



**AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA**  
*im. Stanisława Staszica*

PL ISSN 0239-6114

SKRYPTY UCZELNIANE  
**1045**

LIDIA GÓRSKA, EUGENIUSZ MOKRZYCKI  
WOJCIECH SUWAŁA

**KONTROLA PROCESÓW  
TECHNOLOGICZNYCH**

CZĘŚĆ VIII

LABORATORIUM  
Z ANALIZY TECHNICZNEJ  
WĘGLI KAMIENNYCH

Urszula Lorenz

KRAKÓW 1986

**SKRYPTY MOŻNA NABYWAĆ:**

**Kraków**

- Kiosk PP Dom Książki w Budynku AGH  
al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków tel. centr. 33-91-00  
w. 23-15
- Księgarnia Techniczna PP Dom Książki, ul. Podwale 4,  
31-118 Kraków, tel. 22-48-09
- Księgarnia PP Dom Książki, ul. Budryka 7,  
30-072 Kraków, tel. 37-38-91, w. 7

**Kielce**

- Księgarnia Akademicka PP Dom Książki  
Im. M. Kopernika, ul. Wojewódzka 2, 25-536 Kielce

**Katowice**

- Śląska Księgarnia Techniczna ul. Żwirki i Wigury 33,  
40-950 Katowice, tel. 513-988
- ORWN PAN — Ekspozytura w Katowicach,  
ul. Bankowa 14, 40-007 Katowice

**Poznań**

- ORWN PAN — Ekspozytura w Poznaniu,  
ul. Mielżyńskiego 27/29, 61-725 Poznań

**Warszawa**

- ORWN PAN, Wzorcownia — Pałac Kultury i Nauki,  
00-901 Warszawa

**Wrocław**

- ORWN PAN — Ekspozytura we Wrocławiu, Plac  
Wolności 7, 50-071 Wrocław

**AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA IM. S. STASZICA  
W KRAKOWIE**

**WYDZIAŁ GEOLOGICZNO-POSZUKIWAWCZY  
INSTYTUT SUROWCÓW ENERGETYCZNYCH**

**SKRYPTY UCZELNIANE  
Nr 1045**

**LIDIA GÓRSKA, EUGENIUSZ MOKRZYCKI, WOJCIECH SUWAŁA**

# **KONTROLA PROCESÓW TECHNOLOGICZNYCH**

**CZĘŚĆ VIII**

**LABORATORIUM Z ANALIZY  
TECHNICZNEJ WĘGLI KAMIENNYCH**

**KRAKÓW \_\_\_\_\_ 1986**

Wydano za zgodą  
Rektora Akademii Górniczo-Hutniczej  
im. Stanisława Staszica w Krakowie

Recenzenci: doc. dr hab. inż. Wiesław Blashke  
prof. dr hab. inż. Wiesław Gabzdyl

Adres Redakcji  
ul. Manifestu Lipcowego 16, 31-109 Kraków  
tel. 22-06-76

Matryce wykonano z dostarczonych oryginałów

PL ISSN 0239-6114

|   |                    |
|---|--------------------|
| Akademia Górniczo-Hutnicza<br>im. S. Staszica w Krakowie          |                    |
| Wykonano w Zakładzie Graficznym AGH<br>Kraków, ul. Kawłowy 40     |                    |
| Wydanie 1   | Nakład 400+18 egz. |
| Ark. wyd. 17 ark. druk. 16,75                                     | Zam. nr 635/85     |
| Papier druk. B1, kł. III, 80 g                                    | Cena zł 204,-      |
| Gódnano do produkcji 1985-11-04<br>Druk ukończono w kwietniu 1986 |                    |

## Spis treści

|   |    |
|---|----|
| Objaśnienia używanych skrótów .....   | 9  |
| 1. Wprowadzenie .....   | 11 |
| 2. Substancja mineralna .....   | 19 |
| 2.1. Oznaczenie zawartości substancji mineralnej .....  | 17 |
| 2.1.1. Metoda ekstrakcyjna .....  | 16 |
| 2.1.2. Metoda obliczeniowa .....  | 21 |
| 3. Oznaczenie zawartości popiołu .....  | 23 |
| 3.1. Oznaczenie popiołu metodą spalania .....   | 25 |
| 3.1.1. Aparatura i przyrządy .....  | 25 |
| 3.1.2. Wykonanie oznaczenia .....   | 27 |
| 3.1.3. Obliczanie wyników .....   | 29 |
| 3.2. Oznaczenie topliwości popiołu .....  | 30 |
| 3.2.1. Wskazówki ogólne .....   | 30 |
| 3.2.2. Metody oznaczania topliwości popiołu .....   | 32 |
| 3.3. Radioizotopowe oznaczanie zawartości popiołu za pomocą<br>miernika izotopowego ze źródłem promieniotwórczości beta ..... | 36 |
| 3.3.1. Aparatura i przyrządy .....  | 41 |
| 3.3.2. Wykonanie oznaczania .....   | 42 |
| 3.4. Ciągły pomiar zawartości popiołu miernikiem radiometrycznym .....  | 44 |
| 3.4.1. Wzorcowanie miernika .....   | 45 |
| 3.4.2. Dokładność pomiaru .....   | 48 |
| 3.4.3. Pomiar zawartości popiołu .....  | 48 |
| 3.4.4. Kontrola pracy miernika .....  | 49 |
| 4. Analiza składu chemicznego popiołu .....   | 51 |
| 4.1. Wprowadzenie .....   | 51 |
| 4.2. Przygotowanie próbki popiołu do badań .....  | 51 |
| 4.3. Przygotowanie roztworów do badań .....   | 54 |
| 4.3.1. Przygotowanie roztworu do badań ze stopu popiołu<br>z węglanami metali alkalicznych .....                              | 54 |
| 4.3.2. Przygotowanie roztworu do badań ze stopu popiołu<br>z wodorotlenkiem sodowym .....                                     | 55 |

|  |    |
|--|----|
| 4.3.3. Przygotowanie roztworu do badań przez wytrawienie popiołu kwasami fluorowodorowym i siarkowym ..... | 55 |
| 4.4. Oznaczenie strat przy prażeniu .....  | 55 |
| 4.4.1. Aparatura i przyrządy .....   | 55 |
| 4.4.2. Wykonanie oznaczenia .....  | 55 |
| 4.5. Oznaczenie zawartości krzemionki .....  | 57 |
| 4.5.1. Metoda wagowa .....   | 57 |
| 4.5.2. Metoda spektrofotometryczna .....   | 59 |
| 4.6. Oznaczenie zawartości tlenku glinowego ( $Al_2O_3$ ) .....  | 61 |
| 4.6.1. Metoda miareczkowa kompleksometryczna .....   | 61 |
| 4.6.2. Spektrofotometryczna metoda oznaczania zawartości tlenku glinowego .....                            | 63 |
| 4.7. Oznaczenie zawartości tlenku żelazowego .....   | 65 |
| 4.7.1. Metoda miareczkowa kompleksometryczna .....   | 65 |
| 4.7.2. Metoda spektrofotometryczna .....   | 67 |
| 4.8. Oznaczenie zawartości tlenku wapniowego ( $CaO$ ) .....   | 72 |
| 4.8.1. I odmiana metody oznaczania zawartości tlenku wapniowego .....                                      | 72 |
| 4.8.2. II odmiana metody oznaczania tlenku wapniowego ...  | 73 |
| 4.9. Oznaczenie zawartości tlenku magnezowego ( $MgO$ ) .....  | 74 |
| 4.9.1. I odmiana metody oznaczania zawartości tlenku magnezowego .....                                     | 74 |
| 4.9.2. II odmiana metody oznaczania tlenku magnezowego ..  | 75 |
| 4.10. Oznaczenie zawartości dwutlenku tytanu ( $TiO_2$ ) w popiele   | 78 |
| 4.10.1. Kalorymetryczna metoda oznaczania zawartości dwutlenku tytanu w popiele .....                      | 78 |
| 4.10.2. Spektrofotometryczne metody oznaczania zawartości dwutlenku tytanu w popiele .....                 | 79 |
| 4.11. Oznaczenie zawartości tlenku manganowo-manganowego ( $Mn_3O_4$ ) .....                               | 83 |
| 4.11.1. I odmiana spektrofotometrycznej metody oznaczania zawartości tlenku manganowo-manganowego ....     | 83 |
| 4.11.2. II odmiana metody .....  | 85 |
| 4.12. Oznaczenie zawartości tlenku sodowego ( $Na_2O$ ) i tlenku potasowego ( $K_2O$ ) w popiele .....     | 86 |
| 4.12.1. Aparatura i przyrządy .....  | 86 |
| 4.12.2. Odczynniki i roztwory .....  | 87 |
| 4.12.3. Przygotowanie roztworu do badań i roztworów wzorcowych .....                                       | 87 |
| 4.12.4. Sporządzanie krzywych wzorcowych .....   | 87 |
| 4.12.5. Wykonanie oznaczania .....   | 88 |
| 4.12.6. Obliczenie wyników oznaczania .....  | 88 |
| 4.13. Oznaczenie zawartości trójtlenku siarki ( $SO_3$ ) w popiele   | 89 |
| 4.13.1. Oznaczenie zawartości trójtlenku siarki w popiele metodą prażenia w wysokiej temperaturze .....    | 89 |

|   |     |
|---|-----|
| 4.13.2. Oznaczenie zawartości trójtlenku siarki metodą wagową .....   | 90  |
| 4.14. Oznaczenie zawartości pięcioletku fosforu ( $P_2O_5$ ) w popiele .....  | 93  |
| 4.14.1. Metoda miareczkowa alkalimetryczna .....  | 93  |
| 4.14.2. Spektrofotometryczna metoda oznaczania zawartości pięcioletku fosforu .....   | 96  |
| 5. Oznaczenie zawartości siarki .....   | 101 |
| 5.1. Występowanie siarki w węglu .....  | 101 |
| 5.2. Oznaczenie siarki całkowitej metodą Eschki .....   | 104 |
| 5.2.1. Aparatura i przyrządy .....  | 104 |
| 5.2.2. Odczynniki i roztwory .....  | 105 |
| 5.2.3. Wykonanie oznaczania .....   | 105 |
| 5.2.4. Obliczanie wyników .....   | 106 |
| 5.3. Oznaczenie zawartości siarki całkowitej metodą spalania w wysokiej temperaturze z miareczkowaniem alkalimetrycznym ..... | 107 |
| 5.3.1. Aparatura i przyrządy .....  | 107 |
| 5.3.2. Odczynniki i roztwory .....  | 108 |
| 5.3.3. Wykonanie oznaczania .....   | 109 |
| 5.3.4. Obliczanie wyników oznaczania .....  | 111 |
| 5.4. Oznaczenie zawartości siarki całkowitej metodą spalania w wysokiej temperaturze z miareczkowaniem jodometrycznym         | 112 |
| 5.4.1. Aparatura i przyrządy .....  | 112 |
| 5.4.2. Odczynniki i roztwory .....  | 112 |
| 5.4.3. Wykonanie oznaczania .....   | 112 |
| 5.5. Oznaczenie zawartości siarki całkowitej w węglu kamiennym metodą fluorescencji rentgenowskiej .....                      | 114 |
| 5.5.1. Podstawy fizycznej analizy fluorescencyjnej .....  | 114 |
| 5.5.2. Aparatura i przyrządy .....  | 117 |
| 5.5.3. Odczynniki i wzorce .....  | 117 |
| 5.5.4. Wykreślenie krzywych wzorcowania .....   | 118 |
| 5.5.5. Wykonanie oznaczania .....   | 118 |
| 5.6. Oznaczenie zawartości siarki popiołowej metodą wagową ...  | 119 |
| 5.6.1. Odczynniki i roztwory .....  | 119 |
| 5.6.2. Wykonanie oznaczania .....   | 120 |
| 5.6.3. Obliczanie wyników .....   | 121 |
| 5.7. Oznaczenie zawartości siarki popiołowej metodą spalania w wysokiej temperaturze .....                                    | 122 |
| 5.7.1. Aparatura i przyrządy .....  | 122 |
| 5.7.2. Odczynniki i roztwory .....  | 122 |
| 5.7.3. Wykonanie oznaczania .....   | 123 |
| 5.7.4. Obliczanie wyników oznaczania .....  | 123 |

|   |     |
|---|-----|
| 5.8. Oznaczenie zawartości siarki palnej .....  | 124 |
| 5.9. Oznaczenie zawartości siarki siarczanowej .....  | 125 |
| 5.9.1. Aparatura i przyrządy .....  | 125 |
| 5.9.2. Odczynniki i roztwory .....  | 125 |
| 5.9.3. Wykonanie oznaczenia .....   | 125 |
| 5.9.4. Obliczenia wyników .....   | 126 |
| 5.10. Oznaczenie zawartości siarki pirytovej .....  | 127 |
| 5.10.1. Metoda wagowa .....   | 127 |
| 5.10.2. Metoda siarczkowa oksydometryczna .....   | 130 |
| 5.10.3. Metoda siarczkowa kompleksometryczna .....  | 131 |
| 5.11. Pomiar zawartości siarki pirytovej w węglu kamiennym za pomocą analizatora Mössbauera ..... | 133 |
| 5.11.1. Wzorcowanie miernika .....  | 135 |
| 5.11.2. Wykonanie pomiaru .....   | 136 |
| 5.11.3. Kontrola pracy analizatora .....  | 137 |
| 5.12. Oznaczenie zawartości siarki organicznej .....  | 137 |
| 5.13. Oznaczenie zawartości siarki elementarnej w węglu kamiennym .....                           | 137 |
| 5.13.1. Aparatura i materiały .....   | 138 |
| 5.13.2. Odczynniki i roztwory .....   | 138 |
| 5.13.3. Wykonanie oznaczenia .....  | 138 |
| 5.13.4. Obliczenia wyników oznaczenia .....   | 139 |
| 5.14. Radiometryczne oznaczenie zawartości siarki całkowitej w węglu .....                        | 140 |
| 5.14.1. Zasada działania siarkowierza radiometrycznego MSC .....                                  | 141 |
| 6. Oznaczenie zawartości wilgoci .....  | 146 |
| 6.1. Rodzaje wilgoci w węglu kamiennym i metody ich oznaczenia .....                              | 147 |
| 6.2. Oznaczenie zawartości wilgoci przemijającej .....  | 148 |
| 6.2.1. Przyrządy .....  | 149 |
| 6.2.2. Wykonanie oznaczenia .....   | 149 |
| 6.2.3. Obliczenia wyniku oznaczenia .....   | 150 |
| 6.3. Oznaczenie zawartości wilgoci w węglu powietrznosuchym ..                                    | 150 |
| 6.3.1. Oznaczenie wilgoci w węglu powietrznosuchym metodą suszarkową .....                        | 150 |
| 6.3.2. Oznaczenie zawartości wilgoci w węglu powietrznosuchym metodą destylacyjną .....           | 152 |
| 6.4. Oznaczenie zawartości wilgoci całkowitej .....   | 154 |
| 6.4.1. Oznaczenie dwustopniowe zawartości wilgoci całkowitej w węglu .....                        | 154 |
| 6.4.2. Oznaczenie jednostopniowe zawartości wilgoci całkowitej w węglu metodą suszarkową .....    | 154 |
| 6.4.3. Oznaczenie jednostopniowe zawartości wilgoci całkowitej metodą destylacyjną .....          | 156 |

