

KRYSTYNA KRUSZEWSKA, MAGDALENA MISZ
Uniwersytet Śląski, Wydział Nauk o Ziemi, Sosnowiec

INERTYINIT W PROCESACH KOKSOWANIA I SPALANIA W ŚWIETLE BADAŃ MIKROSKOPOWYCH

Streszczenie. Macerały z grupy inertynitu podzielono na trzy grupy ze względu na ich zachowanie się w procesach koksowania i spalania. Inertynit reaktywny jest trudny do zidentyfikowania w kokсах. Jego pierwotna struktura uległa całkowitemu przeobrażeniu i spowodowała powstanie struktur typu włókien i domen. W procesach spalania nie ujawnia on żadnych pozostałości. Inertynit inertyny nie ulega optycznym zmianom w trakcie koksowania i spalania. Tworzą go takie macerały, jak fuzynit, makrynit, sklerotynit oraz wysoko inertne fragmenty inertodetrynitu. Pośrednie własności pomiędzy dwoma wcześniejszymi typami wykazuje semireaktywny inertynit. W koksie jest on izotropowy lub anizotropowy. Jest on odkształcony, ale zachowuje swoje pierwotne cechy pozwalające na jego identyfikację. W procesach spalania powoduje on powstawanie form typu plastrów miodu charakteryzujących się większą porowatością od form powstałych z inertynitu inertnego. Obliczenia zawartości inertynitu inertnego, semireaktywnego i reaktywnego wykazały, że zawartość inertynitu reaktywnego wzrasta ze wzrostem zawartości całkowitego inertynitu w węglu. W węglach o podobnej zawartości inertynitu jego reaktywność jest znacznie wyższa w procesach spalania.

INERTINITE IN COKING AND COMBUSTION PROCESSES IN THE LIGHT OF MICROSCOPIC EXAMINATIONS

Summary. Macerals of inertinite may be divided into three groups on the basis of their behavior during coking and combustion processes. Reactive inertinite is difficult to distinguish in cokes as its original structure is completely altered. New structures such as fabrics and domains result. No char forms remain after combustion. Inert inertinite does not undergo any optical changes during coking and combustion. Macerals such as fusinite, macrinite, sclerotinite and highly reflective inertodetrinite belong to this group. Semireactive inertinite displays intermediate properties between the previously described groups. It is reflected in the occurrence of isotropic and anisotropic structures in cokes. Though deformed, it can be identified as its original properties can still be recognised. During combustion processes, this last group forms honey comb chars with a porosity greater than that characterising forms originating from inert inertinite. Examination of inert-, semireactive- and reactive-inertinite contents in feed coal reveals that the amount of reactive inertinite increases in line with the total inertinite content. Coals with similar inertinite content show enhanced reactivity during combustion.

Wstęp

Reaktywność inertynitu w procesach przetwórstwa węgla jest obecnie powszechnie akceptowana. W przeciwieństwie jednak do reaktywności witrynitu i liptynitu, inertynit nie ulega przeobrażeniu w całości, a tylko częściowo.

Z uwagi na sposób zachowania się inertynitu pod działaniem takich czynników, jak temperatura, ciśnienie itp., można podzielić go na trzy grupy:

1. **reaktywny inertynit**, który pod wpływem określonych procesów technologicznych zostaje przeobrażony w produkt końcowy. Ten typ inertynitu nie jest rozpoznawalny po spalaniu, a w koksovaniu przybiera postać jednego ze składników mieszanki koksowej.
2. **semireaktywny inertynit** w koksie, a także popiołach i żużlach występuje w formie odkształconej, ale rozpoznawalnej mikroskopowo. Należy do strefy przejściowej między inertynitem reaktywnym a inertnym. W zależności od rodzaju i intensywności procesu może się zachowywać reaktywnie, semireaktywnie lub inertnie.
3. **inertny inertynit** nie wykazuje widocznych zmian pod mikroskopem, a jego wygląd jest taki sam jak w węglu wyjściowym.

