z CO₂, a tym samym negatywnie wpływających na jego wytrzymałość poreakcyjną. Indeks katalityczny wyliczono ze wzoru (Tramer, Kosewska 1998):

$$CI = 9,64 \cdot AI + 14,04 \cdot S \quad (15)$$

gdzie:

AI – wskaźnik alkaliczności

$$AI = A \cdot \frac{CaO + MgO + Fe_2O_3 + Na_2O + K_2O}{SiO_2 + Al_2O_3} \quad (16)$$

A – zawartość popiołu [%],

S – zawartość siarki w węglu [%].

Koks jest dostarczycielem 35–45% całości alkaliów wprowadzanych z materiałami wsadowymi do wielkiego pieca. Związki alkaliczne oddziałują katalitycznie na przebieg procesu zgazowania koksu podwyższając jego reaktywność. Następuje wzrost zużycia koksu w górnych strefach wielkiego pieca, co powoduje powstawanie nadmiernej ilości CO w gazie (niewykorzystanego właściwie w procesie redukcji) i niepotrzebnie powiększającego kaloryczność gazu wielkopiecowego.

Związki alkaliczne występujące w koksie, w temperaturze pracy wielkiego pieca, reagują z węglem pierwiastkowym koksu tworząc związki kompleksowe, które destrukcyjnie wpływają na złożę koksu – następuje rozdrobnienie wsadu i pogorszenie jego przewodności.

Ponadto związki alkaliczne cyrkulując wewnątrz wielkiego pieca kumulują się w dolnych jego partiach tworząc narosty, co niekorzystnie oddziałuje na materiały ogniotrwałe wymurówki. Okresowe odrywanie się narostów powoduje zaburzenia w rozkładzie temperatur w garze wielkiego pieca i przepalanie dysz doprowadzających dmuch oraz prowadzi do uszkodzenia garu wskutek jego gwałtownego ochłodzenia (Karcz 2002; Strugała, Bytnar 2004). Zjawiska te wpływają na spadek wydajności wielkiego pieca.

Krajowe węgle koksowe charakteryzują się niską zawartością siarki, ale dość wysokimi zawartościami alkaliów i fosforu. Z najlepszych jakościowo węgla ortokoksowych typu 35 można produkować koks o zawartości alkaliów na poziomie 0,35–0,40%, podczas gdy odbiorcy koksu wielkopiecowego żądają, aby wskaźnik ten był poniżej 0,25%.

Podsumowanie

Związki alkaliczne należą do szkodliwych składników mineralnych w węglu, których wysoka zawartość w niekorzystny sposób wpływa na procesy technologiczne przetwórstwa węgla.

W trakcie spalania węgla zachodzą skomplikowane procesy fizykochemiczne, doprowadzające do powstawania popiołów różniących się składem chemicznym, odpornością ter-

miczną, skłonnością do tworzenia żużla oraz nalepów na powierzchniach grzewczych. Na wielkość wskaźników określających skłonność węgla do żużlowania (wskaźnik R_s i SR) i zanieczyszczania powierzchni grzewczych (Fu i AK) wpływa, między innymi, zawartość tlenków sodu i potasu w popiele. Energetyka zawodowa, w związku ze spalaniem paliw stałych w paleniskach kotłowych, napotyka na problemy korozji wysokotemperaturowej, na którą między innymi wpływa spalanie paliw mających znaczny udział alkaliów. W palenisku na powierzchniach rur tworzą się korozyjnie działające siarczany sodu i potasu (korozja siarczanowo-siarczkowa) oraz chlorki sodu i potasu (korozja chlorkowa).

W przypadku procesu koksowania, zawartość szkodliwych składników mineralnych w węglu wsadowym – a zwłaszcza alkaliów Na_2O , K_2O i zasadowych związków Fe_2O_3 , CaO , MgO – ogranicza możliwość otrzymania koksu wysokiej jakości. W warunkach temperaturowych panujących w komorach koksowniczych, prawie cała ilość alkaliów zawartych w surowcu węglowym pozostaje w koksie, a tylko niewielka ilość przedostaje się do gazu koksowniczego. Duża zawartość alkaliów w koksie obniża jego jakość, przyczyniając się do zwiększenia reaktywności wobec CO_2 oraz obniżenie wytrzymałości mechanicznej.