|  |     |
|--|-----|
| 5.5. Oznaczenie zawartości wilgoci w próbce analitycznej węgla .....                             | 156 |
| 5.5.1. Przyrządy, materiały i odczynniki .....   | 156 |
| 5.5.2. Wykonanie oznaczenia .....  | 157 |
| 5.5.3. Obliczenia wyniku oznaczenia .....  | 157 |
| 5.6. Ciągły pomiar zawartości wilgoci mikrofalowym miernikiem wilgoci węgla .....                | 157 |
| 7. Oznaczenie ciepła spalania i wartości opałowej .....  | 163 |
| 7.1. Oznaczenie ciepła spalania .....  | 164 |
| 7.1.1. Aparatura, przyrządy i materiały .....  | 164 |
| 7.1.2. Odczynniki i roztwory .....   | 165 |
| 7.1.3. Przygotowanie próbek i przyrządów do badań .....  | 165 |
| 7.1.4. Wykonanie pomiaru .....   | 166 |
| 7.1.5. Oznaczenie pojemności cieplnej kalorymetru .....  | 167 |
| 7.1.6. Obliczenia ciepła spalania paliwa .....   | 169 |
| 7.2. Obliczenia wartości opałowej .....  | 171 |
| 8. Właściwości koksownicze .....   | 173 |
| 8.1. Oznaczenie zawartości części lotnych .....  | 173 |
| 8.1.1. Aparatura i przyrządy .....   | 175 |
| 8.1.2. Przygotowanie próbek .....  | 175 |
| 8.1.3. Wykonanie oznaczenia .....  | 176 |
| 8.1.4. Obliczenia wyników .....  | 178 |
| 8.2. Oznaczenie wskaźnika wolnego wydymania .....  | 179 |
| 8.2.1. Aparatura i przyrządy .....   | 180 |
| 8.2.2. Przygotowanie przyrządów .....  | 183 |
| 8.2.3. Wykonanie oznaczenia .....  | 185 |
| 8.2.4. Wyniki oznaczeń .....   | 185 |
| 8.3. Oznaczenie zdolności spiekania metodą Rogi .....  | 186 |
| 8.3.1. Aparatura i przyrządy .....   | 186 |
| 8.3.2. Wykonanie oznaczenia .....  | 188 |
| 8.3.3. Obliczenia wyników .....  | 192 |
| 8.4. Oznaczenie spiekalności metodą Gray-Kinga .....   | 195 |
| 8.4.1. Aparatura i przyrządy .....   | 195 |
| 8.4.2. Materiały .....   | 195 |
| 8.4.3. Przygotowanie próbek i aparatury do badań .....   | 198 |
| 8.4.4. Wykonanie oznaczenia .....  | 199 |
| 8.5. Oznaczenie ciśnienia rozprężania .....  | 202 |
| 8.5.1. Aparatura i przyrządy .....   | 202 |
| 8.5.2. Przygotowanie aparatury .....   | 207 |
| 8.5.3. Wykonanie oznaczenia .....  | 208 |
| 8.5.4. Oznaczenie ciśnienia rozprężania powyżej 0,4 do 1,4 kg/cm <sup>2</sup> (39±137 kPa) ..... | 209 |

|  |     |
|--|-----|
| 8.5.5. Oznaczenie ciśnienia rozprężania powyżej 1,4 do 2,4 kg/cm <sup>2</sup> (137+235 kPa) .....          | 209 |
| 8.5.6. Oznaczenie ciśnienia rozprężania powyżej 2,4 kg/cm <sup>2</sup> (235 kPa) .....                     | 210 |
| 8.5.7. Obliczanie wyników oznaczeń .....   | 210 |
| 8.6. Własności plastyczne (dylatometrii) .....   | 211 |
| 8.6.1. Oznaczanie własności dylatometrycznych .....  | 212 |
| 8.6.2. Aparatura i przyrządy .....   | 213 |
| 8.6.3. Przygotowanie aparatury .....   | 218 |
| 8.6.4. Wykonanie oznaczenia .....  | 222 |
| 8.6.5. Obliczanie wyników .....  | 223 |
| 8.7. Oznaczanie wskaźników stanu plastycznego według metody Gieselera-Hoehnego .....                       | 224 |
| 8.7.1. Wiadomości ogólne .....   | 224 |
| 8.7.2. Aparatura i przyrządy .....   | 225 |
| 8.7.3. Odczynniki .....  | 228 |
| 8.7.4. Przygotowanie próbki i przyrządów do oznaczania ..  | 228 |
| 8.7.5. Wykonanie oznaczenia .....  | 230 |
| Załącznik I. Wykaz częściej stosowanych odczynników .....  | 233 |
| Załącznik II. Polska klasyfikacja węgla kamiennego według typów  | 249 |
| Załącznik III. Międzynarodowa klasyfikacja węgla kamiennego ....   | 251 |
| Załącznik IV. Symbole charakterystycznych parametrów węgla kamiennego i współczynniki przeliczeniowe ..... | 257 |
| Literatura .....   | 261 |
| Wykaz norm cytowanych .....  | 265 |

## Objaśnienie używanych skrótów

- cz.d.a. - czysty do analizy,
- M - oznacza molowość roztworów, np. roztwór 0,01M chlorku cynkowego (ZnCl<sub>2</sub>),
- N - oznacza normalność roztworów, np. 5N HCl oznacza pięciorazowy roztwór kwasu solnego,
- Z. - podawane w wykazie stosowanych odczynników chemicznych oznacza, że sposób przygotowania danego odczynnika jest umieszczony w załączniku; np. w oznaczeniu Z.5.14 pierwsza cyfra wskazuje numer rozdziału, druga - pozycję, pod którą umieszczono opis,
- (1,18) - liczba podana w nawiasie po symbolu chemicznym niektórych związków (np. HCl(1,18)) oznacza ich gęstość w g/cm<sup>3</sup>.

## 1. WPROWADZENIE

Węgiel kamienny jest podstawowym surowcem energetycznym Polski. Jego wydobycie utrzymać się będzie na poziomie 195 - 200 mln ton rocznie. Również w śmięcie, po kryzysach w dostawach i cenach oraz kryzysach politycznych związanych z ropą naftową, pozycja węgla kamiennego ponownie umocnia się. Nastąpiła jednak zmiana poglądów odbiorców na jakość węgla kamiennego. Obok takich parametrów, jak: wartość opałowa, zawartość popiołu czy własności koksownicze, coraz większą wagę przywiązuje się do zawartości siarki, fosforu, pierwiastków ciężkich, a także do własności popiołu.

Dostawy na rynek paliw węglowych coraz częściej zależą od utrzymania jego parametrów jakościowych w odpowiednich przedziałach dopuszczalnych normami czy uzgodnieniami użytkowników. Szczególnie czuły jest tu rynek międzynarodowy. Tylko te kraje, które sprostały coraz ostrzejszym wymaganiom odbiorców, utrzymują się na pozycji liczących się eksporterów. Polska już obecnie mogłaby eksportować większą ilość węgla, gdyby produkty finalne kopalń posiadały jakość żądaną przez odbiorców.

Również odbiorcy krajowi stawiają coraz częściej żądania wysokiej jakości dostarczanego im węgla. Wynika to ze względów ekonomicznych (koszty użytkowania rosną wraz z pogarszaniem się jakości węgla), a także ze względów ekologicznych (zanieczyszczenie atmosfery, gleb i wód). Już obecnie władze wojewódzkie uzależniają wydawanie lokalizacji na zakłady użytkowania węgla (elektrownie, kotłownie) od gwarancji dostaw wysokojakościowych partii węgla.

Każda z technologii wykorzystania węgla (koksowanie, zgazowanie, umodornienie, a także spalanie w różnych urządzeniach) wymaga dostarczenia paliwa o określonych parametrach jakościowych. Rachunek kosztów ciągnionych od pozyskania do przetwarzania węgla pokazuje przedział parametrów jakościowych, w którym koszt otrzymania produktu finalnego jest najniższy.

Uwagi powyższe ukazują, jak ważnym problemem jest kontrola jakości produktów handlowych, a także jakości węgla surowego (węgle z różnych pokładów posiadają różne własności) i produktów poszczególnych operacji technologicznych. Kontrola ta wymaga prowadzenia badań laboratoryjnych, tzw. analizy technicznej węgla.

Niniejszy skrypt podaje metody stosowane podczas analizy technicznej węgla. Podano krótkie wprowadzenie do poszczególnych oznaczeń oraz sposoby ich przeprowadzenia. Sposoby prowadzenia oznaczeń prezentowane w skrypcie oparte są o obowiązujące normy.

Skrypt przeznaczony jest dla studentów Wydziału Górniczego - specjalność przeróbka kopalni stałych, Wydziału Geologiczno-Poszukiwawczego - specjalność geologia węgla kamiennego i Wydziału Energochemii Węgla i Fizykochemii Sorbentów - specjalność koksownictwo.

Niniejszy skrypt podaje metody oznaczania substancji mineralnej, popiołu, siarki, wilgoci, wartości opałowej i własności koksowniczych. Skrypt ten opracowany został - jak już wspomniano - przede wszystkim na bazie polskich norm, które w sposób szczególny ujmują oznaczanie powyższych czynników.

Substancję mineralną zawartą w węglu oraz jej zachowanie się pod wpływem temperatury i jej oznaczenie podano w rozdziale 2. Zawartość popiołu oznaczaną metodą spalania i metodą radioizotopową oraz oznaczenie topliwości popiołu podano w rozdziale 3, natomiast całkowitą analizę popiołu zawiera rozdział 4. Rozdział 5 podaje metody oznaczania zawartości siarki: całkowitej, popiołowej, palnej, siarczanej, pirytowej i organicznej.

Oznaczenia zawartości wilgoci przemijającej, wilgoci w węglu powietrznosuchym, wilgoci całkowitej i wilgoci w próbce analitycznej węgla przedstawiono w rozdziale 6. Rozdział 7 podaje metody oznaczania ciepła spalania oraz obliczenia wartości opałowej. W rozdziale 8 omówiono badanie własności koksowniczych węgla.

Skrypt zawiera załącznik, w którym podano sposób przygotowania częściowej wykorzystywanych odczynników oraz inne dodatkowe informacje, jak klasyfikacje węgla, symbole charakterystycznych parametrów węgla.

## 2. SUBSTANCJA MINERALNA

Substancja mineralna (M) w węglu występuje w postaci formy zewnętrznej jak i wewnętrznej. Domieszki mineralne, które występują jako oddzielne ziarna nierównomiernie rozmieszczone w masie organicznej w formie wtrąceń, jak również w formie wydzielonych konkrekcji, a także wypełniające pęknięcia w złożach węglowych, powstałych wskutek działań ruchów tektonicznych, tworzą substancję mineralną zewnętrzną. Substancja ta została naniesiona do pokładów węglowych w czasie ich tworzenia się, jak również po zakończonym procesie uwęglania. Może być ona usunięta w trakcie procesu wzbogacania w zakładach przerobczych węgla.

Substancja wewnętrzna tworzy homogeniczną mieszaninę z substancją organiczną i nie może być usunięta za pomocą działań fizycznych. Pochodzi ona z nieorganicznych składników substancji roślinnych, a więc metalicznych soli kwasów organicznych, jak również ze związków będących istotnymi komponentami przyrody żywej (chlorofil, protoplazma itp.).

Występujące w węglu minerały, które powstały w fazie syngenetycznej i epigenetycznej, można ująć w następujące grupy [18]:

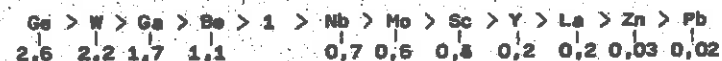
1. Krzemiany:
  - kwarc  $\text{SiO}_2$
  - chalcodon  $\text{SiO}_2$
  - opal  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
2. Glinokrzemiany sodu i potasu (skalenia):
  - ortoklaz  $\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$
  - albit  $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$
3. Glinokrzemiany uwodnione (minerały ilaste):
  - kaolinit  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2[\text{OH}] \cdot 2\text{SiO}_2$
  - montmorillonit  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2[\text{OH}] \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
  - illit  $\text{K}_2(\text{Al}_2\text{Fe}^{3+}\text{Mg}_5) \cdot 2[\text{OH}] \cdot 2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})$
  - alofan  $x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$
4. Węglany:
  - kalcyt  $\text{CaCO}_3$
  - dolomit  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$
  - ankaryt  $(\text{CaMg}, \text{Fe}, \text{Mn})(\text{CO}_3)_2$
  - syderyt  $\text{FeCO}_3$



- malachit  $ZnCO_3$
  - cerusyt  $PbCO_3$
  - 5. Siarczki:
    - melnikowit  $FeS_2$
    - piryt  $FeS_2$  (układ krystalograficzny - regularny),
    - markasyt  $FeS_2$  (układ krystalograficzny - rombowy),
    - sfaleryt  $ZnS$
    - galena  $PbS$
    - chalkozyn  $Cu_2S$
    - chalkopiryt  $CuFeS_2$
  - 6. Siarczany:
    - gips  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$
    - epsomit  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$
    - malanteryt  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$
    - jarosyt  $K_2SO_4 \cdot 3Fe_2O_6 \cdot 6H_2O$
    - celestyn  $SrSO_4$
    - anhydryt  $CaSO_4$
    - baryt  $BaSO_4$
  - 7. Wodziany i wodorotlenki:
    - limonit  $2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$
    - getyt  $Fe_2O_3 \cdot H_2O$
    - lepidokrokit  $FeO(OH)$
    - hydrargilit  $Al(OH)_3$
    - diaspor  $Al_2O_3 \cdot H_2O$
    - hematyt  $Fe_2O_3$
  - 8. Chlorki:
    - halit  $NaCl$
    - sylwin  $KCl$
  - 9. Fosforany:
    - apatyt  $Ca_5[(F,Cl,OH)(PO_4)_3]$
    - fosforyt (podolit)  $3Ca_3(PO_4)_2$
  - 10. Huminiiany i siarczany sodu, potasu, wapnia, magnezu i żelaza.
  - 11. Siarka elementarna S.
- Wymienione powyżej związki stanowią przeważnie część substancji mineralnych wszystkich węgli i są źródłem popiołu. Oprócz wymienionych związków w węglu, w śladowych ilościach występują jeszcze różnorodne pierwiastki. Wymienić tutaj należy: ind In, kadm Cd, tal Tl, beryl Be, lit Li, rubid Rb, cez Cs, skand Sc, tytan Ti, chrom Cr, kobalt Co, itr Y, nikiel Ni, gal Ga, german Ge, lantan La, cyrkon Zr, molibden Mo, cyna Sn, wolfram W, ołów Pb, lutet Lu, niob Nb, miedź Cu, srebro Ag, tantal Ta, uran U, cynk Zn, bor B.

Na uwagę zasługuje fakt, że klark (procentowa zawartość w stosunku do zawartości w skorupie ziemskiej) tych pierwiastków w substancji mineralnej jest wyższy.

Związek pierwiastków śladowych z substancją organiczną lub mineralną można ocenić według wskaźnika  $F = \frac{M_{org}}{M_{min}}$ , pokazującego stosunek zawartości pierwiastków śladowych w lekkich (gęstość  $< 1,4 \text{ G/cm}^3$  - substancja organiczna:  $M_{org}$ ) i ciężkich (gęstość  $- 1,6 \text{ G/cm}^3$  - substancja mineralna:  $M_{min}$ ) frakcjach węgla [17], [15]. Według tego wskaźnika zestawiono szereg powinowactwa pierwiastków śladowych w stosunku do węgla. Dla większości węgla w ZSRR pierwiastki w tym szeregu rozmieszczone są w następującej kolejności:



Pierwiastki o wartości  $F > 1$  znajdują się w głównej, organicznej części węgla,  $F < 1$  - w mineralnej. Położenie pierwiastków w szeregu powinowactwa może się odpowiednio zmieniać, w zależności od konkretnych facjalnych i geochemicznych warunków powstawania węgla i stadiów jego metamorfizmu. Z podwyższeniem metamorfizmu dla większości pierwiastków śladowych wartość  $F$  zmniejsza się i położenie ich w szeregu przesunęło się w stronę części mineralnej.