Różnice w przebiegu procesów koksovania i spalania znajdują swe odbicie w zachowaniu się inertynitu. W obu procesach macerały tej grupy zachowują się inertnie, jednak obserwuje się między nimi znaczne różnice w proporcjach reaktywnego, semireaktywnego i inertnego inertynitu.

Różnice te są przedmiotem niniejszej pracy.

Geneza inertynitu i jej wpływ na jego reaktywność

Reaktywny inertynit jest ściśle związany z węglami bogatymi w inertynit (rys.1), który powstawał w warunkach częstej ekspozycji materiału organicznego na działanie atmosferyczne. Warunki takie miały miejsce w okresach powolnego osiadania podłoża, nadmierne go przyrostu obumarłej materii organicznej, obniżonego lustra wody na skutek suszy oraz działalności bakterii aerobowych. Materiał organiczny wystawiony na działanie atmosferyczne ulegał procesom wysuszenia i utleniania. Im dłużej trwały te procesy, tym silniejsze zachodziły zmiany molekularne powodujące jego inertynizację. Innymi słowy, materiał krótko ekspozycyjny ponad lustrem wody zmieniał się w mniejszym stopniu i mógł zachować cechy strukturalne decydujące o reaktywności powstałego z niego węgla. Do utworów, które powstały w trakcie powyższych procesów, należy zaliczyć degradofuzynit, degradosemifuzynit, makrynit, sekretynit i część inertodetrynitu oraz sklerotynit. Mikrynit, który wykazuje cechy reaktywne, jest macerałem wtórnym powstałym na pograniczu węgla brunatnych i kamiennych.

Reaktywny inertynit (fot. 1) stanowi najslabiej zoksydowaną część wyżej wymienionych macerałów, która zachowała nieraz w znacznym stopniu zdolności reaktywne. Mikroskopowo reaktywny inertynit ma barwę nieco jaśniejszą, a relief i średnią refleksyjność nieco wyższą od witynitu. Struktura komórkowa reaktywnego semifuzynitu jest często niewyraźna. Ilościowo stwierdza się ścisły związek inertynitu jako całości i reaktywnego inertynitu (rys. 1). Im więcej inertynitu w węglu, tym wyższa zawartość reaktywnego inertynitu (rys. 2).

Inertny inertynit (fot. 2) to przede wszystkim pirofuzynit i pirosemifuzynit, a także silnie refleksyjny makrynit, sklerotynit i sekretynit. Mikroskopowo charakteryzują się one silnym reliefem, jaskrawobiałą barwą z żółtawym odcieniem i wysoką refleksyjnością, u niektórych okazów zbliżoną nawet do refleksyjności pirytu. Zawartość tych form zwykle nie przekracza kilku procent w próbkach węgla.

Pomiędzy tymi dwoma typami występuje cała gama form o pośredniej refleksyjności, barwie, reliefie i teksturze zaliczana do **semireaktywnego inertynitu** (fot. 1) (Kruszewska K., 1990).

Inertynit w koksowaniu

Mikroskopowe badania koksu wykazały, że **reaktywny inertynit**, który brał udział w powstawaniu koksu, był trudny do zidentyfikowania pod mikroskopem (fot. 3). Jego pierwotna struktura uległa całkowitemu przeobrażeniu tworząc grubsze struktury mikroskopowo wyróżnialne jako włókna i domeny. Częściowo również bierze udział w wydzielaniu gazów koksowych.

Procentowy udział RI (reaktywnego inertynitu) można obliczyć empirycznie, znając zawartość inertynitu inertnego i semireaktywnego w koksie, ubytek masy w czasie koksowania, a także całkowitą zawartość inertynitu w próbce wyjściowej. Różnica między inertynitem całkowitym w próbce w przeliczeniu na procent wagowy a inertynitem inertnym i semireaktywnym w koksie przeliczonym na masę wyjściową próbki wyznacza zawartość inertynitu reaktywnego. Porównanie reaktywnego inertynitu, obliczonego z próbki skoksowanej, w stosunku do reaktywnego inertynitu oznaczonego w analizie próbki wyjściowej pokazuje rys. 3.

