

*Leokadia Róg***WPLYW BUDOWY PETROGRAFICZNEJ I CHEMICZNEJ WĘGLA
KAMIENNEGO NA TEMPERATURĘ TOPLIWOŚCI POPIOŁU****Streszczenie**

Spalaniu węgla w paleniskach kotłowych towarzyszą często negatywne zjawiska, do których zaliczyć można między innymi powstawanie osadów na zewnętrznych powierzchniach wymiany ciepła oraz występowanie żużlowania. Na zjawiska te ma wpływ nie tylko konstrukcja i sposób eksploatacji kotła, ale także gatunek spalane go węgla, jego jakość i skład zawartej w nim substancji mineralnej oraz temperatura topliwości popiołu, powstającego w procesie spalania.

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że istnieje zależność między parametrami jakościowymi a temperaturą topnienia popiołu i w konsekwencji skłonnością węgla do zanieczyszczania powierzchni grzewczych kotła i żużlowania.

Dla 56% popiołów badanych w atmosferze redukującej i dla 13% popiołów badanych w atmosferze utleniającej temperatura topnienia popiołu była niższa od 1300°C (rys. 1–4).

Temperatura topnienia popiołu oznaczona w atmosferze redukującej i utleniającej wykazywała wprost proporcjonalną zależność. Współczynnik korelacji wynosił 0,88. W przypadku każdego popiołu temperatura topliwości oznaczona w atmosferze redukującej była zawsze niższa od uzyskanej w atmosferze utleniającej. Największe różnice między temperaturą topnienia popiołu uzyskaną w tych atmosferach występują w przypadku popiołów łatwo topliwych (rys. 5)

Stwierdzono także, że najwyższą temperaturę topnienia popiołu, powyżej 1400°C, wykazywały węgle, w których zawartość macerałów grupy wityrynytu wynosiła powyżej 60% obj., a zawartość macerałów grupy inertynitu była mniejsza niż 28% obj. (rys. 6 i 7).

Na temperaturę topliwości popiołu ma również wpływ skład chemiczny popiołu. Większa zawartość takich składników popiołu, jak: SiO₂, Al₂O₃, K₂O (rys. 8, 9, 10) powodowała wzrost temperatury topnienia popiołu. Bardziej skomplikowany wpływ na tę temperaturę miały: Fe₂O₃, CaO, MgO, SO₃, Mn₃O₄ (rys. 11, 12, 13, 14, 15). W miarę wzrostu zawartości tych składników następowało najpierw obniżenie, a następnie wzrost temperatury topnienia popiołu. W przypadku pozostałych składników nie stwierdzono znaczącego wpływu (rys. 16, 17, 18, 19). Stwierdzono słabą zależność między temperaturą topnienia popiołu a zawartością popiołu w węglu (rys. 20). W miarę wzrostu zawartości popiołu wzrasta nieznacznie temperatura topnienia popiołu.

Istnieje również zależność między zawartością chloru a temperaturą topnienia popiołu (rys. 21). Popioły otrzymane z węgla o najniższej zawartości chloru, poniżej 0,15% (według klasyfikacji Crossleya – węgle o małej skłonności do żużlowania) wykazały najwyższą temperaturę topnienia popiołu – 1500°C lub większą (zalicza się je do popiołów wysoko topliwych).

Wzrost zawartości siarki całkowitej i pirytowej powodował podwyższenie temperatury topnienia popiołu (rys. 22 i 23). Odmienne wpływała na tę temperaturę obecność siarki popiołowej, wzrost jej zawartości powodował obniżenie temperatury topnienia popiołu (rys. 24).

Najwyższy współczynnik korelacji uzyskano dla zależności temperatury topnienia od zawartości CaO, SO₃, Al₂O₃, Fe₂O₃, Mn₃O₄ (rys. 25). Istotny wpływ na tę temperaturę ma również zawartość manganu. Współczynnik korelacji R wynosi dla tej zależności 0,72 (rys. 26).

Wyniki badań uzyskane dla frakcji wydzielonych metodą wzbogacania w cieczach ciężkich wykazały, że frakcje o gęstości 1,26÷1,40 g/cm³ w węglach z kopalń 2 i 3 oraz frakcje o gęstości poniżej 1,36 g/cm³ w węglach z kopalń 1 i 4 charakteryzuje niska zawartość chloru, popiołu i siarki, wyższa zawartość macerałów grupy wityrynytu oraz najwyższa temperatura topnienia popiołu zarówno w temperaturze utleniającej, jak i redukującej.

Effects of petrographic and chemical structure of coal on the fusion temperature of ash

Summary

The process of coal burning in boiler furnaces is often accompanied by adverse phenomena, among which, among the others, such ones can be counted as formation of deposits on external heat exchanging surfaces, and occurrence of slags. These effects are influenced not only by the structure and way of boiler utilisation, but also the grade of the burnt coal, its quality and composition of mineral substance contained in it, as well as the fusion temperature of the ash produced in the process of combustion.

As a result of the investigations performed, it was found that there is a relationship between the quality parameters and fusion temperature of the ash, and, in consequence, the susceptibility of coal to contamination of the heating surfaces of the boiler and to formation of slags.

For 56% of ashes tested in the reducing atmosphere, and for 13% of ashes tested in the oxidising atmosphere, the fusion temperature of the ash was lower than 1300°C (Figs. 1–4).

The fusion temperature of the ash, determined in the reducing and oxidising atmospheres, proved to follow a direct proportionality. The correlation coefficient was 0,88. In the case of each ash, the temperature of fusion determined in the reducing atmosphere was always lower than that obtained in the oxidising atmosphere. The largest differences between the temperatures of fusion obtained in these atmospheres occur in the case of fusible ashes (Fig. 5).

It has been also found that the highest fusion temperature of the ash, above 1400°C, was shown by the coals in which the vitrinite macerals content was over 60% by volume, and the content of macerals of the inertinite group was lower than 28% vol. (Figs. 6 and 7).

The fusion temperature is also influenced by the chemical composition of ash. A higher content of such ash components as SiO₂, CaO, MgO, SO₃, Mn₃O₄ (Figs. 11–15). As the content of these components increased, first a drop and then a rise of the ash fusion temperature were recorded. In the case of the remaining components, no significant effect was found (Figs. 16–19). Slight relationship was found between the fusion temperature of ash and the ash content in coal (Fig. 20). With increasing ash content, the fusion temperature of ash slightly increases.

There is also a relationship between chlorine content and fusion temperature of ash (Fig. 21). The ashes obtained from coals with the lowest chlorine content, below 0,15% (in accordance with the Crossley's classification, the coals with low susceptibility to ash formation) revealed the highest ash fusion temperature – 1500°C or higher (they are counted into high – fusible ashes).

The rise of total and pyrite sulphur resulted in increasing ash fusion temperature (Figs. 22 and 23). The presence of ash sulphur influenced this temperature in a different way, the rise in its content resulted in lowering of the ash fusion temperature (Fig. 24).

The highest correlation coefficient was obtained for the dependence of fusion temperature on the content of CaO, SO₃, Al₂O₃, Mn₃O₄ (Fig. 25). Also, the content of manganese has a significant effect on this temperature. The correlation coefficient *R* for this relationship is 0,72 (Fig. 26).

The results of tests obtained for the fractions separated using dense liquid separation have shown that the fractions with density range 1,26 to 1,40 g/cm³ in coals from No. 2 and 3 mines, and fractions with the density below 1,36 g/cm³ in coals from No. 1 and 4 mines are characterised by low chlorine, ash and sulphur contents, higher content of macerals of vitrinite group, and highest ash fusion temperature both in oxidising and reducing atmospheres.

WSTĘP

Istotny wpływ na fizykochemiczne właściwości węgla i sposób jego zachowania się w wielu procesach technologicznych ma zawarta w nim substancja mineralna [9, 12]. W procesie spalania węgla na przykład następują przemiany niektórych składników mineralnych, między innymi: piryt przechodzi w tlenek żelazowy z wydzieleniem dwutlenku siarki, z glinokrzemianów zostaje uwolniona woda

krystalizacyjna, węglany przechodzą w tlenki wapnia, a następnie w siarczany, związki wapnia wiążą tlenki siarki, a chlorki metali alkalicznych ulatniają się [4, 6].

Spalaniu węgla w paleniskach kotłowych (warstwowych) i zawieszinowych (pyłowych) towarzyszą często negatywne zjawiska, do których zaliczyć można między innymi powstawanie osadów (nalepów) na powierzchniach wymiany ciepła oraz zużłowanie. Na zjawiska te ma wpływ nie tylko konstrukcja i sposób eksploatacji kotła, ale również gatunek spalane go węgla, jego jakość i skład zawartej w nim substancji mineralnej [2, 5]. Nalepy powodowane są często przez lotne alkalia. Powoduje to pogorszenie przewodnictwa cieplnego, a także szybką korozję części metalowych i ogniotrwałych kotłów na skutek wydzielania się agresywnych związków chloru [8]. Przyczyną zużłowania może być również niska temperatura topliwości popiołu powstającego w procesie spalania węgla.

W znanych z literatury klasyfikacjach węgla, ze względu na skłonność do zużłowania, uwzględniane są takie jego parametry, jak zawartość siarki, fosforu, chloru, skład chemiczny popiołu oraz charakterystyczna temperatura topliwości popiołu [2, 4].

Skład chemiczny popiołu wynika z budowy petrograficznej węgla [3]. Z danych literaturowych wiadomo, że substancja mineralna najczęściej związana jest z fuzytem. Stanowi ona wypełnienia komórek semifuzynitu i fuzytnitu. W składzie chemicznym popiołu dominuje wtedy CaO i SO₃. W popiele powstającym z substancji mineralnej związanej z durytem przeważa SiO₂ i Al₂O₃, a w kларыcie i wityrycie jest to najczęściej Al₂O₃ i CaO.

Szybkość oklejania powierzchni grzewczych może wzrosnąć, jeżeli temperatura topnienia popiołu jest niższa od temperatury panującej w palenisku, a obciążenie komory paleniskowej duże. Z uwagi na charakterystyczną temperaturę topliwości, popiół uważa się za łatwo topliwy, jeżeli jego temperatura topnienia jest niższa od 1200°C, średnio topliwy jeżeli mieści się w przedziale 1200÷1350°C, a za trudno topliwy – gdy temperatura ta wynosi powyżej 1350°C.