Położenie pierwiastka w szeregu powinowactwa daje orientację o możliwości jego technologicznego wykorzystania. Na przykład dla pierwszych członów szeregu podwyższenie koncentracji pierwiastka może być otrzymane w wyniku procesów wzbogacania, a dla pierwiastków zamykających szereg powinowactwa w wyniku zastosowania wýtopy konwertorowego bądź wzbogacania w środowisku płynnym o wysokiej gęstości.

W tabeli 2.1 przedstawiono w procentach maksymalne wartości koncentracji niektórych pierwiastków śladowych w węglu.

T a b e l e 2.  
Skrajne wartości koncentracji wybranych pierwiastków śladowych w węglu w niektórych krajach, %

| Kraj        | Pierwiastki śladowe |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|-------------|---------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|             | Ge                  | Mo   | Pb   | Zn   | Cu   | Be   | B    | Sn   | V    | Co   | Ni   |
| ZSRR        | 0,50                | 0,10 | 0,10 | 0,10 | 0,10 | 0,02 | 0,10 | 0,01 | 0,20 | 0,10 | 0,02 |
| USA         | 0,02                | 0,30 | 0,10 | 0,15 | 0,01 | 0,10 | 0,20 | 0,10 | 0,10 | 0,10 | 0,10 |
| W. Brytania | 0,18                | 0,20 | 0,10 | 0,05 | 0,01 | 0,10 | 0,03 | -    | -    | 0,03 | -    |
| RFN         | -                   | 0,01 | 0,80 | 0,30 | 0,04 | -    | -    | -    | 0,06 | 0,03 | 0,20 |

Nie można bezpośrednio oznaczyć zawartości substancji mineralnej jako całości, gdyż wprowadzenie metod chemicznych spowodowałoby powstanie z niej nowych związków, a zastosowanie metod fizycznych do rozdzielania - jak już wspomniano - jest mało skuteczne.

W literaturze technicznej podaje się [17,31] wiele wzorów, za pomocą których można określić zawartość substancji mineralnej. Trzeba jednak zaznaczyć, że wzory te mają ograniczony zasięg, gdyż są adekwatne tylko dla ściśle określonych zagłębi, natomiast zastosowane dla innych wykazują znaczne odchyłki.

Poniżej podano szereg wzorów na obliczenie zawartości substancji mineralnej w węglu:

1. W.S. Krym

$$M = 1,10 A^a + 0,55 S + 0,87 (CO_2) - 0,1 (Fe_2O_3) - 2,75 S^a + 2,325 S^b \quad (2.1)$$

2. S.W. Parr

$$M = 1,08 (A + CO_2 + Cl) + 0,55 S \quad (2.2)$$

3. J.G. King

$$M^a = 1,09 A^a + 0,5 S_{pir}^a + 0,8 (CO_2)^a - 1,1 (SO_3)_{pop} + (SO_3)_{w\text{ęgl}} + 0,5 Cl^a \quad (2.3)$$

4. S.J. Panczenko

$$M^a = A^a + 0,625 S_{pir}^a + (CO_2)^a \quad (2.4)$$

5. A.A. Agroskin

$$M = A + S \quad (2.5)$$

$$M = 1,13 A + 0,93 S - 0,20 \quad (2.6)$$

$$M = 1,10 A + 0,53 S - 0,74 (CO_2) \quad (2.7)$$

6. Czeskoślowska Norma CSN - 441364

$$M^a = 1,1 A^a + 0,5 S_{pir}^a + 0,87 (CO_2)^a + 2,75 (S^a - S_{SO_4}^a) - 0,11 FeO^a \quad (2.8)$$

7. Polska Norma PN 59C - 0,4325

$$M^a = 1,13 A^a + 0,5 S_p^a + 0,8 (CO_2)^a - 2,8 (S_A^a - S_{SO_4}^a) - 0,5 Cl^a \quad (2.9)$$

8. F.W. Tidswell, R.W. Wheeler

$$M = 1,1 A + 0,5 S_{pir}^a \quad (2.10)$$

$$M = 1,1 A + 0,5 (S_c - 1) \quad (2.11)$$

9. R.A. Mott, C.E. Spooner

$$M = 1,09 A + 0,5 S_{pir} \quad (2.12)$$

T a b e l a 2.2

Przykładowe obliczenie substancji mineralnej za pomocą różnych wzorów [31]

| Lp. | Popiół | Substancja mineralna według wzoru (%) |       |       |                   |                   |               |
|-----|--------|---------------------------------------|-------|-------|-------------------|-------------------|---------------|
|     |        | King                                  | Krym  | Parr  | Tidswell, Wheeler | Tidswell, Wheeler | Mott, Spooner |
| 1   | 9,22   | 12,26                                 | 12,09 | 12,63 | 12,45             | 12,07             | 12,36         |
| 2   | 10,56  | 13,40                                 | 13,40 | 13,80 | 13,69             | 13,30             | 13,58         |
| 3   | 3,75   | 4,85                                  | 4,45  | 4,59  | 4,24              | 4,12              | 4,20          |
| 4   | 21,30  | 23,36                                 | 22,79 | 24,43 | 24,45             | 24,23             | 24,24         |
| 5   | 6,16   | 7,05                                  | 6,79  | 7,24  | 6,97              | 6,81              | 6,80          |
| 6   | 31,10  | 34,44                                 | 31,89 | 34,17 | 34,49             | 34,24             | 34,17         |

W tabeli 2.2, w celu porównania, przedstawiono obliczone wyniki zawartości substancji mineralnej w węglu za pomocą niektórych z podanych powyżej wzorów.

2.1. OZNACZANIE ZAWARTOŚCI SUBSTANCJI MINERALNEJ

Oznaczanie zawartości substancji mineralnej w węglu przeprowadza się według PN-79/G-04533. Norma przewiduje dwie metody: ekstrakcyjną i obliczeniową.

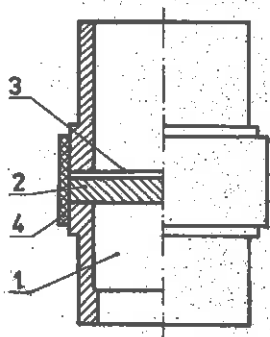
### 2.1.1. Metoda ekstrakcyjna

Zasada tej metody polega na ilościowym uunieniu rozpuszczalnej części substancji mineralnej z węgla kamiennego oraz jej oznaczeniu, które przeprowadza się za pomocą kwasu solnego i fluorowodorowego.

W próbkę analitycznej węgla oznacza się zawartość wilgoci ( $W^A$ ), popiołu ( $A^B$ ) oraz  $CO_2$  w węglanach  $[(CO_2)_M^A]$ . W węglu wyekstrahowanym oznacza się popiół i chlor. W popiole natomiast oznacza się zawartość żelaza. Mając te dane, oblicza się zawartość substancji mineralnej przy uwzględnieniu poprawki na zasorbowany kwas solny HCl.

#### 2.1.1.1. Aparatura i przyrządy

- Lejek do sączenia, który jest przedstawiony na rys. 2.1.



Rys. 2.1. Schemat lejka do sączenia:  
1 - cylinder z materiału kwasoodpornego, 2 - płytka ze spieczonego glinu, 3 - sączek, 4 - pierścień gumowy

- Zlewka o pojemności 200 cm<sup>3</sup> z pokrywką.
- Pręcik do mieszania.
- Termometr z działką elementarną co 1°C.
- Osłona termometru, która z jednego końca jest zamknięta.
- Łaźnia wodna.
- Suszarka elektryczna próżniowa.
- Ślók z dopasowanym korkiem lub naczynko wagowe.

Przyrządy wykonane są z materiału odpornego na działanie kwasów, a zwłaszcza na działanie fluorowodoru. Może to być polichlorek winylu bądź polistylen.

#### 2.1.1.2. Odczynniki

- Kwas solny (HCl) cz.d.a.
- Kwas fluorowodorowy (HF) cz.d.a.

### 2.1.1.3. Wykonanie oznaczenia

Do oznaczenia substancji mineralnej pobiera się z próbki analitycznej 6-gramową odważkę węgla. Odważkę tę, po wypożeniu do zlewki, zalewa się 5N roztworem kwasu solnego (HCl) w ilości 40 cm<sup>3</sup>. W zlewce umieszcza się pręcik i termometr w osłonie. Po przykryciu zlewki, umieszcza się ją w łaźni wodnej o temperaturze 328 ± 333°K (55 ± 60°C). Ekstrakcję przeprowadza się przez 45 minut, mieszając zawartość zlewki co 5 minut. Po ekstrakcji zlewkę odstawia się z łaźni na 10 minut w celu opadnięcia węgla na dno zlewki. Ciecz ze zlewki przesącza się przez lejek do sączenia przy użyciu pompki wodnej w taki sposób, aby osad węgla pozostał na dnie. Węgiel, który przez przypadek dostał się na sączek, należy przemyć wodą destylowaną w ilości 5 cm<sup>3</sup> i przenieść do zlewki. W przypadku gdy badany węgiel zawiera poniżej 0,5%  $CO_2$   $[(CO_2)_M^A]$ , w węglanach ekstrakcji kwasem solnym nie przeprowadza się. Takie same czynności jak z kwasem solnym (HCl) przeprowadza się z 40 cm<sup>3</sup> kwasu fluorowodorowego (HF). Dalej, do zlewki z węglem dodaje się 50 cm<sup>3</sup> HCl (1,18) i ogrzewa na łaźni wodnej tak, jak omówiono powyżej. Ciecz przesącza się przez lejek przy użyciu pompki wodnej. Węgiel pozostały w zlewce przemywa się 3 razy wodą, którą dekantuje się przez sączek. Węgiel przenosi się ze zlewki do lejka, przemywając go małymi porcjami gorącej wody destylowanej w ilości 25 cm<sup>3</sup>. Po 10 minutach przesączenia lejek rozkłada się. Otrzymany kręzek węglowy (po przełamaniu) suszy się razem z sączkiem i płytkę ze spieczonego glinu w elektrycznej suszarkie próżniowej, w temperaturze 323 ± 2°K/min (50 ± 2°C/min), przy ciśnieniu 3,5 kPa w ciągu 1,5 godz. Po tym czasie sączek i płytkę z węglem wyjmuje się z suszarki i pozostawia przez 1 godz. na wolnym powietrzu, a następnie waży z dokładnością do 0,0002 g. Następnie węgiel przenosi się do naczynia. Płytkę i sączek po starannym oczyszczeniu z węgla waży się z dokładnością do 0,0002 g.

#### 2.1.1.4. Obliczenie wyników oznaczenia

Na podstawie otrzymanych wyników oblicza się zawartość substancji mineralnej w węglu kamiennym w stanie suchym ( $M^d$ ) za pomocą wzoru:

$$M^d = \frac{(m^d - m_0^d)}{m^d} + \left[ (FeS_2)_0^d + (HCl)_0^d + 1,1 A_{re(e)}^d \right] \frac{m_0^d}{m^d} \% \quad (2.13)$$

gdzie:  $m^d$  - masa odważki węgla, przeliczona na stan suchy za pomocą wzoru

$$m^d = \frac{m^a(100 - W^a)}{100}, g \quad (2.14)$$

$m_o^d$  - masa odważki węgla po ekstrakcji, przeliczona na stan suchy za pomocą wzoru

$$m_o^d = \frac{m_o^a(100 - W_o^a)}{100}, g \quad (2.15)$$

$(FeS_2)_o^d$  - zawartość dwusiarczku żelaza w węglu po ekstrakcji przeliczona na stan suchy za pomocą wzoru

$$(FeS_2)_o^d = \left[ 1,5026 \cdot (Fe_2O_3)_o \cdot \frac{A_o^a}{100} \right] \frac{100}{100 - W_o^a}, \% \quad (2.16)$$

$(HCl)_o^d$  - zawartość chlorowodoru w węglu po ekstrakcji, przeliczona na stan suchy za pomocą wzoru

$$(HCl)_o^d = (1,02843 \cdot Cl_o^a) \cdot \frac{100}{100 - W_o^a}, \% \quad (2.17)$$

1,1 - współczynnik służący do przeliczenia zawartości popiołu na glinokrzemiany,

$A_{re(o)}^d$  - zawartość popiołu resztkowego (popiołu z węgla po ekstrakcji pomniejszona o zawartość tlenu żelazowego w popiele z próbki węgla po ekstrakcji), przeliczona na stan suchy za pomocą wzoru.

$$A_{re(o)}^d = \left[ A_o^a - (Fe_2O_3)_o \cdot \frac{A_o^a}{100} \right] \frac{100}{100 - W_o^a}, \% \quad (2.18)$$

przy czym poszczególne symbole i współczynniki oznaczają:

- $m^a$  - masa odważki węgla, w stanie analitycznym, g,
- $W^a$  - wilgotność w próbce węgla, w stanie analitycznym, %,
- $m_o^a$  - masa odważki węgla po ekstrakcji, w stanie analitycznym, g,
- $W_o^a$  - wilgotność próbki analitycznej węgla po ekstrakcji, %,
- 1,5026 - współczynnik do przeliczenia  $Fe_2O_3$  na  $FeS_2$ ,
- $(Fe_2O_3)_o$  - zawartość tlenu żelazowego w popiele węgla po ekstrakcji, %,
- $A_o^a$  - zawartość popiołu w węglu po ekstrakcji w stanie analitycznym, %,
- 1,02843 - współczynnik do przeliczenia chloru na chlorowódz,
- $Cl_o^a$  - zawartość chloru w węglu po ekstrakcji, w stanie analitycznym, %.

Dopuszczalna różnica między wynikami oznaczeń, które wykonano w tym samym laboratorium przy użyciu tych samych przyrządów i na tej samej próbce analitycznej węgla, powinna wynosić 0,4% wartości bezwzględnej. Wynik końcowy oznaczenia jest średnią arytmetyczną co najmniej dwóch równoległych oznaczeń wykonanych w tym samym laboratorium.

### 2.1.2. Metoda obliczeniowa

Zawartość substancji mineralnej w węglu kamiennym dla stanu analitycznego ( $M^a$ ) - w % - oblicza się za pomocą wzoru

$$M^a = 1,13 A^a + 0,5 S_p^a + 0,8 (CO_2)_M^a + 2,8 S_{SO_4}^a + 0,5 Cl^a - 2,8 S_A^a, \% \quad (2.19)$$

gdzie:  $A^a$  - zawartość popiołu w węglu dla stanu analitycznego, %,  
 $S_p^a$  - zawartość siarki pirytowej w węglu dla stanu analitycznego, %,  
 $(CO_2)_M^a$  - zawartość  $CO_2$  w węglanach dla stanu analitycznego, %,  
 $S_{SO_4}^a$  - zawartość siarki siarczanowej dla stanu analitycznego, %,  
 $Cl^a$  - zawartość chloru w węglu dla stanu analitycznego, %,  
 $S_A^a$  - zawartość siarki popiołowej w węglu dla stanu analitycznego, %,  
 1,13; 0,5; 0,8; 2,8 - współczynniki przeliczeniowe stosowane dla polskich węgla.