Semireaktywny inertynit (fot. 4), obserwowany mikroskopowo w koksie, jest izotropowy lub anizotropowy, o nieregularnym lub zaokrąglonym zarysie często szczepiającym się z masą mozaikową. Najczęściej spotykane formy pochodzą z degradosemifuzynitu, rzadziej makrynitu, rzadko sklerotynitu. Formy te, mimo że widocznie odkształcone, zachowują pierwotne cechy w stopniu pozwalającym na ich identyfikację.

Inertny inertynit (fot. 5 i 6) nie ulega optycznym zmianom w trakcie koksowania. Są to soczewki fuzynitu, makrynitu, sklerotynitu i wysokoinertne fragmenty inertodetrynitu. Są one izotropowe, zwykle o ostrych granicach na styku z masą mozaikową, gdzie często obserwuje się spękanie. Należy dodać, że mniejsze fragmenty inertnego inertynitu nie mają negatywnego wpływu na jakość koksu. Tkwią one w masie koksowej wzmacniając ją w podobny sposób jak okruchy skalne w betonie.

Ilościowe oznaczenie wszystkich trzech wyżej opisanych form inertynitu w węglu przy zastosowaniu klasycznej analizy macerałowej jest obciążone zwykle błędem wynikającym z trudnej do ustalenia granicy optycznej między reaktywnym a semireaktywnym inertynitem z jednej a semireaktywnym i inertnym inertynitem z drugiej strony. Najbardziej precyzyjnie (szczególnie w odniesieniu do reaktywnego inertynitu) można to ocenić stosując pomiary refleksyjności wszystkich macerałów w próbce (Diessel C.F.K., Bailey J.G., 1989; Pearson D.E., Price J.T., 1985; Kruszewska K., 1990).

Inertynit w spalaniu

W procesach spalania część inertynitu ulega spaleni, część zostaje przeobrażona pod wpływem temperatury, a pozostała część przechodzi do popiołów i żużli w formie zupełnie niezmienionej. Ilość inertynitu przechodząca do popiołów i żużli jest zależna od temperatury spalania, ilości tlenu w środowisku spalania, szybkości i czasu spalania. Jest on współodpowiedzialny za obecność niespalonej materii organicznej w popiołach i żużlach.

Wspomniana niespalona materia organiczna powstała z inertynytu obecna jest w formie plastrów miodu i inertynytu. Oprócz nich w popiołach i żużlach występują takie formy morfologiczne, jak cenosfery, koronki, detrytus. Wszystkie wymienione formy różnią się porowatością, grubością ścianek, obecnością i intensywnością anizotropii.

Formami powstałymi z **inertynytu semireaktywnego** są plastry miodu. Charakteryzują się obecnością wąskich, silnie wydłużonych i równoległych do siebie por oddzielonych ściankami izotropowej, niespalonej materii organicznej (fot. 7). Inne formy tego typu mają liczne, małe i wąskie lub okrągławe pory bezładnie rozmieszczone w izotropowej niespalonej materii organicznej (fot. 8). Spotykane są również plastry miodu, w których pory ułożone są koncentrycznie. Prawdopodobnie jest to spowodowane ruchem obrotowym spalanego ziarna węgla (Misz M., 1999).

Formy morfologiczne nazwane inertynitem powstały ze spalania **inertynytu inertnego**. W grupie tej wyróżniono dwie podgrupy. Do pierwszej zaliczono inertynit zupełnie niezmieniony (fot. 9). Brak w nim jakichkolwiek oznak wpływu temperatury. Jego krawędzie zewnętrzne są ostre. Powstał on z inertynytu o najwyższej refleksyjności. Do drugiej podgrupy zaliczono inertynit wykazujący pewien wpływ temperatury. Jego krawędzie są zaokrąglone. Widocznych jest kilka małych, okrągłych por bezładnie rozmieszczonych w czasie lub też kilka pęknięć (fot. 10). Cząstki semifuzyny, które uplastyczyły się w niewielkim stopniu pod wpływem temperatury, wykazują wygięcie ścianek komórek (fot. 11). Ta podgrupa powstała z inertynytu o nieco niższej refleksyjności. Porowatość inertynytu jest mniejsza od porowatości plastrów miodu (Misz M., 1999).