1. PRZEDMIOT I METODYKA BADAŃ

Badania wykonano w dwóch etapach. W pierwszym etapie przeprowadzono analizę wyników uzyskanych dla węgla kamiennych o różnym stopniu uwęglenia z kopalń GZW, zgromadzonych w banku informacji o jakości polskich węgla, w celu określenia zmienności temperatury topliwości popiołu. Bank ten prowadzony jest od wielu lat przez Zakład Oceny Jakości Paliw Stałych Głównego Instytutu Górnictwa. W badaniach zmienności temperatury topliwości popiołu wykorzystano 250 próbek węgla, które scharakteryzowano następującymi parametrami jakościowymi:

- zawartość popiołu A^a ,
- zawartość części lotnych V^{daf} ,
- zawartość siarki całkowitej S_t^a , siarki pirytovej S_p^a , siarczanowej $S_{SO_4}^a$ i popiołowej S_A^a ,
- zawartość chloru Cl^a ,
- wskaźnik refleksyjności wityrytnu,

- skład maceralny – zawartość grup macerałów: wityrynytu i inertynyty,
- temperatura topliwości popiołu – temperatura spiekania T_s , temperatura mięknięcia T_A , temperatura topnienia T_B , temperatura płynięcia T_C ,
- skład tlenkowy popiołu,
- zawartość pierwiastków śladowych.

W drugim etapie wykonano badania wzbogacania węgla. Pobrano cztery próbki węgla energetycznego, z których po zmieleniu do uziarnienia poniżej 0,2 mm wydzielono frakcje o gęstości: poniżej 1,26 g/cm³, 1,26÷1,36 g/cm³, 1,36÷1,40 g/cm³, 1,40÷1,46 g/cm³ i powyżej 1,46 g/cm³. W ten sposób z każdego badanego węgla otrzymano pięć frakcji różniących się budową petrograficzną, zawartością popiołu i właściwościami fizykochemicznymi. Gęstość cieczy, w których wzbogacano węgiel wytypowano na podstawie danych literaturowych [10, 11, 14]. Węgłe wyjściowe i otrzymane z nich frakcje poddano badaniom w celu określenia zawartości wilgoci, popiołu, siarki całkowitej i pirytovej, chloru, budowy petrograficznej i temperatury topliwości popiołu.

Wszystkie badania wykonano według aktualnie obowiązujących polskich norm. Do oznaczania temperatury topliwości popiołu sporządzono kształtki w formie walca. Charakterystyczną temperaturę topliwości popiołu oznaczono w atmosferach: utleniającej (powietrze) oraz redukującej (mieszanka CO i CO₂ w stosunku 3:2). Obserwacje zmian kształtki popiołu prowadzono do temperatury 1500°C, gdyż tylko takie są możliwości stosowanej obecnie aparatury. W czasie obserwacji, w kilkunastu przypadkach stwierdzono, że w temperaturze 1500°C nie wystąpiły jeszcze zmiany odpowiadające temperaturze topnienia. Należy zaznaczyć, że w tych przypadkach temperatura nie została określona precyzyjnie i przyjęto ją jako równą 1500°C.

Na podstawie uzyskanych wyników badań dokonano oceny skłonności węgla do żużlowania i zanieczyszczania powierzchni wymiany ciepła w urządzeniach energetycznych według dostępnych w literaturze klasyfikacji [5, 7, 13]. Według H.E. Crossley'a węgiel można sklasyfikować ze względu na skłonność do tworzenia nalepów na podstawie zawartości siarki i chloru (tabl. 1) [5, 7].

Tablica 1. Klasyfikacja paliwa ze względu na skłonność do tworzenia nalepów

Skłonność do tworzenia nalepów	Zawartość, %	
	siarki	chloru
duża	>1,8	>0,3
średnia	1,3÷1,8	0,15÷0,3
mała	<1,3	<0,15

Skłonność do żużlowania i zanieczyszczania powierzchni można ocenić także na podstawie wskaźników, obliczanych z uwzględnieniem między innymi składu chemicznego popiołu. Wybrane wskaźniki przedstawiono poniżej:

a) Liczba stosunku SiO₂

$$SR = \frac{\text{SiO}_2}{\text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} / \text{MgO}} 100\%$$

$SR > 72$ – mała zdolność żużlowania,

$SR \ 72 \div 65$ – średnia zdolność żużlowania,
 $SR \ < 65$ – duża zdolność do żużlowania.

b) Indeks żużlowania

$$R_s = \frac{Fe_2O_3 + CaO + MgO + Na_2O + K_2O}{SiO_2} \text{ siarka całkowita}$$

$R_s \ < 0,6$ – mała zdolność żużlowania,
 $R_s \ 0,6 \div 2,0$ – średnia zdolność żużlowania,
 $R_s \ 2,0 \div 2,6$ – duża zdolność żużlowania,
 $R_s \ > 2,6$ – bardzo duża zdolność żużlowania.

c) Liczba alkaliczności

$$A = (Na_2O + 0,9659 K_2O) \frac{\text{zawartość popiołu}}{100}$$

$A \ < 0,3$ – mała zdolność żużlowania,
 $A \ 0,3 \div 0,45$ – średnia zdolność żużlowania,
 $A \ 0,46 \div 0,6$ – duża zdolność żużlowania,
 $A \ > 0,6$ – bardzo duża zdolność żużlowania.

2. WYNIKI BADAŃ

2.1. Temperatura topliwości popiołu z węgla kamiennych

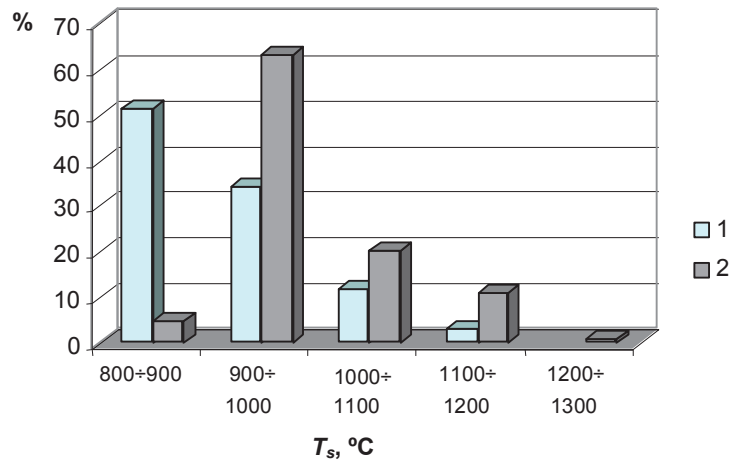
Zróznicowanie temperatury topliwości popiołów z badanych węgla przedstawiają rysunki od 1 do 5.

Temperatura spiekania T_s , oznaczona w atmosferze redukującej, zmieniała się w granicach od 830 do 1150°C, natomiast oznaczona w atmosferze utleniającej od 860 do 1200°C (rys. 1). Większość węgla, bo aż 85% badanych w atmosferze redukującej i 68% w atmosferze utleniającej, wykazywała temperaturę spiekania mniejszą lub równą 1000°C.

Temperatura mięknięcia T_A , czyli temperatura, w której pojawiają się pierwsze oznaki mięknięcia kształtki popiołu, zmieniała się w badanych węglach od 1080 do 1350°C w przypadku atmosfery redukującej oraz od 1190 do 1440°C w przypadku atmosfery utleniającej (rys. 2). Dla większości popiołów wynosiła ona w atmosferze redukującej 1100÷1200°C, a w atmosferze utleniającej 1200÷1300°C.

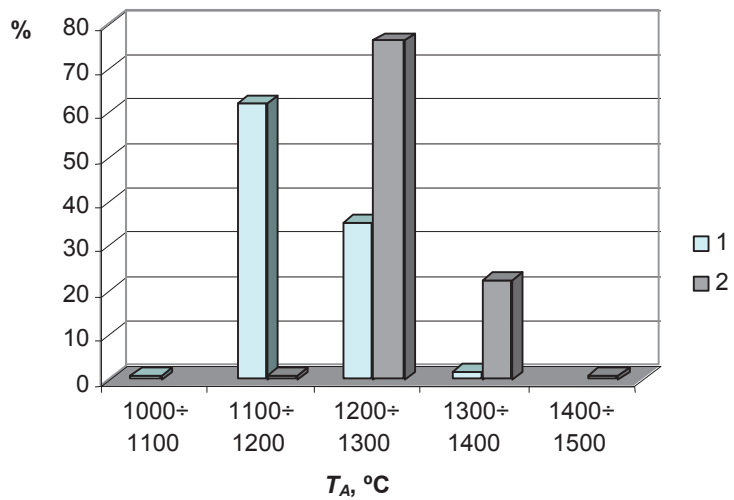
Najważniejsza, z uwagi na tworzenie się nalepów i żużlowania, jest temperatura topnienia popiołu T_B , która dla uniknięcia tych niekorzystnych zjawisk powinna być wyższa od temperatury panującej w palenisku podczas spalania danego węgla. W przypadku atmosfery redukującej zmieniała się ona w badanych węglach od 1130°C do powyżej 1500°C, a w przypadku atmosfery utleniającej od 1240°C również do powyżej 1500°C (rys. 3). Dla 56% węgla badanych w atmosferze redukującej i dla 13% badanych w atmosferze utleniającej była niższa od 1300°C. Dla większości węgla

(68% w atmosferze redukującej i 69% w atmosferze utleniającej) mieściła się w granicach 1200÷1400°C.