### 3. OZNACZANIE ZAWARTOŚCI POPIOŁU

Przez pojęcie popiołu, należy rozumieć pozostałość składającą się z substancji mineralnej, otrzymaną po całkowitym spalaniu węgla w określonej temperaturze. Podczas spalania węgla poszczególne grupy minerałów (patrz rozdz. 2) wchodzące w budowę substancji mineralnej ulegają następującym zmianom [18]:

1. Grupa minerałów krzemionkowych w temperaturze 1073 K (800°C) - warunki laboratoryjne - przekształca atomową sieć przestrzenną. W temperaturze 1143 K (870°C) kwarc przechodzi w trydymit. Opal traci wodę w temperaturze 373 K (100°C), w wyższych temperaturach zachowuje się podobnie jak kwarc.

2. Skalenie potasowe i sodowe (ortoklaz, albit) w temperaturze 1423 ÷ 1473 K (1150 ÷ 1200°C) topią się i ulatniają się z nich alkalia.

3. Minerale ilaste w temperaturach 873 ÷ 1073 K (600 ÷ 800°C) tracą wodę. Kaolinit w temperaturze 1073 K (800°C) przechodzi w sillimanit  $Al_2(AlSiO_5)_2O_6$ , który w temperaturach 1373 ÷ 1423 K (1100 ÷ 1150°C) w obecności topników, np. żelaza, przekształca się w mullit  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ . Illit w temperaturach 1523 ÷ 1573 K (1250 ÷ 1300°C) traci potas K.

4. Węglańy zachowują się różnie. Syderyt  $FeCO_3$  w temperaturach 723 ÷ 773 K (450 ÷ 500°C) rozkłada się na  $FeO$  i  $CO_2$  i przechodzi w magnetyt, który już nie ulega zmianie w wyższych temperaturach. Dolomit ulega rozkładowi w temperaturach 1038 ÷ 1168 K (765 ÷ 895°C). Kalcyt  $CaCO_3$  rozkłada się w temperaturze 1173 K (900°C). Powstały  $CaO$  w obecności  $SO_2$  przechodzi w  $CaSO_4$ , który w wyższych temperaturach ulega ponownemu rozkładowi na  $CaO$  i  $SO_3$ .

5. Siarczki żelaza (piryt, markasyt) rozkładają się w temperaturach 773 ÷ 783 K (500 ÷ 510°C) na hematyt  $Fe_2O_3$  i  $SO_2$ . Siarczki cynku i ołowiu ulegają rozkładowi w temperaturach zbliżonych do temperatur rozkładu siarczków żelaza. Natomiast w temperaturze około (poniżej) 1273 K (1000°C) tlenki tych metali przechodzą w stan lotny.

6. Uwodnione siarczany (gips, epsoomit, melanteryt, jarosyt) w temperaturze około 673 K (400°C) tracą wodę krystalizacyjną. W temperaturze powyżej 1173 K (900°C) następuje termiczna dysocjacja bezwodnych siarczanów.

7. Wodorotlenki żelaza tracą wodę w temperaturach 383 ÷ 423 K (110 ÷ 150°C) i przechodzą w hematyt  $Fe_2O_3$ . Wodorotlenki glinu tracą wodę krystalizacyjną dopiero w temperaturze 873 K (600°C).

8. Chlorki sodu i potasu (halit, sylwin) w temperaturze 1273 K (1000°C) przechodzą w stan lotny.

9. Fosforany w temperaturze około 1073 K (800°C) ulegają częściowo rozkładowi, który całkowicie kończy się w temperaturach 1573 ÷ 1523 K (1300 ÷ 1350°C).

10. Huminy w temperaturze powyżej 1073 K (800°C) tracą węgiel. Tlenki sodu i potasu w temperaturze 1173 K (900°C) przechodzą w stan lotny, a tlenki wapnia i magnezu przechodzą w siarczany, które zachowują się tak samo jak siarczany w węglanach.

11. Siarka elementarna w temperaturze 717 K (444°C) przechodzi w stan lotny.

Skład chemiczny popiołów jest bardzo zmienny. Ustalenie przyczyn tych różnic jest bardzo trudne. Węgla, które powstały przy zalewach wód słonych, zawierają popiół o podwyższonym udziale  $SiO_2$  i  $Al_2O_3$ , a znacznie niższych ilościach  $Fe_2O_3$ , CaO i MgO. Skład popiołu zmienia się w szerokich granicach, % [29]:

|               |   |        |
|---------------|---|--------|
| $SiO_2$       | - | 5 ÷ 70 |
| $Al_2O_3$     | - | 2 ÷ 40 |
| $Fe_2O_3$     | - | 1 ÷ 60 |
| CaO           | - | 1 ÷ 50 |
| MgO           | - | 0 ÷ 10 |
| $Na_2O, K_2O$ | - | 0 ÷ 5  |
| $SO_3$        | - | 0 ÷ 15 |
| $P_2O_5$      | - | 0 ÷ 2  |

W tabeli 3.1 podano typowy skład popiołu polskiego węgla. Duże znaczenie ma jakość i ilość popiołu w węglu dostarczanym do koksowni. W związku z tym zwiększenie zawartości popiołu w koksie o 1% powoduje szereg następstw [21]:

- spada ilość pierwiastka C w koksie o 1,2 ÷ 1,5%,
- wzrasta dodatkowe zużycie koksu potrzebne do doprowadzenia popiołu do temperatury żużla, o 0,3%,
- zmniejsza się stosunek CaO do  $SiO_2$  w sadzie. Wpływa to na zmianę rozdziału siarki w żużlu i żelazie, powodując koszty związane z odsierczeniem surowki, które można przybliżyć do wzrostu zużycia koksu o 0,1 ÷ 0,2%.

T a b e l e 3.1

Typowy skład chemiczny popiołu polskich węgla [20]

|     | $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | $Fe_2O_3$ | CaO   | MgO  | $SO_3$ | Inne składniki<br>(alkalia, $P_2O_5$ ,<br>$TiO_2, Mn_2O_4$ ) |
|-----|---------|-----------|-----------|-------|------|--------|--|
| GZW | 41,60   | 23,74     | 17,52     | 8,39  | 1,75 | 6,05   | 0,95   |
| ROW | 33,91   | 21,94     | 16,54     | 10,46 | 5,51 | 9,55   | 2,09   |

- zmniejsza się wydajność wielkiego pieca.

Natomiast skutki wzrostu zawartości popiołu w węglu energetycznym przedstawiono na rys. 3.1 [16].

### 3.1. OZNACZANIE POPIOŁU METODĄ SPALANIA

Oznaczenia zawartości popiołu metodą spalania przeprowadza się zgodnie z PN-72/G-04512. Zasada tej metody polega na całkowitym spaleniu odważki węgla i wyprażeniu otrzymanego popiołu w ściśle określonych warunkach.

W Polsce stosowane są następujące metody oznaczania zawartości popiołu w węglu:

- metoda powolnego spopielenia węgla,
- metoda szybkiego spopielenia węgla,
- metoda spopielenia węgla w atmosferze powietrza z dodatkiem tlenu.

#### 3.1.1. Aparatura i przyrządy

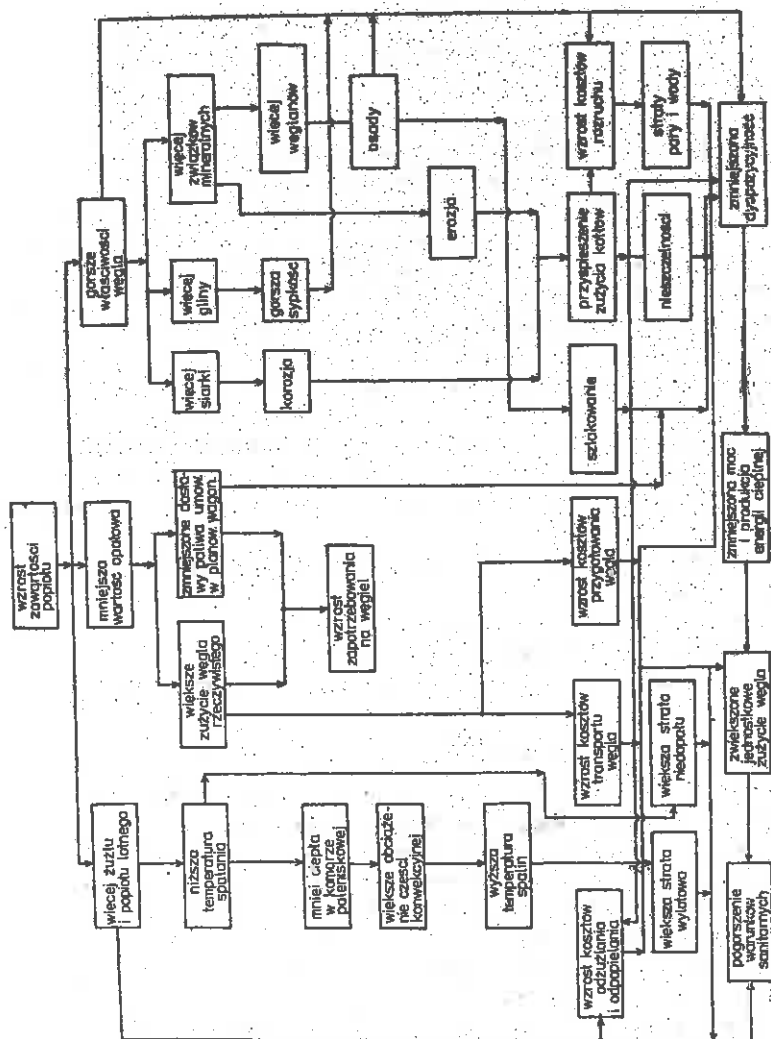
- Elektryczny piec mufkowy z termoregulatorem umożliwiającym utrzymanie temperatury  $1088 \pm 15$  K ( $815 \pm 15^\circ\text{C}$ ).

- Naczynka wykonane z porcelany lub kwarcu z dnem prostokątnym o takich wymiarach, aby na  $1\text{ cm}^2$  powierzchni dna przypadało 0,15 g węgla.

- Płytki ceramiczne lub metalowe o szerokości 10 mm mniejszej od szerokości komory pieca.

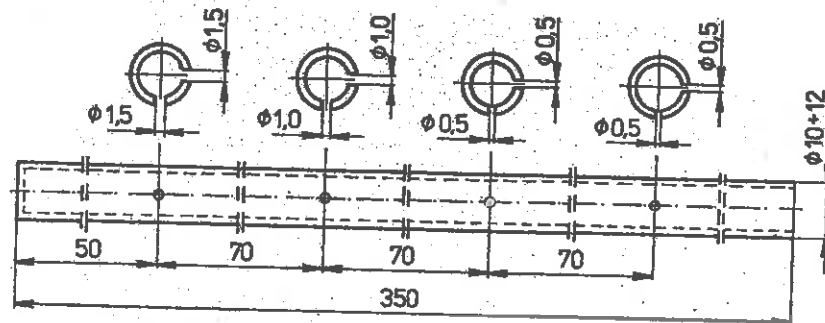
- Szczypce laboratoryjne o długości 50 cm, wykonane ze stali nierdzewnej i mające zgięte końce.

- Przepływomierz laboratoryjny do pomiaru objętości przepływającego gazu z dokładnością  $10\text{ dm}^3/\text{h}$  ( $0,003\text{ dm}^3/\text{s}$ ), (dla spopielenia w atmosferze powietrza z dodatkiem tlenu).



Rys. 3.1. Skutki wzrostu zawartości popiołu w ciągu energetycznym

- Rurka chromo-niklowa - rys. 3.2 (dla spopielania w atmosferze powietrza z dodatkiem tlenu).
- Butla z tlenem technicznym (dla spopielania w atmosferze powietrza z dodatkiem tlenu).



Rys. 3.2. Rurka dla spopielania w atmosferze powietrza z dodatkiem tlenu

### 3.1.2. Wykonanie oznaczenia

Ponumerowane naczynka za pomocą farby ogniotrwalej wypraża się w temperaturze  $1088 \pm 15 \text{ K}$  ( $815 \pm 15^\circ\text{C}$ ), następnie chłodzi i waży z dokładnością do  $0,0002 \text{ g}$ .

#### 3.1.2.1. Metoda powolnego spopielania węgla kamiennego

Po pobraniu próbki analitycznej węgla i wymieszaniu, wysypuje się do naczynka porcelanowego odważkę  $1 \div 2 \text{ g}$  węgla, pobranego z  $2 \div 3$  miejsc na różnej głębokości próbki. Pobraną odważkę równomiernie rozprowadza się na dnie naczynka i odważa z dokładnością do  $0,0002 \text{ g}$ . Naczynka wetwia się do zimnego pieca, umieszczając je w strefie żarzenia.

Piec należy tak ogrzewać, aby w ciągu 30 minut osiągnął temperaturę  $773 \text{ K}$  ( $500^\circ\text{C}$ ), a po dalszych  $30 \div 60$  minutach -  $1088 \text{ K} \pm 15 \text{ K}$  ( $815 \pm 15^\circ\text{C}$ ). W temperaturze tej odważkę wypraża się przez okres  $90 \div 120$  minut. Po tym czasie naczynko wyjmuje się z pieca za pomocą szczyptec na metalową płytkę, gdzie pozostawia się przez 10 minut na wolnym powietrzu, a następnie przenosi do eksykatora i chłodzi się do temperatury pokojowej. Po ochłodzeniu w eksykatorze, naczynko z pozostałością waży się z dokładnością do  $0,0002 \text{ g}$ .

Kontrolę spalania przeprowadza się przez ponowne 30-minutowe prażenie w temperaturze  $1088 \pm 15 \text{ K}$  ( $815 \pm 15^\circ\text{C}$ ); różnica mas powinna być mniejsza od  $0,001 \text{ g}$ . Jeżeli nie otrzyma się takiego wyniku, wówczas pra-

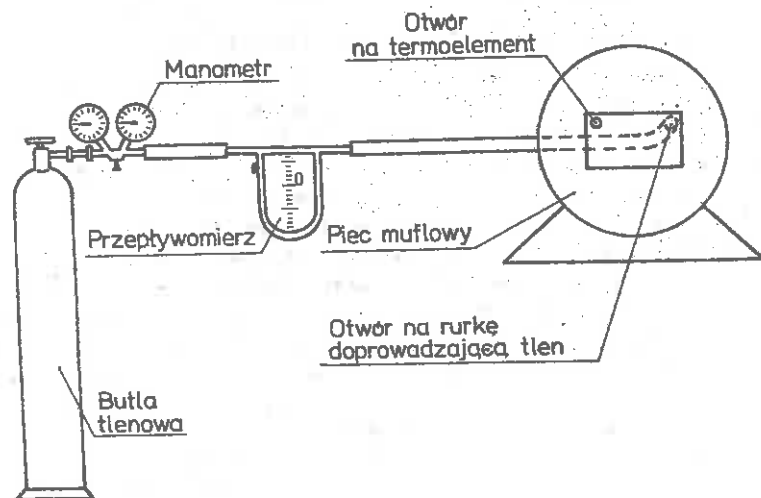
zenie się ponawia, a po 60 ± 90 minutach (gdy się nie otrzyrna wyniku tego danego) prażenia w tej temperaturze reguluje się aparaturę lub zmienia.