Inertynit występuje również w formie małych okruchów bezładnie rozmieszczonych w ściankach innych form morfologicznych, np. koronek czy cenosfer. Jest on również przypuszczalnie częścią najmniejszych wyróżnionych form morfologicznych nazywanych detrytusem.

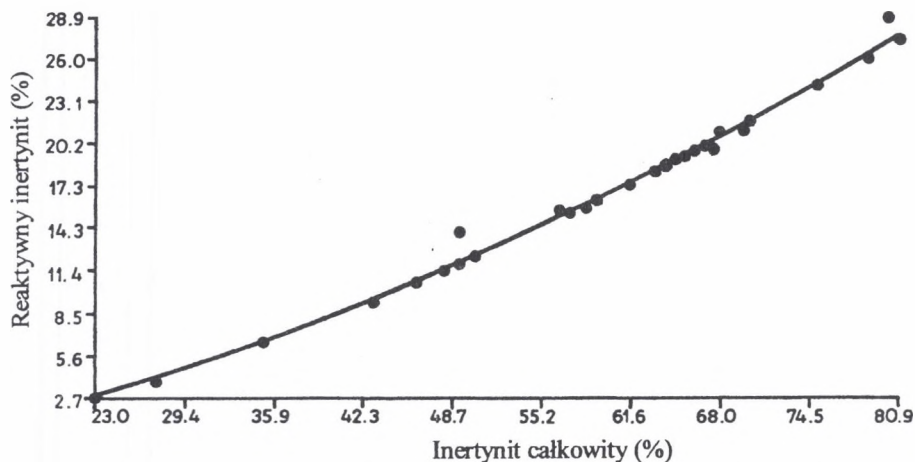
Obliczenia zawartości inertynytu inertnego, semireaktywnego i reaktywnego wykonano dla próbek węgla spalanych w kotłach parowych pyłowych typu OP - 140 zainstalowanych w Elektrociepłowni "Będzin" S.A. Zawartość inertynytu całkowitego, inertnego i semireaktywnego przeliczono na masę próbki wyjściowej. Zawartość inertynytu reaktywnego obliczono jako różnicę pomiędzy zawartością inertynytu całkowitego w węglach wsadowych a sumą zawartości inertynytu całkowitego i semireaktywnego w popiołach i żużlach.

Na podstawie przeprowadzonych obliczeń można stwierdzić, że zawartość inertynytu reaktywnego w spalanych węglach jest zazwyczaj większa od sumy zawartości inertynytu semireaktywnego i inertnego. Zaobserwowano wzrost zawartości inertynytu reaktywnego ze wzrostem zawartości inertynytu całkowitego w węglach wsadowych. Współczynnik tej korelacji dla węgla spalanych w kotle K - 7 wynosi 0,84, a dla węgla spalanych w kotle K - 6 wynosi on 0,79. Taka zależność nie została zaobserwowana dla sumy inertynytu inertnego i semireaktywnego w popiołach i żużlach. Prawdopodobnie jest to związane z warunkami spalania.