Koks jest dostarczycielem 35–45% całości alkaliów wprowadzanych z materiałami wsadowymi do wielkiego pieca. Związki alkaliczne w temperaturze pracy wielkiego pieca, reagują z węglem pierwiastkowym koksu tworząc związki kompleksowe, które destrukcyjnie wpływają na złożo koksu – następuje rozdrobnienie wsadu i pogorszenie jego przewiewności. Ponadto związki alkaliczne cyrkulując wewnątrz wielkiego pieca kumulują się w dolnych jego partiach tworząc narosty, zaburzające pracę i wydajność wielkiego pieca.

Zmniejszenie związków alkalicznych w węglu można uzyskać na etapie prowadzenia procesów wzbogacania węgla. Ograniczenie zawartości popiołu w koncentracie, poprzez zwiększenie głębokości wzbogacania, prowadzi do pomniejszenia alkaliów, ale równocześnie zmniejsza się uzysk koncentratu, co pogarsza efektywność ekonomiczną procesu wzbogacania węgla (Karcz 2002).

Literatura

- Arendt P., Huhn F., Kuhl H., Sbiereczik G., 2000 – CRI and CSR – An Assessment of Influential Factors. Cokemaking International nr 1.
- Bryers R.W., 1999 – Factors critically affecting fireside deposits in stem generators. Impact of Mineral Impurities in Solid Fuel Combustion (eds. R.P. Gupta, T.F., Wall, L. Baxter). Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York.
- Bytnar K., Strugała A., 2007 – Związki alkaliczne w węglu i produktach jego wzbogacania. Karbo nr 1, s. 24–33.
- Hamala K., Róg L., 2004 – Wpływ składu chemicznego i właściwości fizykochemicznych węgla oraz ich popiołów na wskaźniki żużlowania i zanieczyszczania powierzchni grzewczych kotłów energetycznych. Prace Naukowe GIG Górnictwo i Środowisko t. 3, s. 81–109.
- Harb J.N., Smith E.E., 1999 – Fireside corrosion in PC-fired boilers. Prog. Energy Combust. Sci. vol. 16.
- Herman W., 2002 – Reactivity and Coke Strength. Part 1: Coke Reactivity – Summary and Outlook. Cokemaking International nr 1.
- Hernas A., Dobrzański J., 2003 – Trwałość i niszczenie elementów kotłów i turbin. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej.
- Karcz A., 2002 – Możliwości ograniczenia zawartości alkaliów i chloru w koksie wielkopiecowym. Karbo nr 10, s. 287–291.
- Karolczuk H., 1978 – Racjonalna gospodarka węglem energetycznym. WNT. Warszawa.
- Krupa M., Pronobis M., 1996 – Analiza wpływu własności węgla na pracę kotła. Materiały X Konferencji: Zagadnienia surowców energetycznych w gospodarce krajowej, 159–169.

- Mielecki T., 1971 – Wiadomości o badaniu i własnościach węgla. Katowice, Wyd. Śląsk.
- Mrowec S., Weber T., 1975 – Korozja gazowa metali. Wyd. Śląsk, Katowice.
- Ozga-Blaschke U., 2003 – Metoda powiązania parametrów jakościowych węgla koksowego z jego wartością użytkową. Studia, Rozprawy, Monografie nr 119. Wyd. Instytut GSMiE PAN Kraków.
- Pronobis M., 2002 – Modernizacja kotłów energetycznych. WNT, Warszawa, 362.
- Raask E., 1984 – Mineral Impurities in Coal Combustion. Behavior, Problems and Remedial Measures. Hemisphere Pub., 469.
- Ryan B.D., Price J.T., 1993 – The Predicted Coke Strength after Reaction Values of British Columbia Coals, with Comparisons to International Coals. Geological Fieldwork 1992, Paper 1993–1.
www.em.gov.bc.ca/mining
- Strugała A., Bytnar K., 2004 – Związki alkaliczne w koksie – źródła i formy ich występowania. Karbo, wyd. spec., s. 84–90.
- Tramer A, Kosewska M., 1998 – Przygotowanie mieszanek węgla wsadowego w koksownictwie oraz prognozowanie własności koksu. Czasopismo Naukowo-Techniczne Mechanizacja i Automatyzacja Górnictwa, nr 3.
<http://www.spalanie.pwr.wroc.pl>
<http://www.kwsa.pl>
- Rozporządzenie Ministra Środowiska w sprawie katalogu odpadów (Dz.U. 2001 nr 112 poz. 1206)
- PN-EN 196-2:2005 – Metody badania cementu – Oznaczanie zawartości chlorków, dwutlenku węgla i alkaliów w cemencie.