### 3.1.2.2. Metoda szybkiego spopielenia węgla

Piec po ogrzaniu do temperatury  $1088 \pm 15\text{K}$  ( $815 \pm 15^\circ\text{C}$ ) otwiera się i na przednią ściankę lub odpowiednią konsolkę daje się płytkę ceramiczną lub metalową, której wymiary liniowe są o 10 cm mniejsze od wymiarów komory pieca. Na płytce ustawia się naczynko z odważką i pozostawia w tym położeniu przez 10 minut. Po tym czasie naczynko z odważką przesuwamy się z prędkością 1 cm/min do strefy właściwego żarzenia. Oznaczenie popiołu można wykonywać także dla szeregu próbek równocześnie. Po upływie 10 minut przesuwamy się próbki, rząd za rzędem, do strefy właściwego żarzenia. Gdy wszystkie naczynka są w strefie żarzenia, wówczas piec zamyka się. Naczynka pozostają w temperaturze  $1088 \pm 15\text{K}$  ( $815 \pm 15^\circ\text{C}$ ) przez okres 40 minut. Chłodzenie i ważenie wykonuje się jak w metodzie powolnego spopielenia węgla, opisaną powyżej.

### 3.1.2.3. Metoda spopielenia węgla w atmosferze powietrza z dodatkiem tlenu

Po zestawieniu aparatury jak to pokazuje rys. 3.3, piec ogrzewa się do temperatury  $1088 \pm 15\text{K}$  ( $815 \pm 15^\circ\text{C}$ ). Na przednią ściankę pieca lub odpowiednią konsolkę daje się naczynko (naczynka z płytką) z odważonym węglem. Następnie powoli, w ciągu 10 minut, przesuwamy się do strefy żar-



Rys. 3.3. Aparatura dla spopielenia węgla w atmosferze powietrza z dodatkiem tlenu

żenia, bacząc, żeby węgiel nie zapalił się płomieniem. Po zamknięciu pieca otwiera się dopływ tlenu. Dopływ tlenu reguluje się w ten sposób, by na  $1\text{ dm}^3$  pojemności grzewczej komory pieca przypadło  $0,50 \pm 0,75\text{ dm}^3$  tlenu w ciągu 1 minuty ( $0,008 \pm 0,01\text{ dm}^3/\text{s}$ ).

Próbkę (próbki) pozostawia się w piecu przez 10 minut. Po tym czasie zamyka się dopływ tlenu i wyjąwszy naczynko z pieca za pomocą szczypliec na metalową płytkę. Po 10 minutach naczynko wstawia się do skaykatora i po ochłodzeniu do temperatury pokojowej waży z dokładnością do  $0,0002\text{g}$ .

Czas spalania próbki i ilość potrzebnego tlenu oraz ilość odważek spalanych ustala się indywidualnie dla każdego rodzaju aparatury tak, aby uzyskać wyniki zgodne z wynikami otrzymanymi przy powolnym spopieleniu próbki węgla.

### 3.1.3. Obliczanie wyników

Zawartość popiołu ( $A^a$ ) w próbce analitycznej węgla oblicza się za pomocą wzoru

$$A^a = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \cdot 100, \% \quad (3.1)$$

gdzie:  $m_1$  - masa wypróżnionego naczynka, g,

$m_2$  - masa naczynka z odważką, g,

$m_3$  - masa naczynka z pozostałością po prażeniu odważki węgla, g.

Największa dopuszczalna różnica między wynikami oznaczeń, wykonanych w tym samym laboratorium z jednej próbki analitycznej węgla (w odniesieniu do stanu analitycznego  $A^a$ ), o zawartości popiołu do 10%, powinna wynosić 0,2% bezwzględne; a przy próbce o zawartości popiołu powyżej 10% - 2,0% względne, lecz nie więcej niż 0,5% bezwzględne.

Natomiast największa dopuszczalna różnica między wynikami oznaczeń, wykonanych w różnych laboratoriach z jednej próbki (w przeliczeniu na stan suchy  $A^d$ ) o zawartości popiołu do 10%, powinna wynosić 0,3% bezwzględne, a przy próbce o zawartości popiołu powyżej 10% - 3,0% względne, lecz nie więcej niż 0,7% bezwzględne.

Za wynik przyjmuje się średnią arytmetyczną wyników dwóch oznaczeń wykonanych w tym samym laboratorium z jednej próbki analitycznej węgla, spełniających wymagania przedstawione powyżej.

W przypadku, gdy różnica między wynikami oznaczeń jest większa, należy wykonać trzecie oznaczenie. Gdy to oznaczenie spełnia wymagania względem poprzednich oznaczeń, za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników tych trzech oznaczeń, gdy spełnia wymagania względem jednego z wcześniejszych oznaczeń, za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników tych dwóch oznaczeń. Wynik podaje się z dokładnością do 0,1.



### 3.2. OZNACZANIE TOPLIWOŚCI POPIOŁU

#### 3.2.1. Wiadomości ogólne

Ilość i skład popiołu zawartego w węglu oraz topliwość tego popiołu wpływają istotnie na użytkowanie węgla, zwłaszcza w energetyce zawodowej. Niski punkt topnienia popiołu przyczynia się do szeregu niekorzystnych zjawisk w procesie spalania, utrudniając tym samym właściwą eksploatację pieców i powodując częste awarie. Popiół topiący się w niskich temperaturach powoduje, między innymi, zalewanie żużlem rużarów, uszkodzenie obudowy pieca, utrudnianie obiegu powietrza itp.

Temperatura topliwości popiołu zależy od jego składu. Im więcej popiół zawiera glinokrzemianów, a mniej żelaza i alkaliów, tym punkt topliwości popiołu jest wyższy. Trzeba jednak zaznaczyć, że zjawiska mięknięcia i topnienia popiołu są bardzo złożone i tutaj nie będą szczegółowo rozpatrywane. Zjawiska te przebiegają z pewnymi procesami chemicznymi, gdyż składniki popiołu reagują między sobą jak również z produktami rozkładu.

Oznaczenie topliwości popiołu w laboratorium ma na celu podanie wskazówek, co do zachowania się węgla w trakcie spalania. Trzeba jednak mieć na uwadze to, że warunki laboratoryjne nie odpowiadają w pełni warunkom przemysłowym. A to dlatego, że próba laboratoryjna jest odpowiednio przygotowana (rozdrabniana) i substancja mineralna jest równomiernie wymieszana, czego nie można absolutnie powiedzieć o węglu idącym do paleniska.

Przed podaniem sposobów oznaczania topliwości popiołu należy zapoznać się z takimi pojęciami jak: temperatura spiekania, mięknięcia, topnienia i płynięcia popiołu.

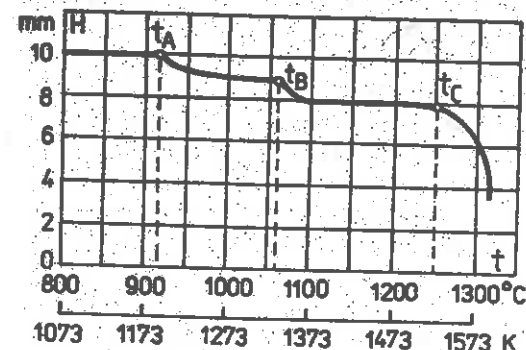
Temperatura spiekania  $t_s$  jest to temperatura, w której rozpoczyna się nadtapianie poszczególnych ziarn popiołu na granicy ich zetknięcia, przy równoczesnym zmniejszeniu się wymiarów próbki (kształtki) popiołu, bez zmiany jej początkowej postaci.

Temperatura mięknięcia popiołu (początku deformacji)  $t_A$  jest to temperatura, w której następuje pierwsza zmiana postaci lub wyglądu próbki (kształtki) popiołu (zaokrąglenie krawędzi walca lub sześcianu).

Temperatura topnienia popiołu (temperatura tworzenia półkuli)  $t_B$  jest to temperatura, w której próbka popiołu przyjmuje postać półkuli, o wysokości równej połowie średnicy podstawy próbki (w przypadku walca i sześcianu - wysokość wynosi 2/3 początkowej wysokości kształtki), a kształtka w formie ostrosłupa przegina się tak, że jej wierzchołek dotyka podstawki.

Temperatura płynięcia popiołu  $t_C$  jest to temperatura, w której próbka popiołu rozpływa się tworząc warstwę o grubości równej 1/3 wysokości półkuli, obserwowanej w temperaturze topnienia.

Przykładową krzywą topnienia popiołu przedstawiono na rys. 3.4.



Rys. 3.4. Przykładowa krzywa topnienia popiołu [16]. Temperatury charakterystyczne:  $t_A$  - mięknięcie,  $t_B$  - topnienie,  $t_C$  - płynięcie, H - wysokość próbki

Ze względu na temperaturę popiołu można podzielić węgiel na łatwo topliwy i trudno topliwy. Węgiel jest wówczas łatwo topliwy, gdy temperatura topliwości popiołu jest niższa od 1473 K (1200°C), a trudno topliwy - powyżej 1623 K (1350°C).

W tabeli 3.2. zestawiono charakterystyczne temperatury topliwości popiołu z polskich węgla.

Tabela 3.2

Charakterystyczne temperatury topliwości popiołu z węgla z polskich zagłębi [16]

| Zagłębie | Temperatury                     |                                  |                                  |
|----------|---------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
|          | mięknięcia $t_A$                | topnienia $t_B$                  | płynięcia $t_C$                  |
| GZW      | 1173 ÷ 1373 K<br>(900 ÷ 1100°C) | 1373 ÷ 1673 K<br>(1100 ÷ 1400°C) | 1323 ÷ 1673 K<br>(1050 ÷ 1400°C) |
| DZW      | 1173 K<br>(900°C)               | 1373 ÷ 1673 K<br>(1100 ÷ 1500°C) | 1973 ÷ 1773 K<br>(1100 ÷ 1500°C) |

### 3.2.2. Metody oznaczania topliwoci popiołu

Oznaczenie charakterystycznych temperatur topliwoci popiołu wykonuje się według PN-74/G-04535. Norma ta przewiduje dwie metody:

- metoda bezpośredniej obserwacji,
- metoda mikroskopowa.

Do oznaczenia temperatur mięknienia, topnienia i płynięcia popiołu stosuje się zarówno jedną, jak i drugą metodę, w zależności od wyposażenia laboratorium.

Do oznaczenia temperatury spiekania popiołu, gdy wymagana jest dokumentacja fotograficzna przebiegu zjawiska topliwoci, stosuje się metodę mikroskopową.

#### 3.2.2.1. Metoda bezpośredniej obserwacji

Metoda ta polega na ogrzewaniu kształtki popiołu w postaci ostrosłupa w odpowiednim środowisku gazowym oraz na ustaleniu charakterystycznych temperatur topliwoci popiołu na podstawie obserwacji postaci i wyglądu próbki.

##### 3.2.2.1.1. Aparatura i przyrządy

- Piec elektryczny, który pozwala osiągnąć temperaturę 1873 K (1600°C) oraz zapewnić utrzymanie środowiska gazowego wokół próbki. Piec powinien posiadać termoregulator, który umożliwi ogrzanie próbki w ciągu 30 min do temperatury 1073 K (800°C) i powyżej tej temperatury powinien zapewnić wzrost temperatury ogrzewania o  $3 \pm 10$  K/min.

- Termoelement Pt, Pt - Rh, który połączony jest z miliwoltomierzem lub samopisem, służącymi do pomiaru temperatury z dokładnością do 5K.

- Urządzenie służące do przygotowania mieszaniny CO i CO<sub>2</sub> w stosunku objętościowym 3 : 2 i przepuszczenia jej przez piec z natężeniem około 40 ml/min.

- Forma służąca do przygotowania kształtek w postaci ostrosłupów.

- Moździerz z tłuczkiem wykonanym z agatu.

- Podstawa wykonana z materiału, który nie reaguje z popiołem w trakcie ogrzewania kształtek (mullit, tlenek glinu, Pt).

- Sito okrągłe o średnicy 50 mm z oczkiem kwadratowym o boku 0,063 mm.

- Płytki (z niebieskiego szkła) do obserwacji próbki popiołu w trakcie ogrzewania.

- Butla z CO<sub>2</sub> (jeżeli wykonuje się oznaczenie w środowisku gazowym półredukującym).

#### 3.2.2.1.2. Rodzaje środowisk gazowych:

- utleniające (o) - w powietrzu,
- półredukcyjne (or) - mieszanina CO i CO<sub>2</sub> w stosunku objętościowym 3 : 2,
- redukujące (r) - w tlenku węgla.

#### 3.2.2.1.3. Wykonanie oznaczenia

Spala się w temperaturze  $1088 \pm 15$  K ( $815 \pm 15$ °C) taką ilość węgla, ażeby z popiołu otrzymać co najmniej trzy kształtki. Popiół uciiera się w moździerzu agatowym tak długo, aż cała ilość popiołu przejdzie przez sito. Następnie popiół zwilża się wodą destylowaną, roztworem dekstryny bądź skrobi lub nawet gumy arabskiej. Jeżeli są kłopoty z formowaniem kształtek popiołu z tym cieczami, to do zwilżenia należy użyć alkoholu etylowego. Ze zwilżonego popiołu formuje się kształtki w postaci ostrosłupa, przy czym jedna z krawędzi ostrosłupa powinna być prostopadła do jego podstawy. Podstawę ostrosłupa stanowi trójkąt równoboczny o boku równym 1/3 do 1/2 jego wysokości. Wysokość ostrosłupa nie powinna przekraczać 19 mm. W celu łatwiejszego wyjmowania kształtek z formy należy ścianki zwilżyć warstwą wazeliny. Uformowaną kształtkę popiołu, po wysuszeniu na powietrzu, umieszcza się na podstawie i wkłada do pieca, który może być lekko ogrzany.

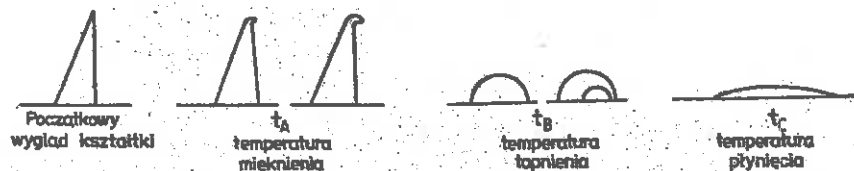
Kształtka musi być w polu widzenia. Po umieszczeniu końcówki urządzenia do pomiaru temperatury na wysokości ostrza ostrosłupa, piec równomiernie ogrzewa się do temperatury 1073 K (800°C) w czasie krótszym niż 1/2 godziny. W zależności od środowiska, w jakim chce przeprowadzić się badanie, należy wytworzyć to środowisko przez przepuszczenie gazów z natężeniem przepływu objętości - jak już wcześniej wspomniano - wynoszącym około 40 cm<sup>3</sup>/min, ażeby przyrost temperatury wahał się od  $3 \pm 10$  K/min. Im mniejsza jest kształtka, tym przyrost powinien być większy i odwrotnie. W trakcie ogrzewania kształtkę należy uważnie obserwować i notować temperatury: spiekania, mięknienia, topnienia i płynięcia. Do obserwacji zmian postaci kształtki można użyć lupy.

Na rysunku 3.5 pokazano zmiany postaci kształtki wykonanej w formie ostrosłupa.