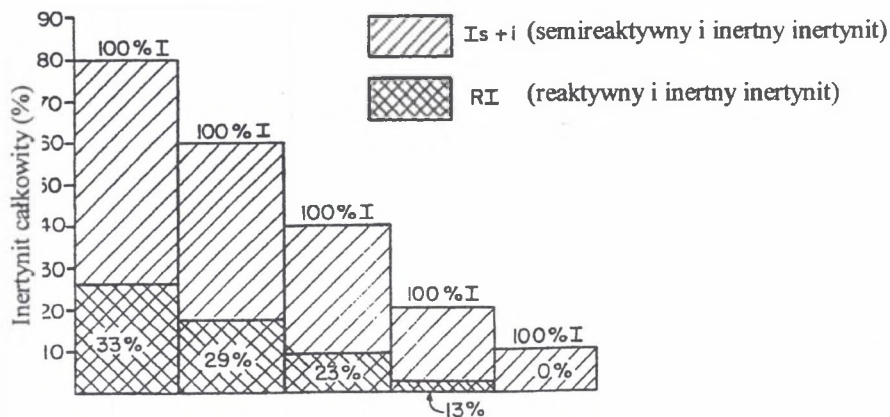
Zawartość inertynytu semireaktywnego i inertnego jest większa w żużlach aniżeli w popiołach. Jest to prawdopodobnie związane z ich większym ciężarem właściwym, który powodował opadanie tych form do żużli.

Inertynit inertny występuje w większych ilościach aniżeli inertynit semireaktywny zarówno w popiołach, jak i w żużlach. Popioły charakteryzują się większą zawartością inertynytu nie wykazującego jakichkolwiek oznak wpływu temperatury w porównaniu z inertynitem słabo zmienionym. W żużlach inertynit niezmieniony występuje w mniejszych ilościach niż inertynit wykazujący pewne oznaki wpływu temperatury.

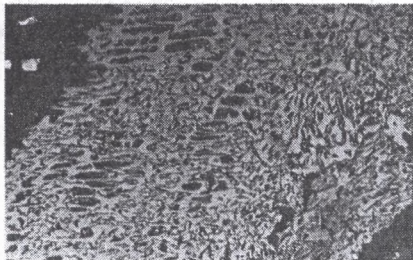
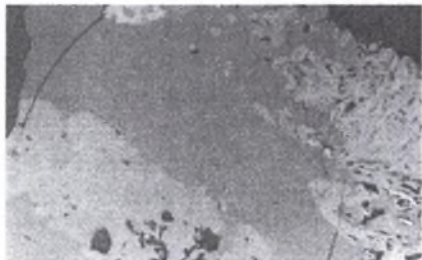
Zawartość inertynitów inertnych w popiołach i żużlach jest zawsze większa od zawartości fuzytynu w węglach wsadowych. Pozwala to na stwierdzenie obecności innych niż fuzytyn macerałów inertnych w węglach wsadowych, takich jak pirosemifuzytyn, makrytyn i sekretytyn.



Rys. 1. Korelacja między procentową zawartością całkowitego i reaktywnego inertynitów w tych samych próbkach
 Fig. 1. Correlation between total and reactive inertinite content (%) in the same samples



Rys. 2. Zawartość reaktywnego inertynitów (RI) w węglach o różnej zawartości całkowitego inertynitów
 Fig. 2. Reactive inertinite (RI) content in coals characterised by different total inertinite content

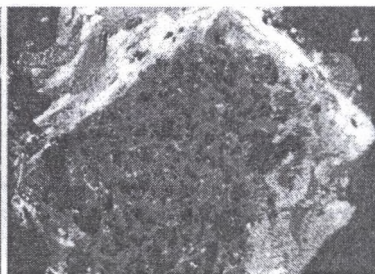
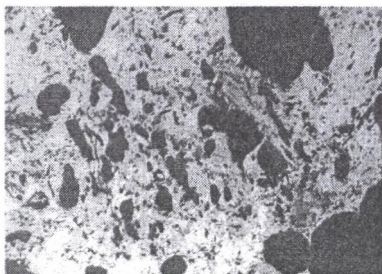


Fot. 1. Reaktywny inertynit (RI) i semireaktywny inertynit (Is), Main Karoo Basin, kop. Hlobane (RPA), powiększenie ok. 480x

Photo 1. Reactive inertinite (RI) and semireactive inertinite (Is). Main Karoo Basin, Hlobane Coal Mine (South Africa). 480X magnification

Fot. 2. Inertny inertynit (li) Main Karoo Basin, kop. Greenside (RPA), powiększenie ok. 480x