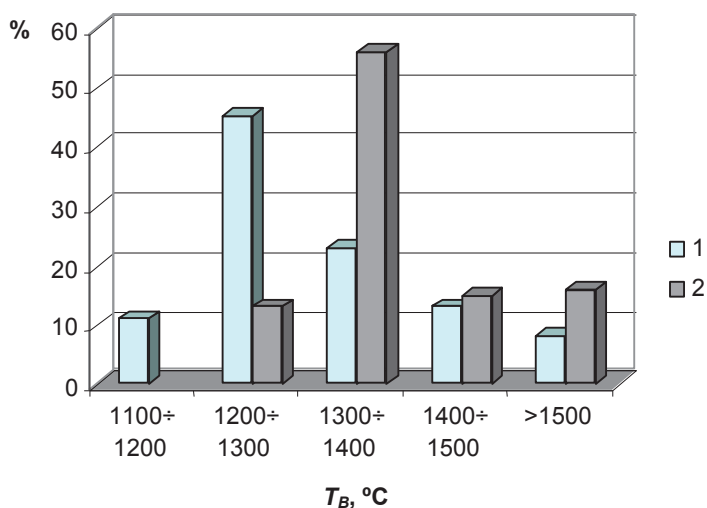
Rys. 1. Temperatura spiekania T_s popiołu z badanych węgla kamiennych: 1 – atmosfera redukująca, 2 – atmosfera utleniająca

Fig. 1. Sintering temperature T_s of ash from tested hard coals: 1 – reducing atmosphere, 2 – oxidising atmosphere



Rys. 2. Temperatura mięknięcia T_A popiołu z badanych węgla kamiennych: 1 – atmosfera redukująca, 2 – atmosfera utleniająca

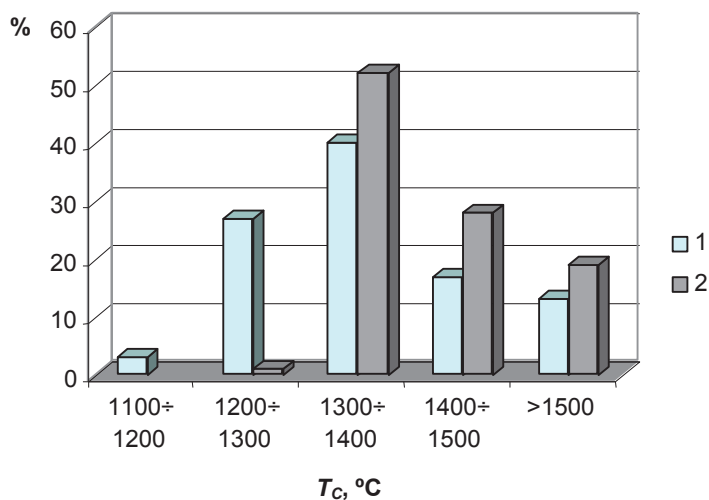
Fig. 2. Softening temperature T_A of ash from tested hard coals: 1 – reducing atmosphere, 2 – oxidising atmosphere



Rys. 3. Temperatura topnienia popiołu T_B z badanych węgli kamiennych: 1 – atmosfera redukująca, 2 – atmosfera utleniająca

Fig. 3. Fusion temperature T_B of ash from tested hard coals: 1 – reducing atmosphere, 2 – oxidising atmosphere

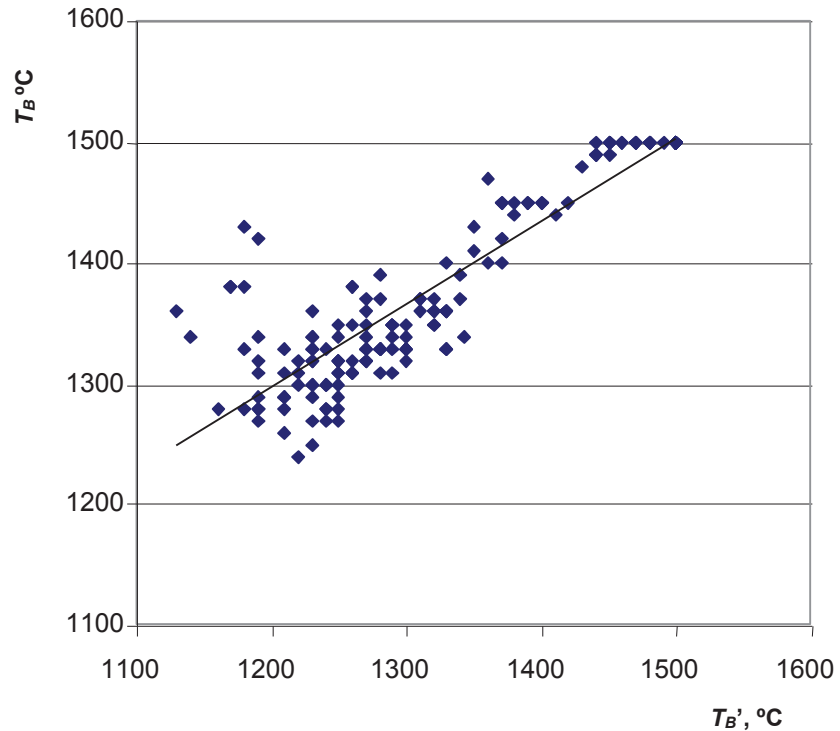
Temperatura płynięcia T_C jest tą temperaturą, w której popiół rozplywa się całkowicie. Najwięcej węgli badanych zarówno w atmosferze redukującej, jak i utleniającej, wykazywała temperaturę płynięcia w granicach 1300÷1400°C (rys. 4).



Rys. 4. Temperatura płynięcia popiołu T_C z badanych węgli kamiennych: 1 – atmosfera redukująca, 2 – atmosfera utleniająca

Fig. 4. Flowing temperature T_C of ash from tested hard coals: 1 – reducing atmosphere, 2 – oxidising atmosphere

Na rysunku 5 przedstawiono zależność temperatury topnienia popiołu w atmosferze redukującej od temperatury topnienia w atmosferze utleniającej. W przypadku każdego popiołu zarówno temperatura topnienia, jak i temperatura spiekania, mięknięcia i płynięcia, uzyskana w atmosferze redukującej, była zawsze niższa od uzyskanej w atmosferze utleniającej. Największe różnice między temperaturą topnienia uzyskaną przy dwóch atmosferach charakteryzują się popioły łatwo topliwe, których temperatura topnienia w atmosferze redukującej była niższa od 1200°C.



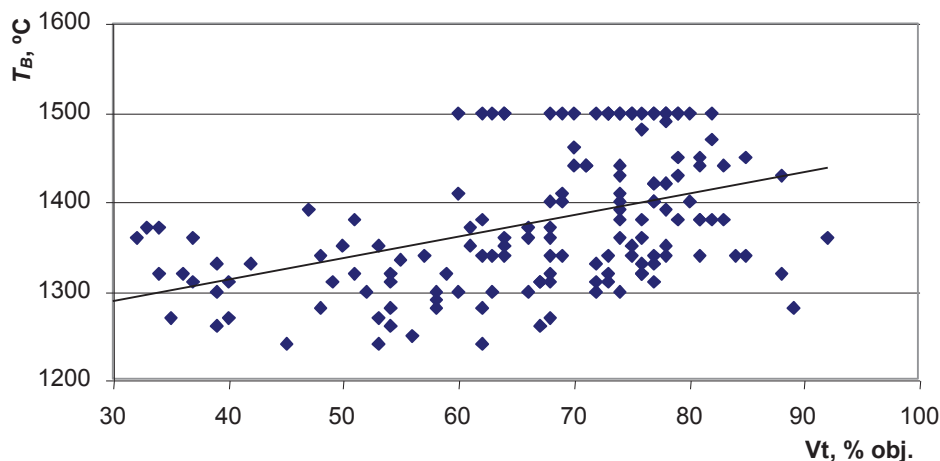
Rys. 5. Temperatura topnienia popiołu w atmosferze redukującej T_B' i utleniającej T_B''

Fig. 5. Fusion temperature of ash in reducing atmosphere T_B' and oxidising atmosphere T_B''

2.2. Zależność temperatury topnienia popiołu od budowy petrograficznej węgla kamiennego

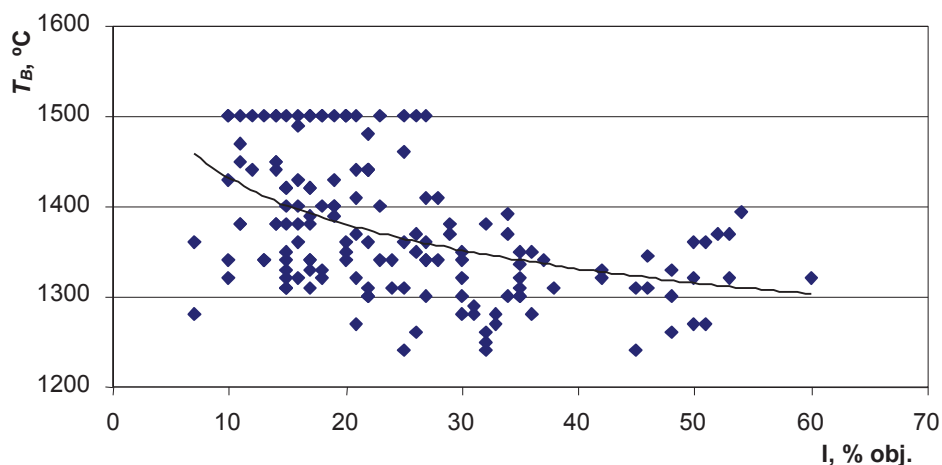
Na rysunku 6 przedstawiono zależność temperatury topnienia popiołu od zawartości macerałów grupy wityrynytu, a na rysunku 7 od zawartości macerałów grupy inertynitu. W badanych węglach zawartość wityrynytu wahała się od 32 do 92% obj. Średnia zawartość wynosi 66% obj. Zawartość inertynitu natomiast zmieniała się od 7 do 60% obj.

Najwyższą temperaturę topnienia popiołu, powyżej 1400°C, wykazały węgle, w których zawartość macerałów grupy wityrynytu wynosiła ponad 60% obj., a zawartość macerałów grupy inertynitu była mniejsza niż 28% obj.