Jeżeli temperatura topnienia popiołu jest  $< 1773$  K (1500°C), to dopuszczalne różnice między dwoma wynikami danej charakterystycznej temperatury topliwoci popiołu (kształtki z tej samej próbki popiołu wykonane w tym samym laboratorium) powinny wynosić:

303 K (30°C) - dla temperatur  $t_A$  i  $t_B$ ,

323 K (50°C) - dla temperatury  $t_C$ .



Rys. 3.5. Zachowanie się kształtki popiołu w postaci ostrosłupa w czasie ogrzewania

Jeżeli temperatura topnienia popiołu jest  $> 1773 \text{ K}$  ( $1500^\circ\text{C}$ ), to dopuszczalne różnice powinny wynosić:

323 K ( $50^\circ\text{C}$ ) - dla temperatur  $t_A$  i  $t_B$ .

343 K ( $70^\circ\text{C}$ ) - dla temperatury  $t_C$ .

Za wynik przyjmuje się średnią arytmetyczną wyników dwóch oznaczeń i zaokrągla się do  $10^0$ .

### 3.2.2.2. Metoda mikroskopowa

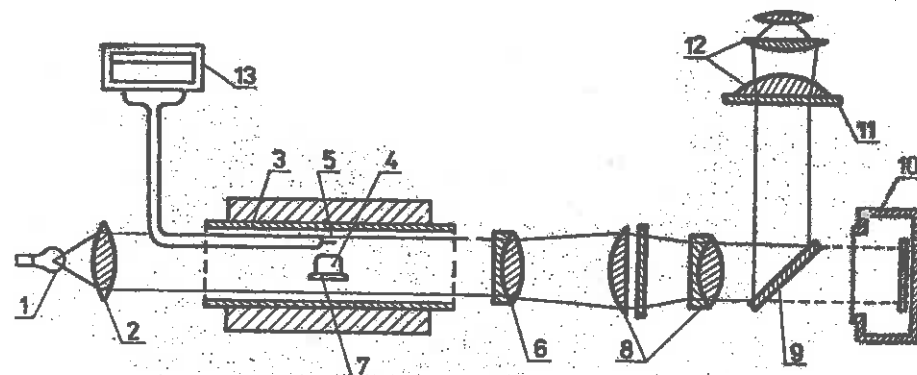
Metoda ta polega na ogrzewaniu kształtki popiołu w postaci walca lub sześciangu w środowisku gazowym i ustaleniu charakterystycznych temperatur topliwości popiołu na podstawie zmian konturów kształtki za pomocą specjalnego mikroskopu lub zarejestrowanych na kliszy fotograficznej.

#### 3.2.2.2.1. Aparatura i przyrządy

- Mikroskop wysokotemperaturowy (Zeiss, Leitz); schemat takiego mikroskopu pokazano na rys. 3.6.
- Urządzenie do pomiaru temperatury (termoslement Pt, Pt-Rh połączony z samopisem lub miliwoltomierzem).
- Podstawa do kształtek (taką jak przy metodzie bezpośredniej obserwacji).
- Prasa do formowania kształtek, pozwalająca uzyskać ciśnienia rzędu  $1,5 \cdot 10^6 \text{ N/m}^2$  ( $15 \text{ kg/cm}^2$ ).

#### 3.2.2.2.2. Wykonanie oznaczania

Popiół uciiera się w miedzianym agatowym. Ucieranie prowadzi się do tego, aż cała ilość popiołu przejdzie przez sito o oczkach kwadratowych 1 boku  $0,063 \text{ mm}$ . Utaarty popiół zwilża się alkoholem etylowym i formuje w kształtki za pomocą prasy. Kształtki mają postać sześciangów o boku  $3 \pm 7 \text{ mm}$  lub postać walców o wysokości 1 i średnicy równej  $3 \pm 9 \text{ mm}$ .

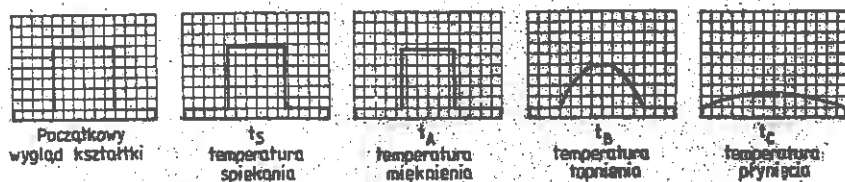


Rys. 3.6. Schemat mikroskopu wysokotemperaturowego Leitz: 1 - źródło światła, 2 - kondensator, 3 - piec, 4 - próbka, 5 - termopara, 6 - obiektyw, 7 - podstawa platynowa, 8 - okular, 9 - opuszczane lustro, 10 - kamera fotograficzna, 11 - soczewka, 12 - lupa, 13 - wskaźnik temperatury

Po wysuszeniu kształtki na wolnym powietrzu umieszcza się je na podstawie i wprowadza do pieca mikroskopu. Piec może być lekko ogrzany. Końcówki urządzenia do pomiaru temperatury powinny się znajdować blisko kształtki. Jeżeli kształtka ma postać sześciangu, to promienie światła powinny padać prostopadle do powierzchni jednej ze ścianek. Następnie, tak jak to jest w instrukcji obsługi mikroskopu, ustawia się obraz konturów kształtki na tle siatki pomiarowej w środku pola widzenia. Minimum dwie linie konturów kształtki sześciangowej powinny się pokrywać z liniami siatki pomiarowej mikroskopu. Z kolei przeprowadza się ogrzewanie (równomiernie) pieca do temperatury  $1073 \text{ K}$  ( $800^\circ\text{C}$ ) w ciągu 1 godziny i w zależności od tego, czy badanie przeprowadzone jest w środowisku redukującym, czy półredukującym, wytwarza się odpowiednie środowisko gazowe.

Natężenie przepływu gazu powinno wynosić  $40 \text{ cm}^3/\text{min}$ . Piec, w dalszym ciągu, ogrzewa się tak, aby przyrost temperatury nie był większy niż  $10 \text{ K/min}$ . Jeżeli popiół podlega wydymaniu (środowisko redukujące), wówczas ogrzewanie należy prowadzić z przyrostem temperatury  $2 \text{ K/min}$ . W trakcie ogrzewania kształtkę popiołu należy obserwować przez okular. Po osiągnięciu przez piec temperatury  $1088 \text{ K}$  ( $815^\circ\text{C}$ ), koryguje się ustawienie obrazu do linii siatki pomiarowej. Po skorygowaniu można wykonać pierwsze zdjęcie, gdy wymagana jest dokumentacja fotograficzna. Ogrzewając dalej należy zanotować temperatury spieknięcia, mięknięcia, topnienia i płynięcia bądź też wykonać zdjęcia obrazu konturów kształtki (gdy wymagana jest dokumentacja fotograficzna).

Zmiany konturów kształtki sześcienniej podczas ogrzewania pokazano na rys. 3.7.



Rys. 3.7. Zachowanie się kształtki popiołu w postaci sześciangu w czasie ogrzewania

Dopuszczalna różnica pomiędzy wynikami dla charakterystycznej temperatury topliwości popiołu, otrzymana w wyniku badania kształtek z tej samej próbki i w tym samym laboratorium, powinna wynosić 10 K. Jako wynik przyjmuje się średnią arytmetyczną wyników dwóch kolejnych oznaczeń i zaokrągla się do 20 K.

### 3.3. RADIOIZOTOPOWE OZNACZANIE ZAWARTOŚCI POPIOŁU ZA POMOCĄ MIERNIKA IZOTOPOWEGO ZE ŹRÓDŁEM PROMIENIOWANIA BETA

Stosowane są następujące radioizotopowe metody pomiaru zawartości popiołu w węglu; polegają one na wykorzystaniu [3]:

1. zjawisk transmisji i rozprószania promieniowania X o energii  $40 \div 60$  keV,
2. zjawisk rozprószania promieniowania X o energii  $\leq 8$  keV lub o energii  $\leq 25$  keV z równoczesnym wzbudzeniem rentgenowskiego promieniowania fluorescencyjnego żelaza,
3. zjawisk wstęcznego promieniowania beta.

Dwie pierwsze metody nie będą w niniejszej pracy omawiane ze względu na złożoność, zainteresowanych odsyłamy do bogatej literatury technicznej [4, 6, 22, 33]. Trzecią metodę, opartą na zjawisku wstęcznego promieniowania beta [ $\beta$ ], podano poniżej.

Ogólnie można powiedzieć, że w metodach radiometrycznych wykorzystuje się zróżnicowanie intensywności oddziaływania promieniowania ( $\alpha$ ,  $\beta$ ) ze składnikami substancji organicznej i mineralnej węgla. Efekt oddziaływania promieniowania uwiadcza się w zmianie natężenia promieniowania przechodzącego lub rozprószanego od próbki węgla. Efekt ten jest wynikiem zjawisk zachodzących pomiędzy promieniowaniem i poszczególnymi atomami substancji.

Promieniowania, padając na próbkę, wnika do wnętrza i oddziałuje na elektrony i atomy. W wyniku tego oddziaływania cząstki tracą część swojej energii (jonizacja atomów) i zmieniają kierunek propagacji.

Promieniowania, które po penetracji próbki porusza się w kierunkach przeciwnych niż promieniowanie pierwotne (padające), nazywa się promieniowaniem wstęcznie rozprószonym lub odbitym. Intensywność tego promieniowania zależy przede wszystkim od grubości warstwy ośrodka rozpraszającego i jego liczby atomowej Z. Wzrost grubości warstwy prowadzi do wzrostu intensywności promieniowania rozpuszczonego, jednak począwszy od pewnej grubości nie obserwuje się już wzrostu intensywności, na przykład dla promieniowania  $\beta$  ze źródłem  $^{90}\text{Sr} - ^{90}\text{Y}$  wynosi ona  $0,5 \text{ g/cm}^2$ .

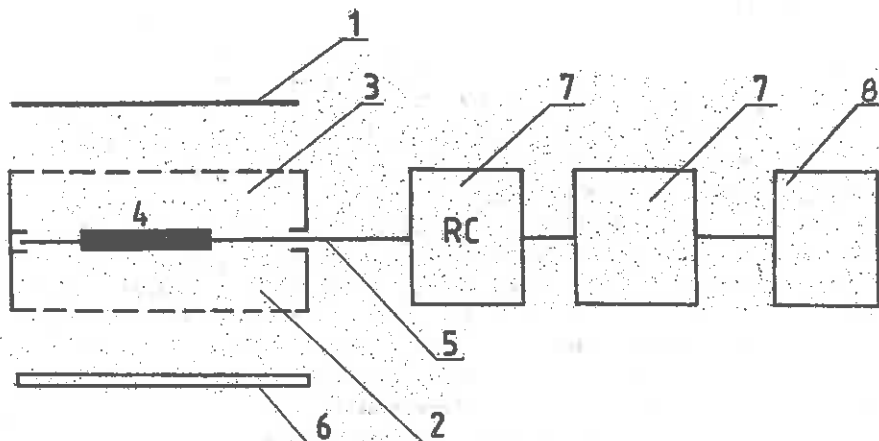
W przypadku próbki węgla intensywność promieniowania rozpuszczonego będzie zależała od jego przeciętnej wartości liczby atomowej, ponieważ węgiel jest substancją złożoną z różnych atomów.

Metoda radiometrycznego oznaczania zawartości popiołu w węglu może być stosowana przy badaniach:

- węgla w złożu - cel: rozpoznanie złoża i ustalenie opłacalności jego eksploatacji,
- węgla wychodzącego z poszczególnych przodków - cel: mieszanie węgla dla otrzymania wymaganej nadawy (pod względem parametrów jakościowych),
- nadawy do poszczególnych urzędzeń - cel: regulacja urzędzeń do wzbogacania dla osiągnięcia wymaganych produktów,
- produktów przejściowych - cel: wyznaczenie sprawności technologicznej maszyn i urzędzeń,
- produktów końcowych - cel: wyznaczenie skuteczności procesów przeróbki mechanicznej i kontroli jakości produktów końcowych.

Pomiar wykonuje się za pomocą popiołomierza, którego zasadę działania w układzie różnicowym pokazuje rys. 3.8.

Komory pomiarowe  $K_p(2)$  i kompensacyjna  $K_k(3)$  posiadają wspólną elektrodę zbiorczą, która jest zasilana napięciem o przeciwnych znakach. Źródła promieniowania  $^{90}\text{Sr} - ^{90}\text{Y}$  rozmieszczone są na wspólnej, dla komór, elektrodzie. Cząstki  $\beta$  (ze źródła) wysyłane są w kierunku badanej, odpowiednio uformowanej próbki węgla oraz w kierunku standardu kompensacyjnego. Rozprószone cząstki  $\beta$  na badanej próbce węgla i standardzie kompensacyjnym wytwarzają w komorach  $K_p$  i  $K_k$  prądy jonizacyjne, które płyną w przeciwnych kierunkach. Płynące prądy są proporcjonalne do natężeń rozprószonych promieniowań. Wypadkowy prąd, przepływający przez elektrodę zbiorczą, będzie więc proporcjonalny do zawartości popiołu (substancji nieorganicznej) w badanej próbce węgla. Płynący prąd ładuje kondensator C układu ładującego, który z kolei jest równocześnie rozładowywany przez opór  $R(7)$  - rys. 3.8, w wyniku czego ustala się pewna wartość napięcia U odpowiadająca stanowi równowagi).



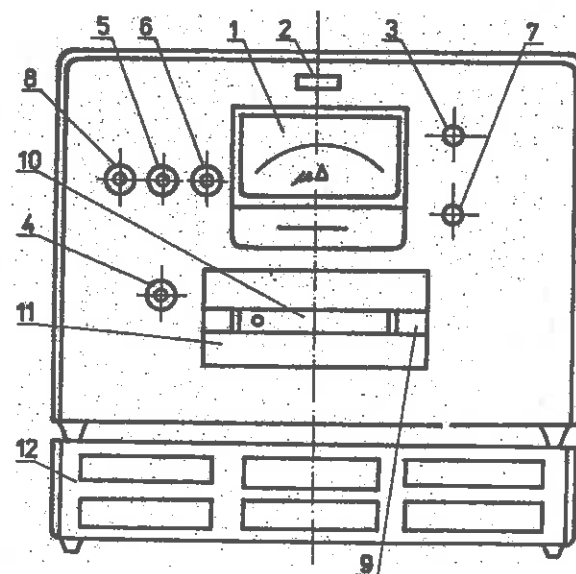
Rys. 3.8. Schemat popiołomierza: 1 - element kompensacyjny, 2 - komora jonizacyjna pomiarowa, 3 - komora jonizacyjna kompensująca, 4 - źródło promieniowania, 5 - elektroda zbiorcza, 6 - badana próbka węgla, 7 - elektrometr z oporem R i kondensatorem C, 8 - miernik

Napięcie  $U$  na kondensatorze  $C$  układu całkującego steruje pracą elektrometru (7). Wychylenie wskazówki (8) popiołomierza jest więc liniową funkcją zawartości popiołu w węglu.

Tak wskazana zawartość popiołu w węglu jest obarczona błędem (wpływ czynników niekontrolowanych). Dlatego też w celu zwiększenia dokładności popiołomierza stosuje się metodę zerową. W tym celu standard kompensacyjny jest tak zbudowany, że w płaszczyźnie płytki z plexi są płytki aluminiowe, które za zadanie mają skompensowanie różnicy rozprężeń wynikającej z zawartości popiołu w próbce węgla. W tym celu pokrętłem "kompensacja" - rys. 3.9 - przesuwamy standard kompensacyjny, zmieniając jego skuteczną liczbę atomową  $Z_{sk}$  w polu widzenia źródła, które wysyła cząstki  $\beta$ .

Gdy uzyskamy jednakowe rozproszenie od próbki i standardu, wskaźnik miernika ustawia się w pozycji "zero". Wielkość przesunięcia standardu jest proporcjonalna do zawartości popiołu w próbce. Na rysunku 3.9 przedstawiono czołową stronę popiołomierza IMP<sub>w</sub>.