Photo 2. Inert inertinite (li). Main Karoo Basin, Greenside Coal Mine (South Africa). 480X magnification

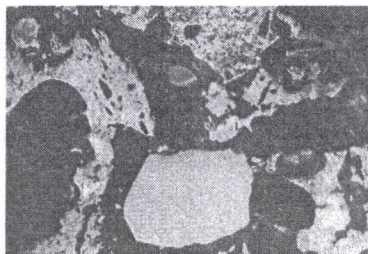
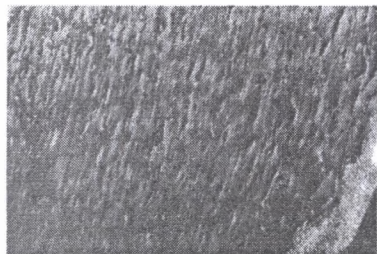


Fot. 3. Reaktywny inertynit w koksie (RI), powiększenie ok. 480x

Photo 3. Reactive inertinite (RI) in coke. 480X magnification

Fot. 4. Semireaktywny inertynit w koksie (Is), powiększenie ok. 480x

Photo 4. Semireactive inertinite (Is) in coke. 480X magnification



Fot. 5. Inertny inertynit – fuzynit w koksie (li), powiększenie ok. 480x

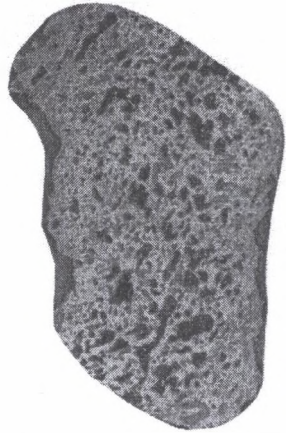
Photo 5. Inert inertinite (li) - fusinite in coke. 480X magnification

Fot. 6. Inertny inertynit – makrynit w koksie (li), powiększenie ok. 480x

Photo 6. Inert inertinite (li) - macrinite in coke. 480X magnification



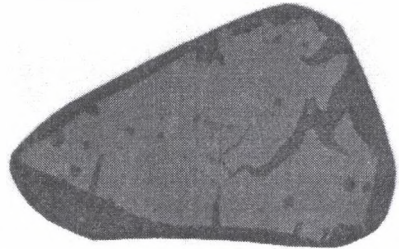
Fot. 7. Plaster miodu z fragmentami inertynitów.
Powiększenie 250X. Próbką żużla. K - 6
Photo 7. Honey comb with inertinite fragments.
250X magnification. Slag sample. Boiler
K - 6



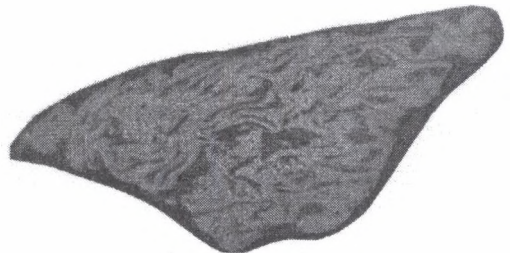
Fot. 8. Plaster miodu. Powiększenie 160X. Próbką żużla.
K-7
Photo 8. Honey comb. 160X magnification. Slag sample.
Boiler K - 7