Rys. 6. Temperatura topnienia popiołu T_B z węgla o różnej zawartości macerałów grupy wityrynytu Vt

Fig. 6. Fusion temperature T_B of ash from coals with various contents of macerals of vitrinite group

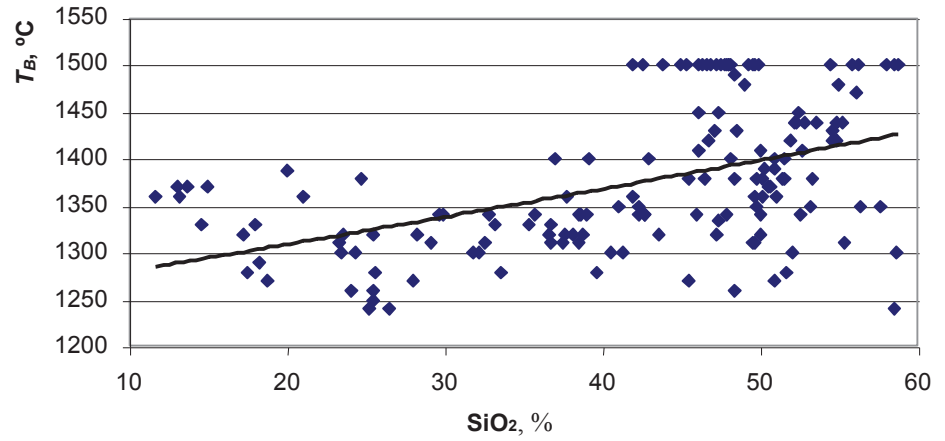


Rys. 7. Temperatura topnienia popiołu T_B z węgla o różnej zawartości macerałów grupy inertynitu I

Fig. 7. Fusion temperature T_B of ash from coals with various contents of macerals of inertinite group

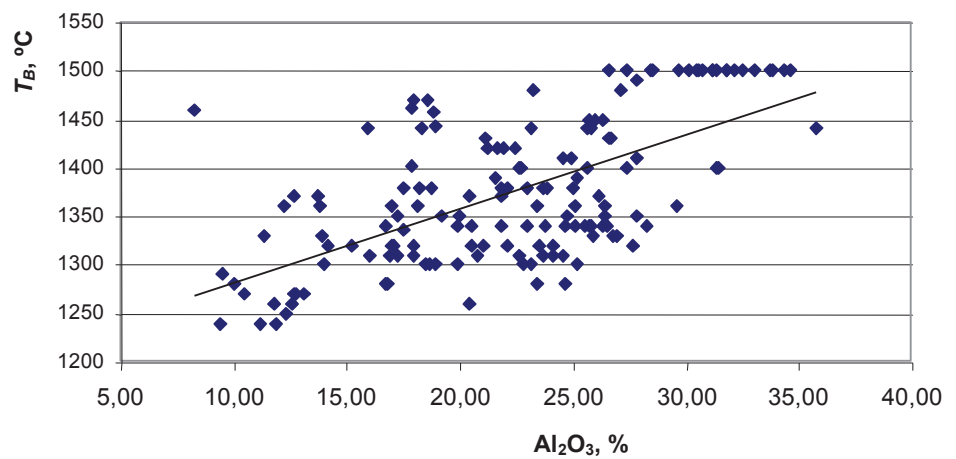
2.3. Zależność temperatury topnienia popiołu od jego składu chemicznego

Stwierdzono, że w miarę wzrostu zawartości SiO_2 następował nieznaczny wzrost temperatury topnienia popiołu (rys. 8). Najwyższą temperaturę topnienia, powyżej 1400°C miały popioły, w których zawartość SiO_2 przekraczała 45%. Podobne zależności zaobserwowano w przypadku Al_2O_3 i K_2O (rys. 9 i 10). Najwyższą temperaturę topnienia popiołu, powyżej 1500°C , odnotowano dla popiołu, w którym zawartość Al_2O_3 przekraczała 25%, a zawartość K_2O była większa od 2,5%.



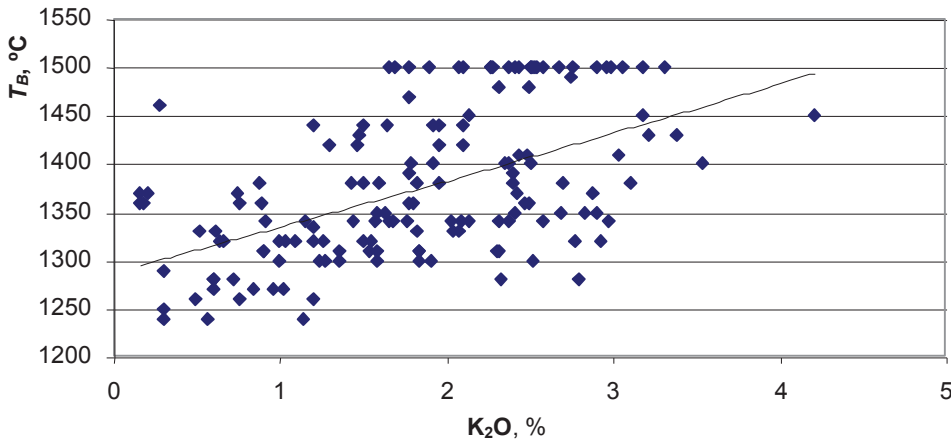
Rys. 8. Temperatura topnienia popiołu T_B z węgla o różnej zawartości SiO_2

Fig. 8. Fusion temperature T_B of ash from coals with various SiO_2 content



Rys. 9. Temperatura topnienia popiołu T_B z węgla o różnej zawartości Al_2O_3

Fig. 9. Fusion temperature T_B of ash from coals with various Al_2O_3 content

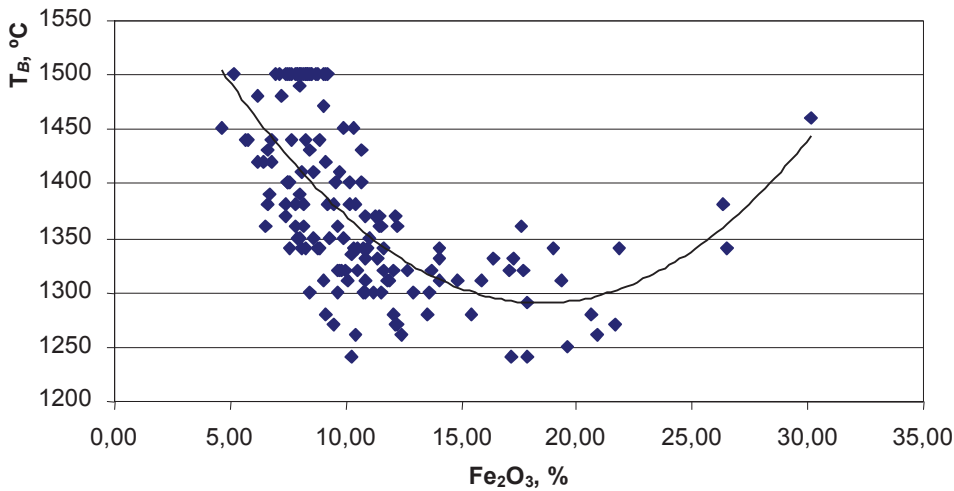


Rys. 10. Temperatura topnienia popiołu T_B z węgla o różnej zawartości K_2O

Fig. 10. Fusion temperature T_B of ash from coals with various K_2O content

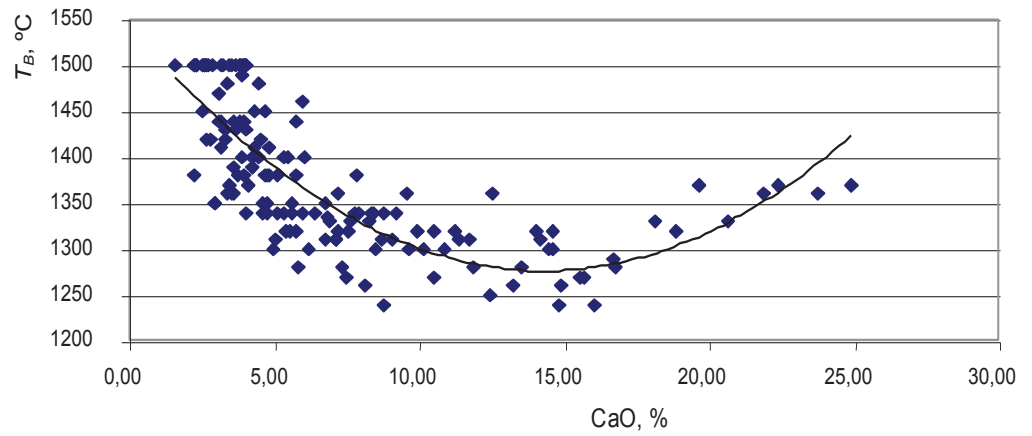
Stwierdzono także, że wraz ze wzrostem zawartości Fe_2O_3 , CaO , MgO , SO_3 , Mn_3O_4 temperatura topnienia popiołu najpierw malała, a następnie zwiększała się (rys. 11, 12, 13, 14, 15). Najwyższą temperaturą topnienia, powyżej $1400^\circ C$, charakteryzowały się węgle, których popioły zawierały poniżej 10% Fe_2O_3 , poniżej 6% CaO , poniżej 4% MgO , poniżej 7% SO_3 oraz poniżej 0,15% Mn_3O_4 .

Słaby wpływ na temperaturę topnienia popiołu miała obecność: Na_2O , TiO_2 , P_2O_5 i BaO (rys. 16, 17, 18 i 19).



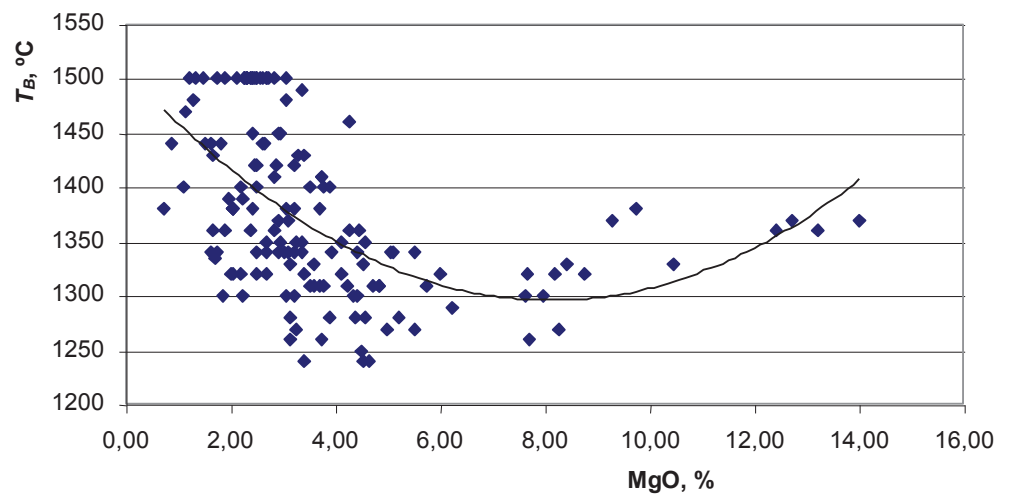
Rys. 11. Temperatura topnienia popiołu T_B z węgla o różnej zawartości Fe_2O_3