Na dokładność radiometrycznych oznaczeń wpływ ma zmiana składu chemicznego i ziarnowego węgla. Zmiany składu chemicznego pociągają za sobą zmiany skutecznej liczby atomowej, wpływając tym samym na zmianę natężenia rozproszonego promieniowania  $\beta$ . Na przykład zmiana zawartości Fe (żelaza) 1% w węglu daje efekt równoważny 3% popiołu [5].

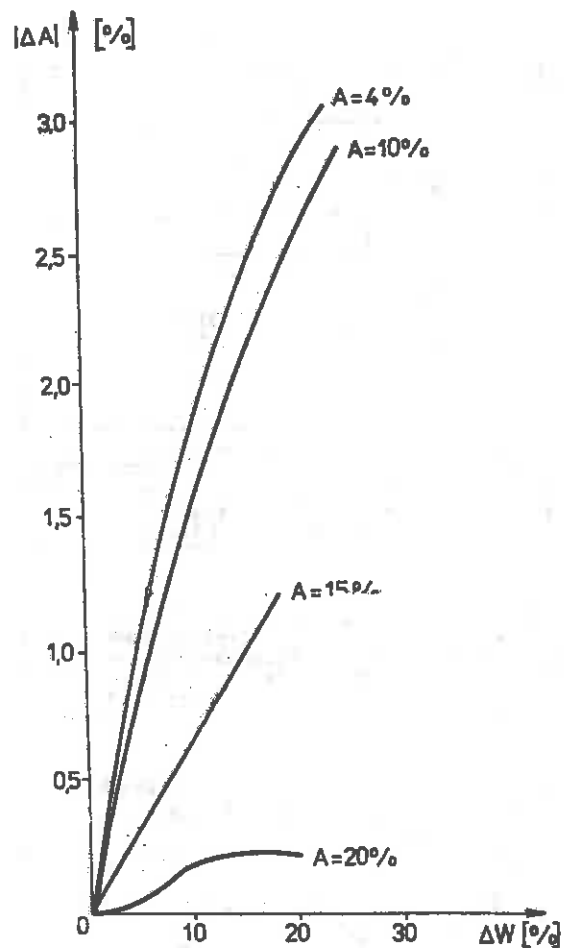


Rys. 3.9. Widok czołowej płyty popiołomierza IMP<sub>w</sub>: 1 - mikroamperomierz, 2 - wskaźnik ustawiania standardu, 3 - pokrętło KOMPENSACJA, 4 - przycisk CZUŁOŚĆ, 5 - potencjometr ZEROWANIE DOKŁADNE, 6 - potencjometr ZEROWANIE ZGRUBNE, 7 - wyłącznik KOMORA, 8 - wyłącznik sieciowy, 9 - uchwyty panelu szufladkowego, 10 - standard zerujący, 11 - panel szufladkowy, 12 - pojemnik na szufladki

Innym czynnikiem, który istotnie wpływa na dokładność oznaczenia, jest zawartość wilgoci. Największe wpływy obserwuje się dla niskich zawartości popiołu, najmniejsze zaś dla popiołu około 17% - co można zobaczyć na rys. 3.10.

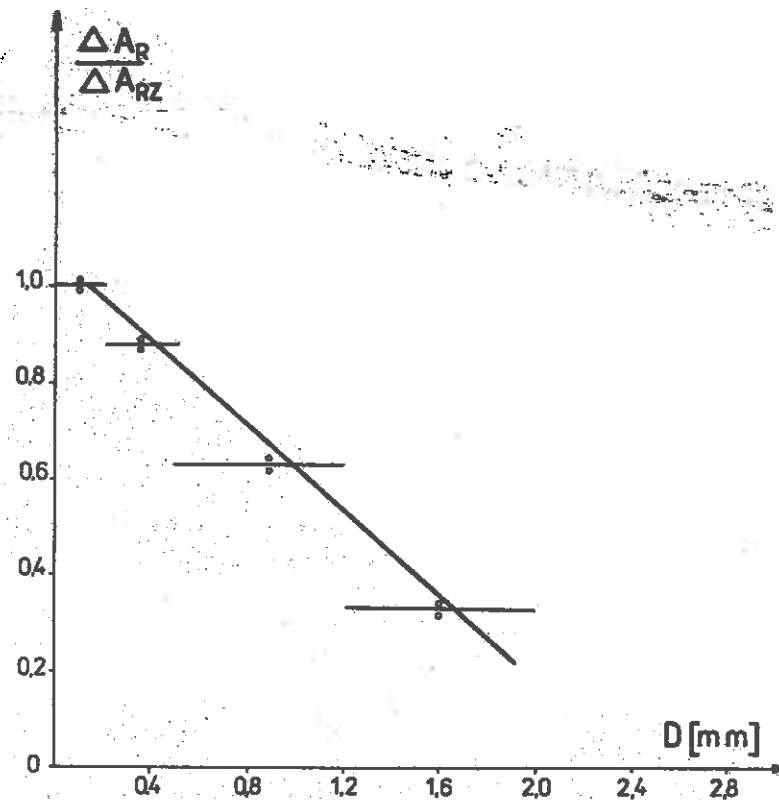
Substancja mineralna w węglu występuje w postaci oddzielnych ziarn i różnej wielkości wprysnięć (patrz rozdział 2), co jest przyczyną przypadkowości i niejednorodności gromadzenia się popiołu w próbce.

W celu uzyskania reprezentatywności prowadzi się wielokrotne mieszanie próbki i wykonanie pomiaru po każdym mieszaniu. Trzeba stwierdzić, że natężenie promieniowania od zawartości popiołu jest funkcją parametryczną, w której parametr określony jest przez wielkość ziarn. Efektu tego nie można wyeliminować mieszaniem czy też wielokrotnym przesiewaniem próbki, można jedynie zmniejszyć go przez maksymalne ograniczenie wymiaru ziarn w próbce. Przy czym wymiary te będą różne dla różnych rodzajów węgla i energii promieniowania oraz różnych rozkładów wielkości ziarn.



3.10. Zależność między bezwzględną wartością błędów oznaczeń zawartości popiołu a przyrostem zawartości wody  $\Delta W$

Dla węgla uziarnienie  $0 \div 0,2$  i  $0 \div 1,5$  mm nie wpływa istotnie na zmiany natężenia promieniowania, podyktowane zmianą uziarnienia (efektu ziarnowego); natomiast dodanie bądź też pozostawienie w próbce gruboziarnistej frakcji skały płonej obniża dokładność pomiaru, co pokazuje rysunek 3.11.



Rys. 3.11. Zależność doświadczalna między znormalizowanym przyrostem zawartości popiołu oznaczonym radiometrycznie a wielkością ziarna kamienia  $D$ :  $\Delta A_R$  - przyrost  $A$  z radiometrycznych oznaczeń,  $\Delta A_{RZ}$  - rzeczywisty przyrost zawartości popiołu

### 3.3.1. Aparatura i przyrządy

- Radiometryczny miernik IMP<sub>w</sub> - rysunek 3.9.
- Suszarka pozwalająca utrzymać temperaturę  $323 \pm 5$  K ( $50 \pm 5^\circ\text{C}$ ).
- Taca wykonana z blachy nierdzewnej.
- Naczynia szklane o pojemności  $750 \text{ cm}^3$  z odpowiednio doszlifowanymi korkami.

### 3.3.2. Wykonanie oznaczenia

Oznaczenie przeprowadza się zgodnie z PN-75/G-04527. Metoda ta polega na porównaniu natężenia promieniowania  $\beta$ , rozproszanego przez próbkę węgla i przez standaryzowaną płytkę kompensacyjną. Zawartość popiołu odczytuje się z wykresu, który przedstawia zależność zawartości popiołu od wskazania płytki kompensacyjnej.

Z próby węgla przygotowuje się 30 próbek ogólnych o zawartości popiołu 3 ± 30%. Z próbek tych należy pobrać próbki analityczne do oznaczenia zawartości popiołu metodą radioizotopową, a także próbki do oznaczenia zawartości popiołu metodą spalania. Próbki te pobiera się i przygotowuje do sporządzania krzywej wzorcowania popiołomierza (dlatego, że metoda radiometryczna nie jest metodą bezpośrednią).

W celu przygotowania próbki analitycznej do oznaczenia należy średnią próbkę laboratoryjną, która jest przygotowana z próbki ogólnej, zgodnie z PN-74/G-04502, rozdrobnić < 1,6 mm i pomniejszyć do masy 1000 g. Pomniejszenia można przeprowadzić mechanicznie lub ręcznie. W tym celu, po usypaniu stożka węgla i spłaszczeniu go do warstwy o grubości 10 cm, pobiera się z 20 miejsc, równomiernie rozmieszczonych, 50 g procy, które zsypuje się razem.

Tak otrzymaną próbkę węgla suszy się w suszarce przez okres 4 godzin w temperaturze  $323 \pm 5$  K ( $50 \pm 5$ °C), a następnie pozostawia w temperaturze pokojowej (w celu osiągnięcia stanu równowagi z wilgocią atmosferyczną). Po wysuszeniu węgiel zsypuje się do naczynia i szczelnie zamyka; jest to próbka przeznaczona do oznaczenia zawartości popiołu metodą radiometryczną.

Dalszym etapem jest sporządzenie krzywej wzorcowania popiołomierza, którą wykonuje się raz na kwartał w sposób następujący. Oznacza się zawartość popiołu w 30 próbkach węgla metodą radioizotopową oraz w 30 próbkach metodą spalania. Wyniki zestawia się w tabeli i wykreśla się krzywą wzorcowania za pomocą jednego z dwóch sposobów:

1. Otrzymane wyniki dzieli się na 6 klas po 5 wyników. Dla każdej klasy oblicza się średnią arytmetyczną. Dalej, w układzie kartezjańskim, na osi rzędnych nanosi się średnie arytmetyczne wyników zawartości popiołu w klasach otrzymanych metodą spalania, a na osi odciętych - otrzymane przy użyciu miernika. Po wyznaczeniu punktów przecięcia się odpowiadających sobie par, wykreśla się krzywą. Proponuje się, ażeby na osi rzędnych 1 cm odpowiadał 1% zawartości popiołu (m. spalania), a na osi odciętych 0,5 mm powinno odpowiadać 1 działce kompensacyjnej płytki standardowej.

2. Wykorzystując metodę najmniejszych kwadratów oblicza się za pomocą EMC parametry równania krzywej wzorcowania:

$$y = ax^4 + bx^3 + cx^2 + dx + e \quad (3.2)$$

gdzie:  $y$  - zawartość popiołu, %.

$x$  - wskazanie kompensacyjnej płytki standardowej, mm.

Ważnym problemem jest wyznaczenie średniego odchylenia kwadratowego pojedynczego wskazania w danej serii wskazań popiołomierza. W tym celu z próbki przygotowanej (jak to opisano na początku tego paragrafu) pobiera się około 250 g węgla i wykonuje pomiar za pomocą popiołomierza. Pobraną odmatkę, po wykonaniu pomiaru, wyciupa się z powrotem do naczynia i dokładnie miesza. Czynność tę należy wykonywać 30 razy. Mając otrzymane wartości, oblicza się średnią arytmetyczną wartość wskazań popiołomierza ( $\bar{x}$ ) za pomocą wzoru:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad \text{mm} \quad (3.3)$$

gdzie:  $x_i$  -  $i$ -te wskazanie płytki kompensacyjnej, mm

$n$  - liczba pomiarów.

Mając średnią arytmetyczną wskazań popiołomierza, można obliczyć już średnie odchylenie kwadratowe pojedynczego wskazania w danej serii za pomocą wzoru:

$$s = \left[ \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{mm} \quad (3.4)$$

$x_i$ ,  $\bar{x}$ ,  $n$  - jak we wzorze (3.3).

W przypadku gdy różnica dwóch wskazań popiołomierza jest ( $|x_1 - x_2| \leq 2s$ ), wówczas oblicza się średnią arytmetyczną wskazań i przyjmuje się ją za wynik pomiaru. Jeżeli różnica dwóch wskazań miernika jest ( $|x_1 - x_2| > s$ ), wówczas należy wykonać trzeci pomiar i obliczyć średnią arytmetyczną wszystkich trzech pomiarów oraz obliczyć iloraz ( $d$ ) za pomocą wzoru:

$$d = \frac{|x_n - \bar{x}|}{s} \quad \text{mm} \quad (3.5)$$

gdzie:  $x_n$  - wskazanie płytki kompensacyjnej, które różni się najwięcej od średniej arytmetycznej wskazań, mm,

$\bar{x}$  - średnia arytmetyczna wskazań popiołomierza, obliczona za pomocą wzoru (3.3), mm,

$s$  - średnie odchylenie kwadratowe pojedynczego wskazania w danej serii wskazań popiołomierza, obliczone za pomocą wzoru (3.4), mm.

1. Gdy  $d \leq 1,82$ , to przyjmuje się za wynik pomiaru średnią arytmetyczną wszystkich trzech wskazań.

2. Gdy  $d > 1,82$ , to wykonuje się czwarty pomiar i oblicza średnią arytmetyczną wskazań tych pomiarów oraz ilorzaz ( $d$ ) za pomocą wzoru (3.5).

3. Gdy  $d > 2,04$ , wówczas wskazania różniące się najwięcej od średniej arytmetycznej wskazań  $x$  odrzuca się i za wynik przyjmuje się średnią arytmetyczną trzech wskazań.

Średni błąd krzywej wzorcowania popiołomierza, dla próbek węgla w stanie analitycznym ( $a_k^a$ ), oblicza się za pomocą wzoru:

$$a_k^a = \left\{ \frac{1}{n-2} \sum_{i=1}^n [A_i^a(R) - A_i^a]^2 \right\}^{\frac{1}{2}}, \% \quad (3.5)$$

gdzie:  $n$  - liczba oznaczeń,

$A_i^a(R)$  - zawartość popiołu w  $i$ -tej próbce (stan analityczny), oznaczona metodą radioizometryczną, %.

$A_i^a$  - zawartość popiołu w  $i$ -tej próbce (stan analityczny), oznaczona metodą spalania, %.

W przypadku gdy średni błąd krzywej wzorcowania popiołomierza jest  $> 0,6\%$ , przy zawartości popiołu 3-18% lub 1,5% przy zawartości popiołu  $> 18\%$ , wówczas wykonuje się dodatkowe oznaczenia. Pomiar wykonuje się na próbce 250 g. Wartość odczytaną na popiołomierzu nanosi się na wykres wzorcowania i odczytuje zawartość popiołu w węglu.

Dopuszczalna różnica pomiędzy wynikami, wykonanymi w tym samym laboratorium i z tej samej próbki węgla dla stanu analitycznego  $A^a(R)$ , powinna wynieść:

- 0,3% bezwzględne dla węgla koksujących,
- 0,5% bezwzględne dla węgla energetycznych,
- 2,0% bezwzględne dla przerostów z odpadów.

Za wynik oznaczenia przyjmuje się średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczeń, które wykonane są w tym samym laboratorium, z tej samej próbki. Wynik zaokręga się do 0,1.