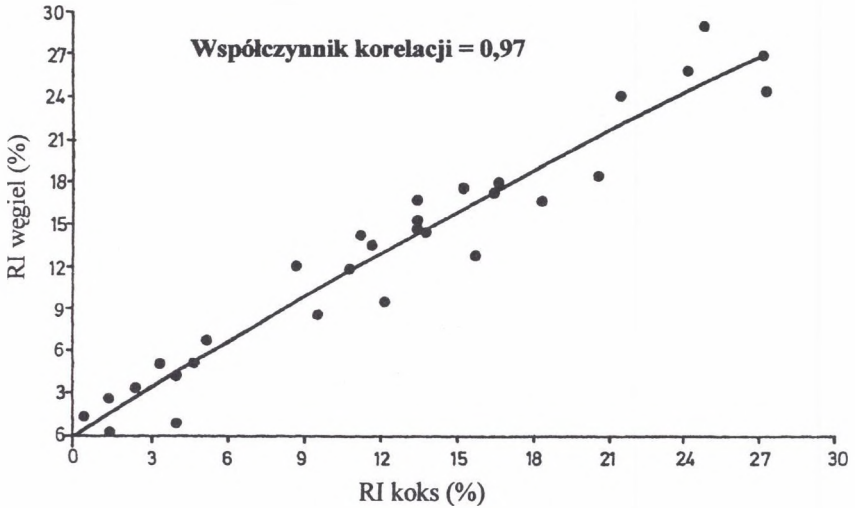
Fot. 10. Inertynit masywny z widocznymi spękaniami.
Powiększenie 250X. Próbką żużla. K - 7
Photo 10. Massive inertinite with some visible cracks.
250X magnification. Slag sample. Boiler K - 7



Fot.9. Inertynit o budowie łukowej w prawej
części przechodzący w koronkę. Powięk-
szenie 250X. Próbką żużla. K - 7
Photo.9. Inertinite with
structure turning into lacy form (right).
250X magnification. Slag sample. Boiler
K - 7



Fot. 11. Inertynit o ściankach wykazujących początki
przejścia w stan plastyczny. Powiększenie 250X.
Próbką żużla. K - 7
Photo 11. Inertinite with walls showing some initial signs
of plastic behaviour. 250X magnification. Slag sam-
ple. Boiler K - 7



Rys. 3. Korelacja między zawartością reaktywnego inertynitu (RI) oznaczonego w koksie (w przeliczeniu na masę wyjściową próbki) i reaktywnego inertynitu oznaczonego w węglu wsadowym za pomocą metody skaningu refleksyjności (Kruszewska K., 1989)

Fig. 3. The correlation between reactive inertinite (RI) content evaluated in cokes by recalculation to the initial mass of the sample and reactive inertinite evaluated in the feed coal using reflectivity scan method (Kruszewska K., 1989).

Wnioski

Z omówionych badań wynika, że większa część inertynitu występującego w węglach wsadowych uległa całkowitemu spalaniu, a część inertna w większości przypadków występowała w podrzędnych ilościach. Inertynit jako grupa macerałów nie ma większego wpływu na końcowy efekt spalania, natomiast może wpływać na jego przebieg z uwagi na podwyższoną temperaturę zapłonu. Spalanie inertynitu inertnego wymaga znacznie wyższych temperatur, większej ilości powietrza oraz dłuższego czasu spalania aniżeli innych grup macerałów. Ze wstępnego porównania zawartości inertynitu reaktywnego w kokowaniu i spalaniu można stwierdzić, że w węglach o podobnej zawartości inertynitu jego reaktywność jest znacznie wyższa w procesach spalania. Dokładne badania porównawcze na tych samych próbkach (w skali laboratoryjnej) będą kontynuowane w najbliższej przyszłości.

Literatura

1. Diessel C.F.K., Bailey J.G. (1989): The application of petrographic techniques to carbonisation and combustion research at the University of Newcastle. Miner.-Petrology, Symposium: p. 117-121, Sydney, Australia.
2. Kruszewska K.J. (1990): Reactive inertinite: definition and methods of determination. Referat zaprezentowany na konferencji Coal Structure and Reactivity, Oxford.
3. Misz M. (1999): Materia organiczna w żużlach i popiołach lotnych powstałych w procesach spalania węgla w Elektrociepłowni "Będzin" S.A. Praca doktorska wykonana pod kierunkiem K. Kruszewskiej, UŚl, Sosnowiec.
4. Pearson D.E., Price J.T. (1985): Reactivity of inertinite (coal - typing) of Western Canadian coking coal. Int. Conf. On Coal Science, Proc.

Recenzent: Prof. dr hab. inż. Wiesław Gabzdyl