Fig. 11. Fusion temperature T_B of ash from coals with various Fe_2O_3 content



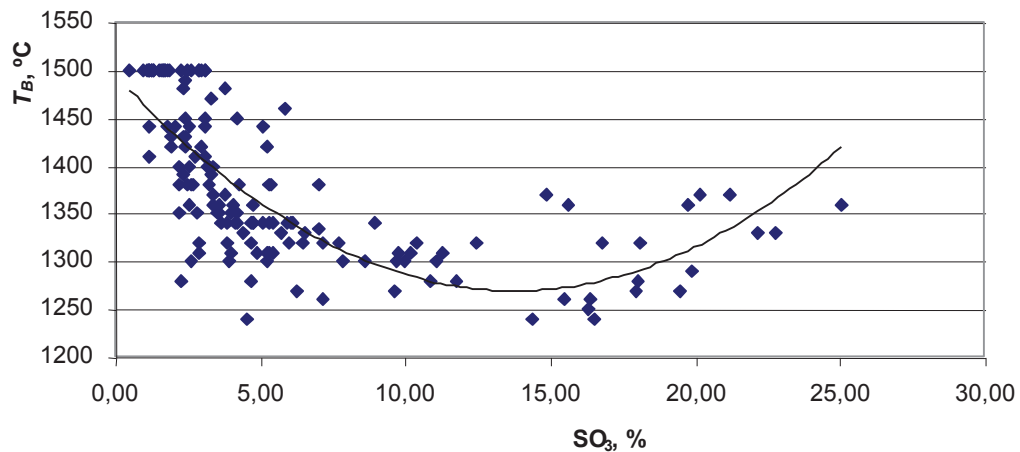
Rys. 12. Temperatura topnienia popiołu T_B z węgla o różnej zawartości CaO

Fig. 12. Fusion temperature T_B of ash from coals with various CaO content



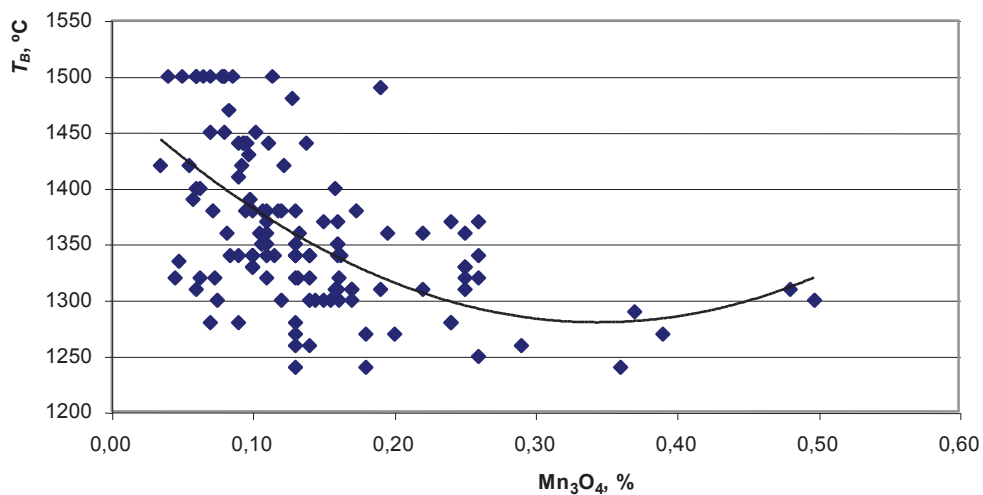
Rys. 13. Temperatura topnienia popiołu T_B z węgla o różnej zawartości MgO

Fig. 13. Fusion temperature T_B of ash from coals with various MgO content



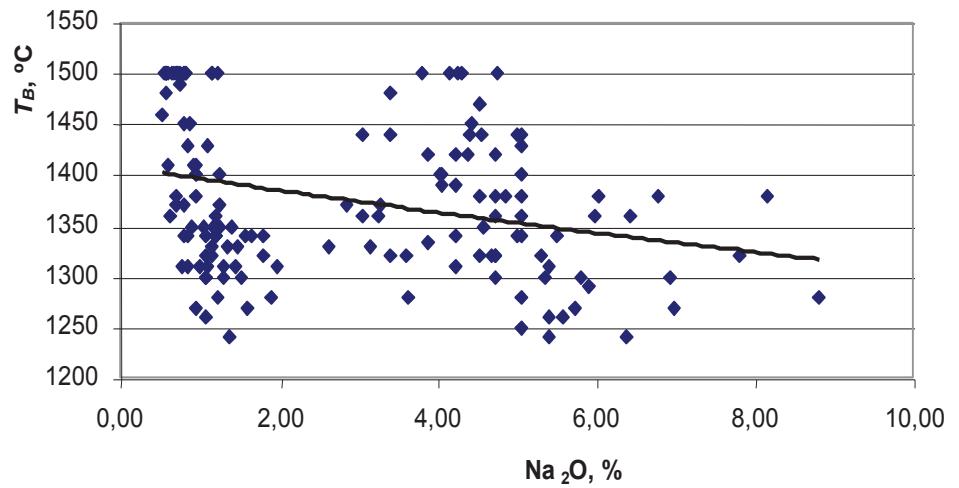
Rys. 14. Temperatura topnienia popiołu T_B z węgla o różnej zawartości SO_3

Fig. 14. Fusion temperature T_B of ash from coals with various SO_3 content



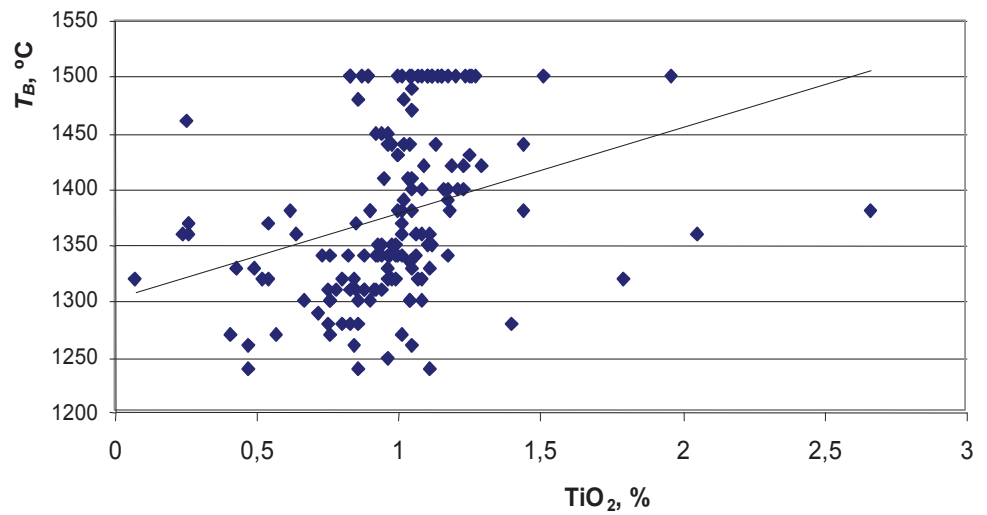
Rys. 15. Temperatura topnienia popiołu T_B z węgla o różnej zawartości Mn_3O_4

Fig. 15. Fusion temperature T_B of ash from coals with various Mn_3O_4 content



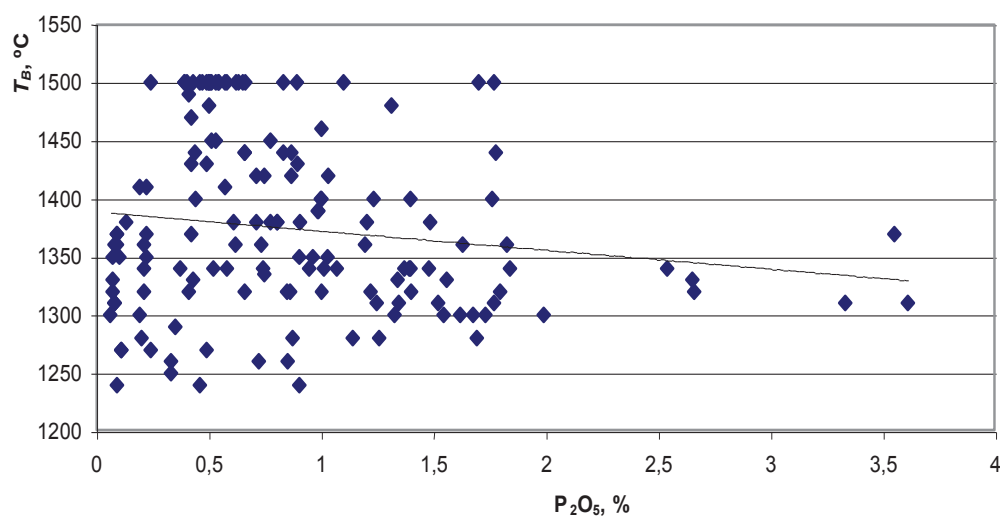
Rys. 16. Temperatura topnienia popiołu T_B z węgla o różnej zawartości Na_2O

Fig. 16. Fusion temperature T_B of ash from coals with various Na_2O content



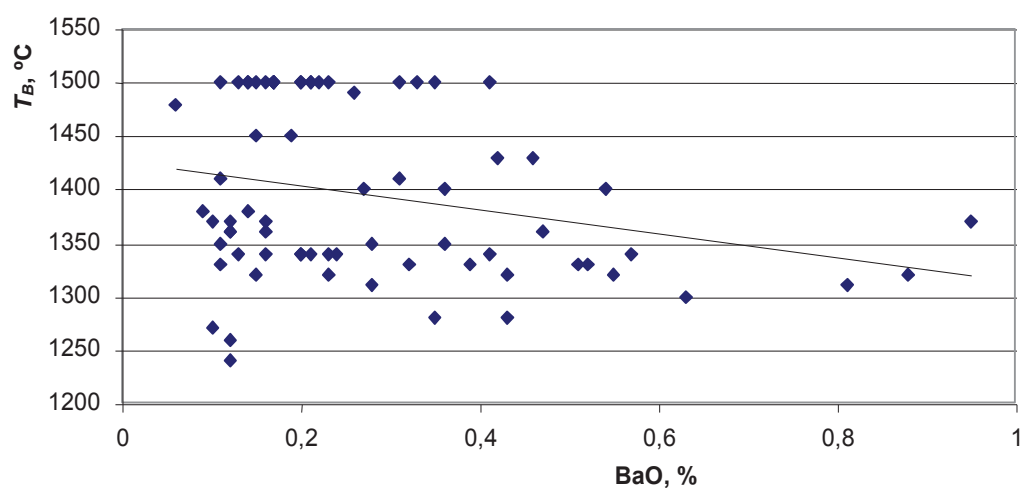
Rys. 17. Temperatura topnienia popiołu T_B z węgla o różnej zawartości TiO_2

Fig. 17. Fusion temperature T_B of ash from coals with various TiO_2 content



Rys. 18. Temperatura topnienia popiołu T_B z węgla o różnej zawartości P_2O_5

Fig. 18. Fusion temperature T_B of ash from coals with various P_2O_5 content



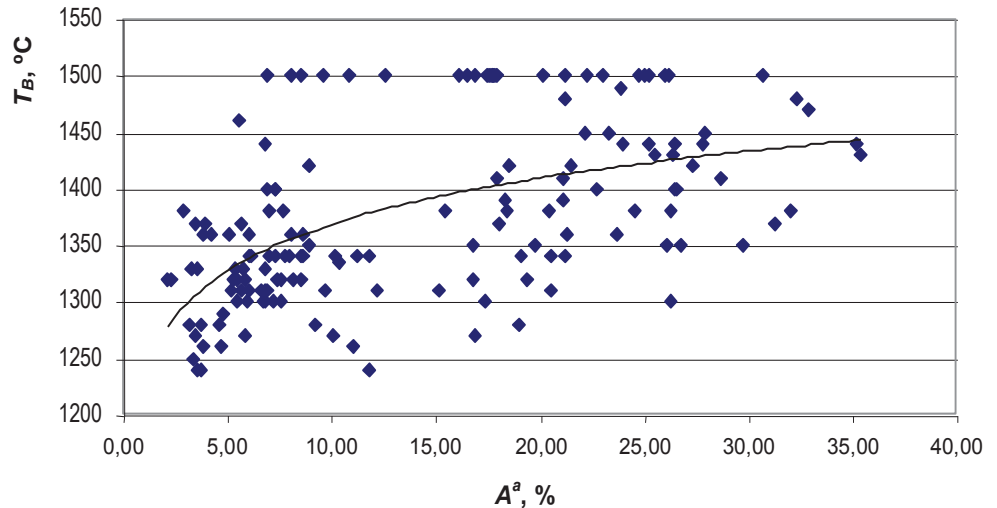
Rys. 19. Temperatura topnienia popiołu T_B z węgla o różnej zawartości BaO

Fig. 19. Fusion temperature T_B of ash from coals with various BaO content

2.4. Zależność temperatury topnienia popiołu od innych parametrów jakościowych węgla wpływających na zanieczyszczanie powierzchni grzewczych kotłów

Badane węgle wykazywały różny stopień uwęglenia. Wskaźnik refleksyjności wityrynitę zmieniał się w granicach $0,57 \div 1,25\%$, a zawartość części lotnych od 28 do 46%, co odpowiada węglom typu od 31 do 34. Nie stwierdzono zależności między temperaturą topnienia popiołu a stopniem uwęglenia węgla, z którego on pochodzi.

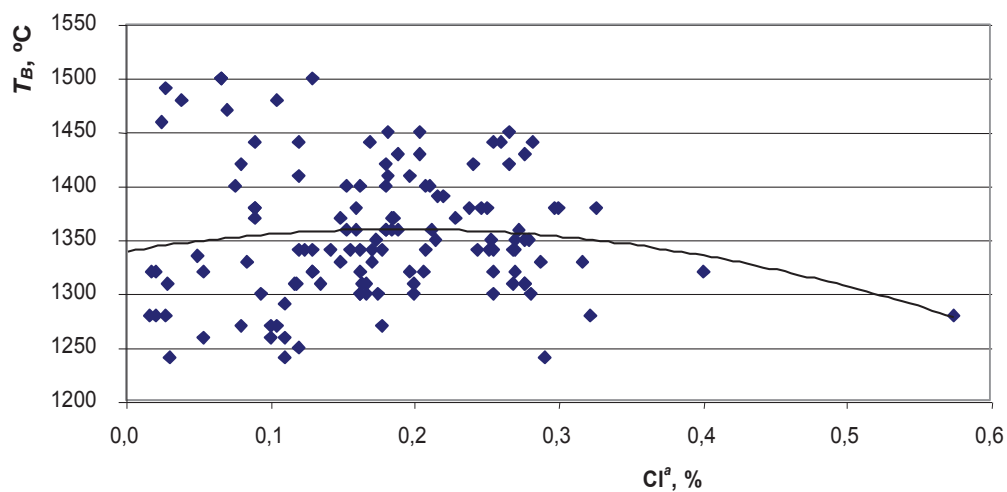
Z wykresu (rys. 20) zależności temperatury topnienia popiołu od zawartości popiołu w węglu z pominięciem punktów odpowiadających temperaturze 1500°C i wyższej wynika, że w miarę wzrostu zawartości popiołu nieznacznie wzrasta jego temperatura topnienia.



Rys. 20. Temperatura topnienia popiołu T_B z węgla o różnej zawartości popiołu A^a

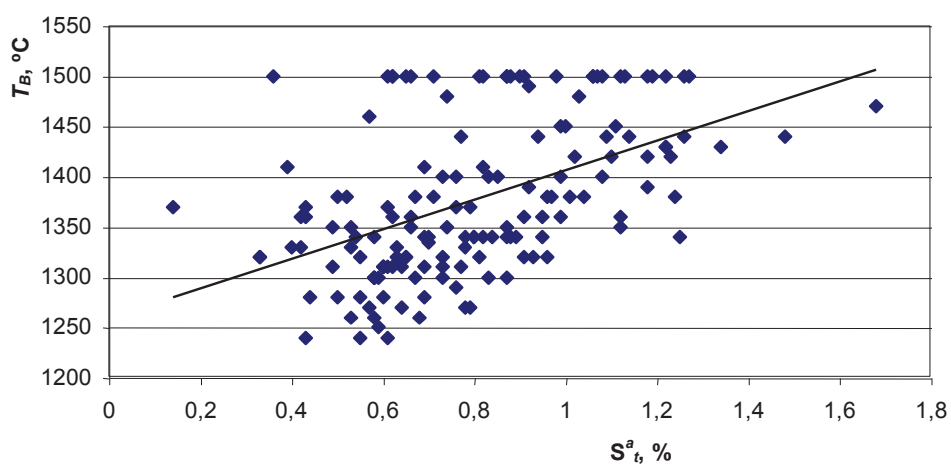
Fig. 20. Fusion temperature T_B of ash from coals with various ash A^a content

Istnieje również słaba zależność między zawartością chloru a temperaturą topnienia popiołu. Dla analizowanych węgla zależność tę przedstawia rysunek 21. Węgle o najniższej zawartości chloru, poniżej $0,15\%$ (według klasyfikacji Crossley'a węgle o małej skłonności do żużlowania), wykazują najwyższą temperaturę topnienia popiołu – 1500°C lub wyższą. W miarę wzrostu zawartości siarki całkowitej w badanych węglach wzrasta temperatura topnienia popiołu (rys. 22). Podobna sytuacja występuje w przypadku siarki pirytovej (rys. 23). Odmienną sytuację zaobserwowano w przypadku siarki popiołowej (rys. 24). W miarę wzrostu jej zawartości temperatura topnienia popiołu maleje.



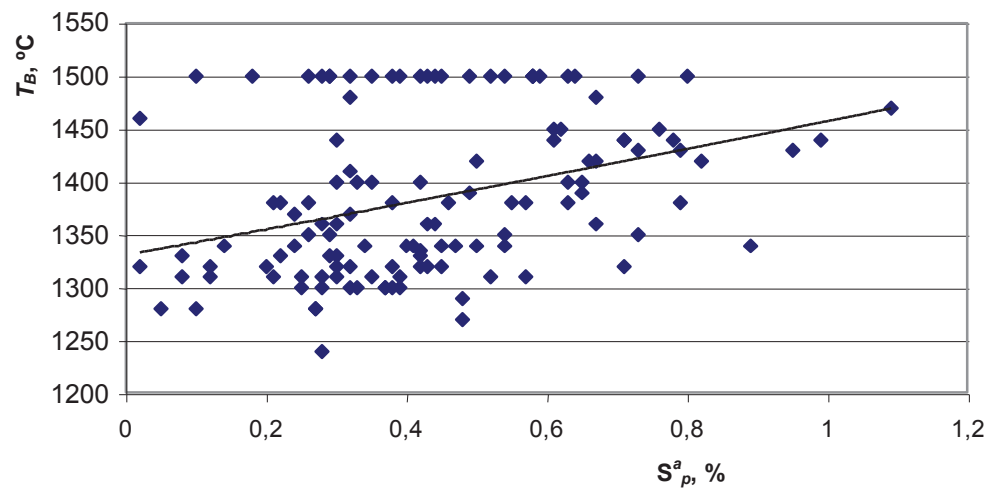
Rys. 21. Temperatura topnienia popiołu T_B z węgla o różnej zawartości chloru Cl^a

Fig. 21. Fusion temperature T_B of ash from coals with various chlorine Cl^a content



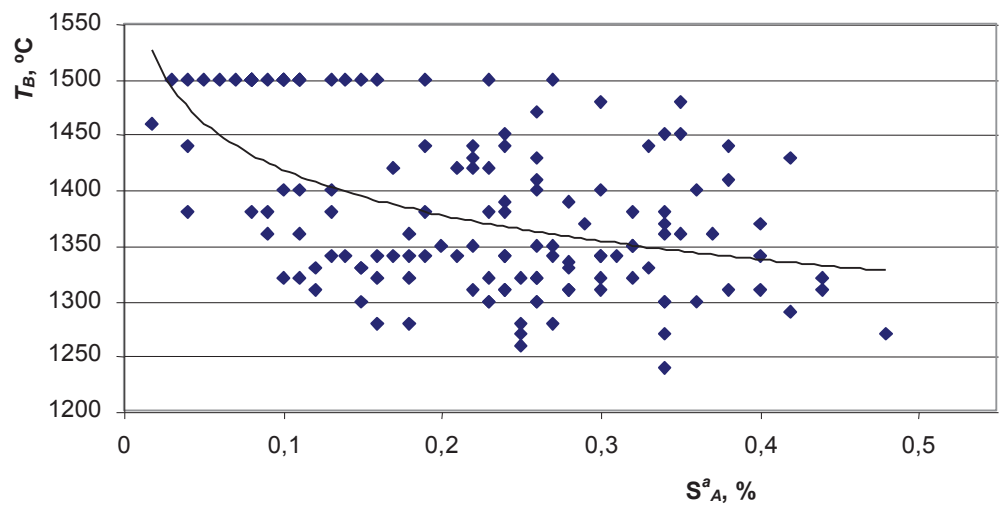
Rys. 22. Temperatura topnienia popiołu T_B z węgla o różnej zawartości siarki całkowitej S_t^a

Fig. 22. Fusion temperature T_B of ash from coals with various total sulphur S_t^a content



Rys. 23. Temperatura topnienia popiołu T_B z węgla o różnej zawartości siarki pirytowej S_p^a

Fig. 23. Fusion temperature T_B of ash from coals with various pyrite sulphur S_p^a content



Rys. 24. Temperatura topnienia popiołu T_B z węgla o różnej zawartości siarki popiołowej S_A^a

Fig. 24. Fusion temperature T_B of ash from coals with various ash sulphur S_A^a content

3. ZRÓŻNICOWANIE TEMPERATURY TOPNIENIA POPIOŁU WE FRAKCJACH GĘSTOŚCIOWYCH WYDZIELONYCH Z BADANYCH WĘGLI

Przedmiotem badań były cztery próbki węgla pochodzące z różnych kopalń GZW. Wychód frakcji uzyskanych w procesie wzbogacania w cieczach ciężkich przedstawia tablica 2. W przypadku wszystkich węgli dominująca pod względem ilościowym była frakcja o gęstości $1,26 \div 1,36 \text{ g/cm}^3$.

Tablica 2. Wychód frakcji gęstościowych wydzielonych z badanych węgli

Frakcja gęstościowa g/cm ³	Kopalnia			
	1	2	3	4
	%			
< 1,26	2,4	1,0	1,0	1,2
1,26÷1,36	83,5	52,2	46,6	76,8
1,36÷1,40	1,4	4,0	8,0	2,2
1,40÷1,46	2,4	7,8	12,0	5,4
> 1,46	10,3	35,0	32,4	14,4

Wyniki analiz fizykochemicznych węgli wyjściowych i wydzielonych z nich frakcji przedstawia tablica 3, a temperaturę topliwości popiołu w atmosferze utleniającej i redukującej – tablica 4.

Tablica 3. Właściwości fizykochemiczne badanych węgli i wydzielonych z nich frakcji gęstościowych

Kopalnia, frakcja gęstościowa g/cm ³	Wilgoć W ^a , %	Popiół A ^d , %	Siarka całkowita S ^a , %	Siarka pirytowa S _p ^a , %	Chlor Cl ^a , %	Grupa macerałów		
						witrynytu Vt, % obj.	liptynytu L, % obj.	inertynytu I, % obj.
kopalnia 1	1,40	5,31	0,62	0,17	0,155	80	5	15
< 1,26	2,15	0,80	0,39	0,02	0,082	90	6	4
1,26÷1,36	3,75	1,34	0,42	0,05	0,127	88	3	9
1,36÷1,40	4,34	3,56	0,54	0,12	0,191	55	2	43
1,40÷1,46	4,78	5,34	0,60	0,09	0,191	30	2	68
> 1,46	5,38	39,85	1,93	1,70	0,325	27	1	72
kopalnia 2	2,49	19,73	0,86	0,50	0,177	68	8	24
< 1,26	4,10	1,47	0,25	0,03	0,204	82	13	5
1,26÷1,36	3,60	5,37	0,35	0,01	0,123	80	6	14
1,36÷1,40	4,80	3,82	0,32	0,02	0,178	57	1	42
1,40÷1,46	4,85	5,49	0,32	0,02	0,222	46	4	50
> 1,46	5,48	46,63	1,56	1,24	0,255	23	3	74
kopalnia 3	2,79	14,15	0,77	0,25	0,127	67	8	25
< 1,26	2,74	1,7	0,54	0,06	0,283	25	66	9
1,26÷1,36	3,87	3,33	0,54	0,05	0,105	78	6	16
1,36÷1,40	4,35	6,16	0,53	0,06	0,155	57	6	37
1,40÷1,46	3,79	8,76	0,53	0,07	0,248	61	7	32
> 1,46	6,51	30,64	1,10	0,67	0,491	59	6	35
kopalnia 4	1,37	6,47	0,63	0,13	0,135	78	4	18
< 1,26	1,94	0,75	0,49	0,01	0,102	91	6	3
1,26÷1,36	2,92	1,93	0,55	0,01	0,125	81	4	15
1,36÷1,40	3,79	6,19	0,59	0,08	0,138	53	3	44
1,40÷1,46	4,58	8,6	0,54	0,11	0,135	51	2	47
> 1,46	8,79	30,84	0,98	0,61	0,187	50	4	46

Tablica 4. Temperatury topliwości popiołów badanych węgla i wydzielonych z nich frakcji gęstościowych

Kopalnia, frakcja gęstościowa g/cm ³	Temperatura topliwości popiołu, atmosfera utleniająca				Temperatura topliwości popiołu, atmosfera redukująca			
	T _s , °C	T _A , °C	T _B , °C	T _C , °C	T _s , °C	T _A , °C	T _B , °C	T _C , °C
kopalnia 1	1030	1320	1300	1500	930	1140	1200	1250
< 1,26	910	1260	1420	1500	890	1180	1400	1500
1,26÷1,36	950	1240	1390	1500	900	1200	1280	1390
1,36÷1,40	940	1250	1320	1400	910	1180	1200	1340
1,40÷1,46	910	1260	1310	1380	870	1120	1190	1280
> 1,46	910	1260	1310	1380	870	1120	1190	1280
kopalnia 2	1010	1260	1320	1360	940	1190	1240	1280
< 1,26	950	1250	1300	1380	900	1100	1250	1310
1,26÷1,36	980	1250	1420	1500	890	1190	1330	1450
1,36÷1,40	920	1260	1500	1500	860	1180	1400	1450
1,40÷1,46	950	1280	1350	1400	920	1100	1300	1400
> 1,46	1060	1280	1330	1380	950	1230	1270	1320
kopalnia 3	990	1320	1370	1380	960	1280	1330	1360
< 1,26	990	1300	1350	1360	950	1250	1300	1360
1,26÷1,36	980	1290	1500	1500	920	1230	1430	1480
1,36÷1,40	950	1210	1450	1500	900	1220	1400	1450
1,40÷1,46	950	1270	1340	1390	910	1000	1280	1380
> 1,46	1030	1270	1320	1380	940	1220	1260	1310
kopalnia 4	1000	1240	1410	1460	940	1210	1310	1400
< 1,26	980	1250	1500	1500	920	1200	1500	1500
1,26÷1,36	950	1280	1480	1500	900	1250	1500	1500
1,36÷1,40	970	1230	1490	1500	870	1180	1420	1500
1,40÷1,46	950	1260	1300	1380	910	1000	1250	1390
> 1,46	1000	1250	1300	1380	950	1200	1280	1320

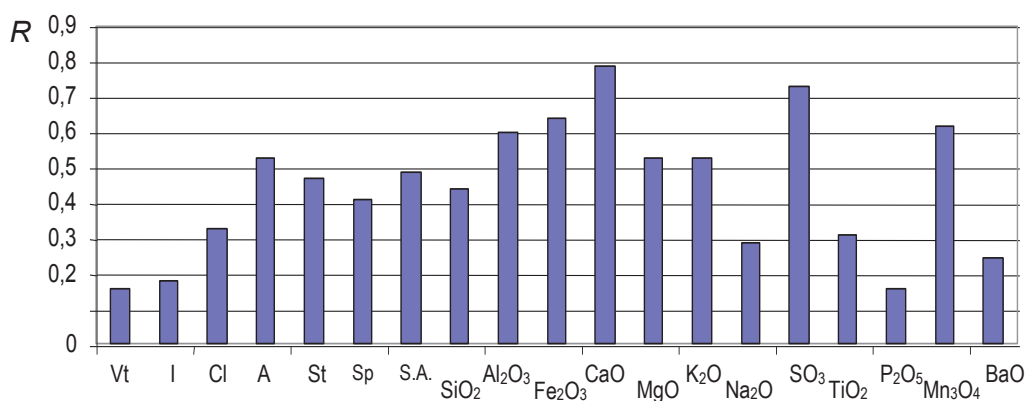
Na podstawie tych wyników stwierdzono, że w miarę wzrostu gęstości frakcji następował wzrost zawartości popiołu. We wszystkich frakcjach o gęstości poniżej 1,40 g/cm³ zawartość popiołu była niższa niż w węglach wyjściowych (tabl. 3). W miarę wzrostu gęstości frakcji zmniejszała się również zawartość macerałów grupy wityryny, przy równoczesnym wzroście zawartości macerałów grupy inertynitu. We frakcjach o gęstości poniżej 1,36 g/cm³ zawartość wityryny była większa niż w węglach, z których frakcje zostały wydzielone. Najwyższą temperaturę topnienia popiołu, korzystną z uwagi na możliwość zanieczyszczenia powierzchni grzewczych, wykazywały frakcje o gęstości 1,26÷1,40 g/cm³ w węglach z kopalń 2 i 3 oraz frakcje o gęstości poniżej 1,36 g/cm³ w węglach z kopalń 1 i 4. Frakcje te charakteryzowały się małą zawartością chloru i popiołu, podwyższoną zawartością wityryny oraz najwyższą temperaturą topliwości popiołu zarówno w temperaturze utleniającej, jak i redukującej.

6. WSPÓLCZYNNIKI KORELACJI DLA ZALEŻNOŚCI TEMPERATURY TOPNIENIA POPIOŁU OD BUDOWY PETROGRAFICZNEJ I CHEMICZNEJ WĘGLA

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że istnieje zależność między parametrami jakościowymi węgla a temperaturą topnienia popiołu, a w konsekwencji skłonnością węgla do żużlowania i zanieczyszczenia powierzchni grzewczych.

Stwierdzona została korelacja między temperaturą topnienia popiołu, oznaczoną w atmosferze redukującej, a temperaturą topnienia oznaczoną w atmosferze utleniającej. Współczynnik korelacji dla tej zależności wynosi 0,88. Korelacja jest istotna, gdyż $t_{obl} = 22,68$ jest większe od t_{gr} dla $\alpha = 0,001$ [1].

Współczynniki korelacji R dla zależności temperatury topnienia popiołu od budowy petrograficznej węgla, niektórych jego parametrów jakościowych oraz składu chemicznego popiołu otrzymanego z węgla przedstawiono na rysunku 25. R dla zależności temperatury topnienia popiołu od zawartości macerałów grupy wityrnytu wynosi 0,16, a macerałów grupy inertynitu 0,18.



Rys. 25. Współczynnik korelacji R między temperaturą topnienia popiołu a parametrami charakteryzującymi skład chemiczny węgla i popiołu

Fig. 25. Correlation coefficient R between fusion temperature of ash and parameters characterising the chemical composition of coal and ash

Współczynnik korelacji między temperaturą topnienia popiołu a zawartością popiołu w węglu równa się 0,52. Korelacja jest istotna, gdyż $t_{obl} = 14,32$ jest większe od t_{gr} dla $\alpha = 0,001$.

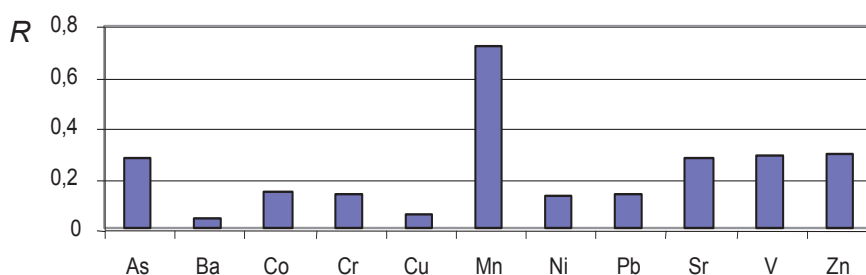
Istnieje również słaba zależność między zawartością chloru a temperaturą topnienia popiołu. Współczynnik korelacji wynosi 0,33. Węgłe o najniższej zawartości chloru, poniżej 0,15%, wykazują najwyższą temperaturę topnienia popiołu – 1500°C lub wyższą. W miarę wzrostu zawartości siarki całkowitej w badanych węglach wzrasta temperatura topnienia popiołu. R w tym przypadku wynosi 0,41. Podobna sytuacja występuje w przypadku siarki pirytovej. Współczynnik korelacji dla tej

zależności równa się 0,41. Odmianą sytuację zaobserwowano w przypadku siarki popiołowej. W miarę wzrostu jej zawartości temperatura topnienia popiołu maleje. R dla tej zależności wynosi 0,49.

Najwyższy współczynnik korelacji R , wynoszący 0,79, uzyskano dla CaO. Korelacja jest istotna, gdyż $t_{obl} = 15,51$ jest większe od t_{gr} dla $\alpha = 0,001$ [1]. Nieco niższe współczynniki korelacji stwierdzono dla: SO_3 ($R = 0,73$), Fe_2O_3 ($R = 0,64$) i Mn_3O_4 ($R = 0,62$). Spośród składników chemicznych popiołu najniższe współczynniki korelacji uzyskano dla TiO_2 ($R = 0,31$), Na_2O ($R = 0,29$), BaO ($R = 0,25$) i P_2O_5 ($R = 0,16$).

Na rysunku 26 przedstawiono współczynniki korelacji dla zależności temperatury topnienia popiołu od zawartości pierwiastków śladowych w popiele. Stwierdzono, że jedynie zawartość manganu wpływa w znacznym stopniu na tę temperaturę. Wzrost zawartości tego pierwiastka powoduje nieznaczne obniżenie temperatury topnienia popiołu. Współczynnik korelacji R wynosi dla tej zależności 0,72.

W tabelicy 5 przedstawiono zróżnicowanie parametrów jakościowych węgla i popiołu dla węgla, których popiół wykazuje różną temperaturę topnienia.



Rys. 26. Współczynnik korelacji R między temperaturą topnienia popiołu a zawartością pierwiastków śladowych w popiele

Fig. 26. Correlation coefficient R between fusion temperature of ash and trace element content in ash

Tabl. 5. Zmienność wartości wybranych parametrów jakościowych w węglach wykazujących różne temperatury topliwości popiołu

Temperatura topnienia popiołu °C	A ^a %	S ^a %	S ^p %	Cl ^p %	Vt % obj.	Fe ₂ O ₃ %	Na ₂ O %	K ₂ O %	Liczba stosunku SiO ₂ SR, zdolność żużlowania	Indeks żużlowania R _s zdolność żużlowania	Liczba alkaliczności A zdolność żużlowania
<1300	3,13÷18,90	0,43÷0,76	0,05÷0,38	0,03÷0,291	35÷89	9,12÷21,68	0,93÷8,79	0,30÷2,79	42÷83 Od małej do dużej	0,2÷20 mała i średnia	0,1÷0,7 mała, średnia
1300÷1400	2,35÷3,97	0,33÷1,24	0,12÷0,89	0,018÷0,401	26÷92	6,58÷26,32	0,68÷8,03	0,15÷2,88	42÷86 Od małej do dużej	0,2÷1,8 mała i średnia	0,1÷1,7 mała, średnia
1400÷1500	5,58÷32,08	0,39÷1,68	0,30÷1,11	0,024÷0,277	47÷85	4,65÷32,8	0,50÷5,06	0,28÷9,09	27÷90 Od małej do dużej	0,1÷1,8 mała i średnia	0,1÷1,7 średnia
≥1500	6,09÷30,66	0,36÷1,27	0,18÷0,86	0,002÷0,148	60÷82	5,22÷9,24	0,55÷4,75	1,66÷3,37	80÷90 mała	0,1÷0,4 mała	0,1÷2,7 średnia,

Z obliczonych wskaźników skłonności do żużlowania wynika, że zdecydowanie małą skłonność do zanieczyszczania powierzchni grzewczych wykazują węgle, dla których temperatura topnienia popiołu jest równa lub wyższa od 1500°C. Węgle te charakteryzują się najniższą zawartością chloru, tlenku żelaza i sodu oraz najwyższą zawartością tlenku potasu i macerałów grupy wityrynytu.

5. WNIOSKI

1. Istnieje zależność między parametrami jakościowymi węgla, jego budową i składem chemicznym popiołu a temperaturą topliwości popiołu, a więc w konsekwencji skłonnością węgla do żużlowania i zanieczyszczania powierzchni grzewczych kotłów.
2. Między temperaturą topnienia popiołu oznaczoną w atmosferze redukującej a temperaturą topnienia oznaczoną w atmosferze utleniającej występuje zależność wprost proporcjonalna. Współczynnik korelacji wynosi 0,88. W przypadku każdego popiołu temperatura topliwości oznaczona w atmosferze redukującej jest niższa od uzyskanych w atmosferze utleniającej. Największe różnice między temperaturą topnienia popiołu uzyskaną w atmosferach redukującej i utleniającej występują w przypadku popiołów łatwo topliwych.
3. Dla 56% popiołów badanych w atmosferze redukującej i dla 13% popiołów badanych w atmosferze utleniającej temperatura topnienia popiołu jest niższa od 1300°C.
4. Najwyższą temperaturę topnienia popiołu, powyżej 1400°C, wykazują węgle, w których zawartość macerałów grupy wityrynytu wynosi powyżej 60% obj., a zawartość macerałów grupy inertynytu jest mniejsza niż 28% obj.
5. Istnieje również zależność między zawartością chloru a temperaturą topnienia popiołu. Węgle o najniższej zawartości chloru, poniżej 0,15%, wykazują najwyższą temperaturę topnienia popiołu – 1500°C lub wyższą.
6. Wzrost zawartości siarki całkowitej i pirytovej w węglu powoduje podwyższenie temperatury topnienia popiołu, natomiast wzrost zawartości siarki popiołowej powoduje jej obniżenie.
7. Zwiększona zawartość takich składników chemicznych popiołu, jak: SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O wpływa na wzrost temperatury topnienia popiołu. Bardziej skomplikowany wpływ na tą temperaturę mają Fe_2O_3 , MgO , CaO , SO_3 , Mn_3O_4 . W miarę wzrostu zawartości tych składników następuje najpierw obniżenie, a następnie wzrost temperatury topnienia popiołu.
8. Nie stwierdzono zależności temperatury topnienia popiołu od zawartości większości pierwiastków śladowych w popiele. Jedynie wzrost zawartości manganu powoduje znaczne obniżenie temperatury topnienia.

9. Wyniki badań uzyskane dla frakcji wydzielonych metodą wzbogacania w cieczach ciężkich wykazują, że frakcje o gęstości $1,26 \div 1,40 \text{ g/cm}^3$ w węglach z kopalń 2 i 3 oraz frakcje o gęstości poniżej $1,36 \text{ g/cm}^3$ w węglach z kopalń 1 i 4 charakteryzuje niska zawartość chloru, popiołu i siarki, wyższa zawartość macerałów grupy wityryny oraz najwyższa temperatura topnienia popiołu zarówno w temperaturze utleniającej, jak i redukującej.

Literatura

1. Czerwiński J., Iwasiewicz A., Paszek Z., Sikorski A.: *Metody statystyczne w doświadczeniach chemicznych*. Warszawa, PWN 1974.
2. Karolczuk H.: *Racjonalna gospodarka węglem energetycznym*. Warszawa, WNT 1978.
3. Laskowski T., Panuś M.: *Petrografia węgla*. Katowice, PWT 1957.
4. Lorenz U.: *Metoda oceny wartości węgla kamiennego energetycznego uwzględniająca skutki jego spalania dla środowiska przyrodniczego*. Prace PAN, Seria Studia, Rozprawy, Monografie, 1999 nr 64.
5. Mielecki T.: *Wiadomości o badaniu i własnościach węgla*. Katowice, Wydaw. „Śląsk” 1971.
6. Minczewski J., Marczenko Z.: *Chemia analityczna*. T. II – Analiza ilościowa. Warszawa, 1985.
7. Praca zbiorowa: *Ocena emisji siarki w wyniku użytkowania węgla kamiennych*. Warszawa, Wydaw. SGGW-AR 1999.
8. Roga B., Węclewska M.: *Fizykochemiczne procesy spalania węgla i gazu*. Warszawa, PWT 1956.
9. Roga B., Wnękowska L., Ihnatowicz A.: *Chemia węgla*. Warszawa, PWT 1956.
10. Róg L.: *Budowa petrograficzna, własności fizyczne, chemiczne i technologiczne frakcji wydzielonych z węgla kamiennych w skali uwęglenia od płomiennych do antracytu*. Wrocław, Politechnika Wroclawska 1996 (praca doktorska).
11. Stepiński W.: *Wzbogacanie grawitacyjne*. Warszawa, PWN 1964.
12. Van Krevelen D.W., Schuyer J.: *Węgiel. Chemia węgla i jego struktura*. Warszawa, PWN 1955.
13. Zelikowski J.: *Kohleverbrennung Breunstoff, Physik und Theorie*. Technik VGB – B008, VGB Kraftwerkstechnik GmbH, 1986.
14. Ziółkowski J.: *Fizyczne i chemiczne własności petrograficznych składników struktury węgla*. Część I, Prace GIG, Seria B, Komunikat 229, 1959.

Recenzent: prof. dr hab. Jerzy Sablik