### 3.4. CIĄGŁY POMIAR ZAWARTOŚCI POPIOŁU MIERNIKIEM RADIOMETRYCZNYM

Ciągły pomiar zawartości popiołu miernikiem radiometrycznym wykonuje się według PN-79/G-04541, która zaleca ciągły pomiar w warunkach produkcyjnych dla węgla o uziarnieniu  $0 + 30$  mm. Metoda ta może być stosowana przy następujących badaniach:

- węgla surowego,
- nadawy, która kierowana jest do poszczególnych urządzeń zakładu przerobczego w celu regulacji tych urządzeń dla uzyskania wymaganych parametrów w produktach końcowych,

- produktów końcowych (koncentratów, przerostów, odpadów) w celu określenia skuteczności procesów,

- określenia jakości sortymentów handlowych.

Pomiar ciągły charakteryzuje się tym, że w każdej chwili inna część materiału podlega badaniu. Zasada tej metody polega na tym, że wykorzystuje się zależność pomiędzy zawartością substancji mineralnych a wielkością promieniowania  $X$  lub  $\beta$ , które są mierzone miernikiem.

#### 3.4.1. Wzorcowanie miernika

Miernikiem wykonuje się pomiary zawartości popiołu w co najmniej 30 próbkach ciągłych. Pomiar musi być wykonany na węglu tego samego typu i tej samej klasy ziarnowej. Otrzymane wyniki zestawia się tak, jak to pokazano w tabeli 3.3. Równoległe z pomiarem miernikiem z każdej próbki ciągłej pobiera się jedną próbkę ogólną. Z każdej próbki ogólnej przygotowuje się próbkę analityczną. W tak przygotowanych próbkach analitycznych oznacza się zawartość popiołu za pomocą metody spalania (PN-72/G-04512, rozdział 3.1.). Otrzymane wyniki zawartości popiołu w stanie analitycznym  $-A^a$ , należy przeliczyć na zawartość popiołu w stanie roboczym  $-A^r$ . Otrzymane wyniki należy zestawić w odpowiedniej tabeli (tab. 3.3).

T a b e l a 3.3

Wzór tabeli do krzywej wzorcowania

| Numer kolejnej próbki | Wskazania mierników | Zawartość popiołu oznaczenia metodą spalania $A^r$ [%] |
|-----------------------|---------------------|--|
|                       |                     |  |

Mając zestawione wskazania miernika (tab. 3.3) oraz wyniki zawartości popiołu otrzymane według metody spalania, obliczamy ich średnie arytmetyczne. Średnia arytmetyczna zawartość popiołu w węglu w stanie roboczym  $-A^r$ , oznaczona metodą spalania, jest obliczana za pomocą wzoru:

$$\bar{A}^r = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n A_i^r \quad (3.7)$$

gdzie:  $A_i^r$  - zawartość popiołu w  $i$ -tej próbce węgla, %,  
 $n$  - liczba próbek.



Średnia arytmetyczna wskazań miernika jest obliczana za pomocą wzoru:

$$\bar{l} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n l_i \quad (3.8)$$

gdzie:  $l_i$  - wskazanie miernika dla  $i$ -tej próbki,  
 $n$  - liczba próbek.

Mając obliczoną średnią arytmetyczną zawartość popiołu oraz średnią arytmetyczną wskazań miernika, należy obliczyć współczynnik korelacji między zawartością popiołu a wskazaniem miernika. Współczynnik korelacji ( $r$ ) oblicza się za pomocą wzoru:

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (A_i^r - \bar{A}^r) (l_i - \bar{l})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (A_i^r - \bar{A}^r)^2 \sum_{i=1}^n (l_i - \bar{l})^2}} \quad (3.9)$$

Mając obliczony współczynnik korelacji, należy z tablic matematycznych bądź z tabeli 3.4 odczytać wartość krytyczną współczynnika korelacji ( $r_{\alpha}$ ) dla poziomu istotności ( $\alpha$ ), wynoszącego 0,05, i stopni swobody ( $f$ ) równych  $n-2$ ; gdzie  $n$  jest liczbą pobranych próbek.

T a b e l a 3.4

Krytyczne wartości współczynnika korelacji  
w zależności od ilości próbek

| Liczba próbek<br>$n$ | Krytyczne wartości<br>współczynnika korelacji<br>dla $f = 0,05$ |
|----------------------|---|
| 1                    | 2   |
| 1                    | 0,99692   |
| 2                    | 0,95000   |
| 3                    | 0,8783  |
| 4                    | 0,8114  |
| 5                    | 0,7545  |
| 6                    | 0,7067  |
| 7                    | 0,6664  |
| 8                    | 0,6319  |
| 9                    | 0,6021  |
| 10                   | 0,5760  |

cd. T a b e l i 3.4

| 1   | 2      |
|-----|--------|
| 11  | 0,5529 |
| 12  | 0,5324 |
| 13  | 0,5139 |
| 14  | 0,4973 |
| 15  | 0,4821 |
| 16  | 0,4683 |
| 17  | 0,4555 |
| 18  | 0,4439 |
| 19  | 0,4329 |
| 20  | 0,4227 |
| 25  | 0,3809 |
| 30  | 0,3494 |
| 35  | 0,3246 |
| 40  | 0,3044 |
| 45  | 0,2875 |
| 50  | 0,2732 |
| 60  | 0,2500 |
| 70  | 0,2319 |
| 80  | 0,2172 |
| 90  | 0,2050 |
| 100 | 0,1946 |

Jeżeli bezwzględna wartość współczynnika korelacji jest mniejsza od wartości krytycznej, a więc ( $|r| < |r_{\alpha}|$ ), to wówczas zależność między zawartością popiołu w węglu i wskazaniem miernika ma charakter nieliniowy i krzywą wzorcowania należy wyznaczyć metodami statystyki matematycznej.

Jeżeli ( $|r| \geq |r_{\alpha}|$ ), to zależność między zawartością popiołu w węglu a wskazaniem miernika ma charakter liniowy. Wówczas krzywą wzorcowania wyznaczamy metodą najmniejszych kwadratów, za pomocą wzoru:

$$A(l) = b_0 + b_1 l \quad (3.10)$$

gdzie:

$$b_1 = \frac{\sum_{i=1}^n (A_i^r - \bar{A}^r) (l_i - \bar{l})}{\sum_{i=1}^n (l_i - \bar{l})^2}$$

$$b_0 = \bar{A}^r - b_1 \bar{l}$$

Objaśnienia jak we wzorze (3.7) i (3.8).

### 3.4.2. Dokładność pomiaru

Odchylenie średnie kwadratowe pojedynczego pomiaru od krzywej wzorcowania ( $s$ ) oblicza się za pomocą wzoru:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (A_i^r)^2 - b_0 \sum_{i=1}^n (A_i^r) - b_1 \sum_{i=1}^n A_i^r - 1_1}{n - 2}}, \% \quad (3.11)$$

$A_i^r$ ,  $1_1$ ,  $b_0$ ,  $b_1$  - tak jak we wzorze (3.10).

Błąd średni ciągłego pomiaru ( $s_M$ ) oblicza się za pomocą wzoru:

$$s_M = \sqrt{s^2 - s_0^2}, \% \quad (3.12)$$

gdzie:  $s$  - jak we wzorze (3.11),

$s_0$  - błąd pobrania i przygotowanie próbki węgla oznaczania popiołu metodą spalania (PN-74/G-04502, rozdz. 3.1).

Błąd średni pomiarów ( $s_k$ ) obliczamy za pomocą wzoru:

$$s_k = \frac{s_M}{\sqrt{k}}, \% \quad (3.13)$$

gdzie:  $s_M$  - jak we wzorze (3.12),

$k$  - liczba próbek ciągłych w serii pomiarów,

### 3.4.3. Pomiar zawartości popiołu

Po przygotowaniu wywzorcowanego miernika dla danego węgla należy wykonać, zgodnie z instrukcją obsługi, pomiar. Otrzymaną w wyniku pomiaru wielkość (1) należy przetworzyć na zawartość popiołu ( $A$ ) przy wykorzystaniu krzywej wzorcowania.

Jako wynik pomiaru zawartości popiołu w ciągłych próbkach pojedynczych podaje się zawartość popiołu oraz błąd średni (wzór 3.12). W przypadku pomiaru zawartości popiołu w partii węgla podaje się: średnią arytmetyczną zawartość popiołu w próbkach ciągłych, błąd średni serii pomiarów (wyliczony za pomocą wzoru 3.13) oraz zawartość popiołu w poszczególnych próbkach.

### 3.4.4. Kontrola pracy miernika

Działanie miernika radiometrycznego należy przeprowadzić zgodnie z instrukcją obsługi. Sprawdzenie przeprowadza się przy każdorazowej instalacji miernika, przed i po rozpoczęciu pracy oraz przy długotrwałym pomiarze. Co najmniej raz na dobę należy przeprowadzić kontrolę poprawności pomiaru. W tym celu z dowolnej próbki ciągłej pobiera się jedną próbkę ogólną, przygotowuje z niej próbkę analityczną i oznacza zawartość popiołu metodą spalania. Następnie oblicza się różnicę między wynikami za pomocą wzoru:

$$\Delta = A_p^r - A_p \quad (3.14)$$

gdzie:  $A_p^r$  - zawartość popiołu w próbce analitycznej otrzymana metodą spalania, %,

$A_p$  - zawartość popiołu w próbce ciągłej, z której pobrano próbkę ogólną kontrolną, otrzymana miernikiem, %.

Jeżeli różnica między wynikami  $|\Delta| < 2 s_M$ , to wówczas uzyskane wyniki należy uważać za poprawne. Jeżeli natomiast różnica między wynikami  $|\Delta| > 2 s_M$ , to wówczas należy z 4 próbek ciągłych pobrać dodatkowo cztery próbki ogólne. Z próbek tych przygotować próbki analityczne, oznaczyć w nich zawartość popiołu za pomocą metody spalania i zestawzić w odpowiedniej tabeli (tab. 3.5).

T a b e l a 3.5

Wzór tabeli do kontroli miernika

| Data | Numer próbki | Zawartość popiołu w kontrolnej próbce ciągłej mierzona miernikiem, $A_p$ [%] | Zawartość popiołu w kontrolnej próbce ciągłej oznaczona metodą spalania $A_p^r$ [%] | Różnica między wynikami $A_p^r - A_p$ [%] |
|------|--------------|--|---|---|
|      |              |  |   |   |

Z kolei należy obliczyć średnią bezwzględnych różnic ( $\Delta_j$ ) między otrzymanymi wynikami za pomocą wzoru:

$$\Delta_j = \sum_{j=1}^4 \frac{A_{dj}^r - A_{dj}}{4} ; \% \quad (3.15)$$

gdzie:  $A_{dj}^r$  - zawartość popiołu w j-tej próbce dodatkowej, otrzymana metodą spalania, %.

$A_{dj}$  - zawartość popiołu w j-tej próbce dodatkowej, otrzymana metodą radiostryczną, %.

Ponadto należy także obliczyć średnią bezwzględnych różnic ( $\Delta_k$ ) między wynikami dla 4 próbek kontrolnych pobranych w dniach poprzednich, za pomocą wzoru:

$$\Delta_k = \sum_{k=1}^4 \frac{A_{pk}^r - A_{pk}}{4} \quad (3.16)$$

gdzie:  $A_{pk}^r$  - zawartość popiołu w k-tej próbce otrzymana metodą spalania, %.

$A_{pk}$  - zawartość popiołu w k-tej próbce otrzymana radiostrycznie, %.

Następnie należy porównać średnie otrzymane z wzorów (3.15) i (3.16). W grupie próbek, których średnia jest większa, liczy się ilość próbek (a), których bezwzględna różnica jest większa od największej bezwzględnej różnicy występującej w drugiej grupie. Z kolei w grupie próbek, których średnia jest mniejsza, liczy się ilość próbek (b), których bezwzględna różnica jest mniejsza od najmniejszej bezwzględnej różnicy występującej w pierwszej grupie. Jeżeli  $(a + b) < 7$ , to wyniki otrzymane z pomiaru miernikiem należy uznać za dobre. Jeżeli  $(a + b) > 7$ , to należy przeprowadzić powtórne wzorcowanie miernika.

## 4. ANALIZA SKŁADU CHEMICZNEGO POPIOŁU

### 4.1. SPWODZENIE

Analizy składu popiołu dokonuje się poprzez oznaczenie zawartości najważniejszych elementów determinujących własności popiołu.

Popiół jest mieszaniną nieorganicznych składników węgla, która pozostaje po zupełnym spalaniu substancji organicznej. Jest on produktem, który w stosunku do pierwotnej substancji mineralnej występującej w węglu, jest zmieniony przez działanie utleniającego powietrza w wysokiej temperaturze. Znajomość składu chemicznego popiołu paliw stałych jest niezbędna dla prawidłowego przebiegu różnych procesów technologicznych, na przykład: spalania, zgazowania, procesu wielkopiecowego, produkcji cementów żużlowych i mas budowlanych.

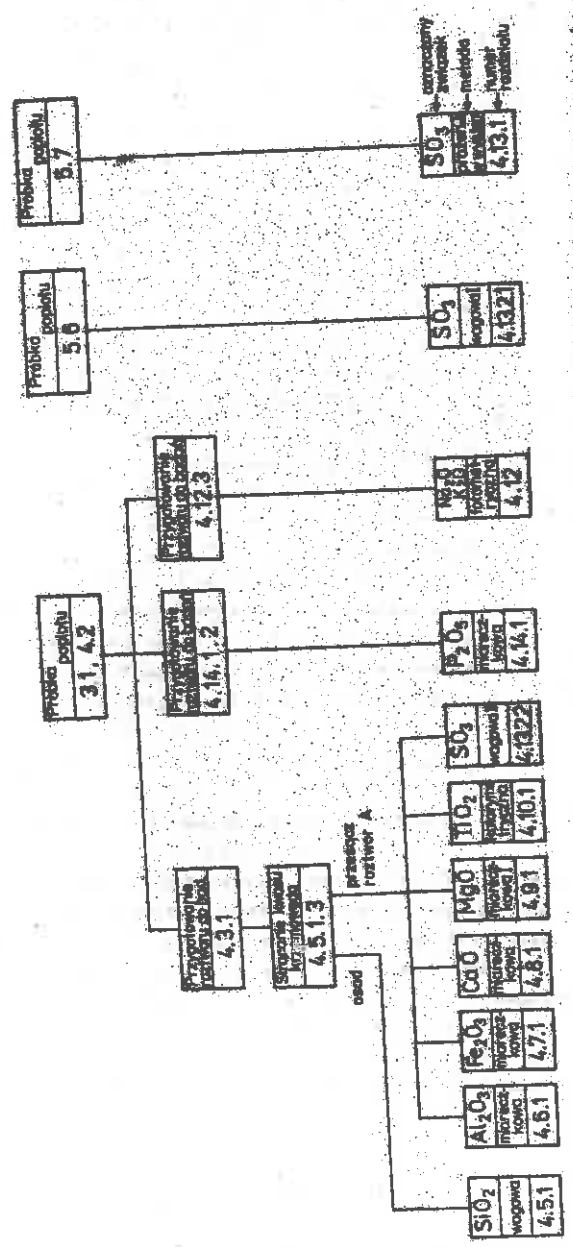
Całkowitą analizę popiołu wykonuje się w oparciu o roztwory powstałe przez trawienie kwasami stopów popiołu z węglanami metali alkalicznych, z wodorotlenkiem sodu lub bezpośrednio trawienie popiołu kwasami fluorowodorowymi i siarkowym. Na rys. 4.1 przedstawiono schemat badań w oparciu o pierwiastki roztwór; na rys. 4.2 na podstawie dwu pozostałych.

### 4.2. PRZYGOTOWANIE PRÓBK DO BADAŃ

Opisane w niniejszym rozdziale postępowanie określono w normie PN-77/G-04528.00.

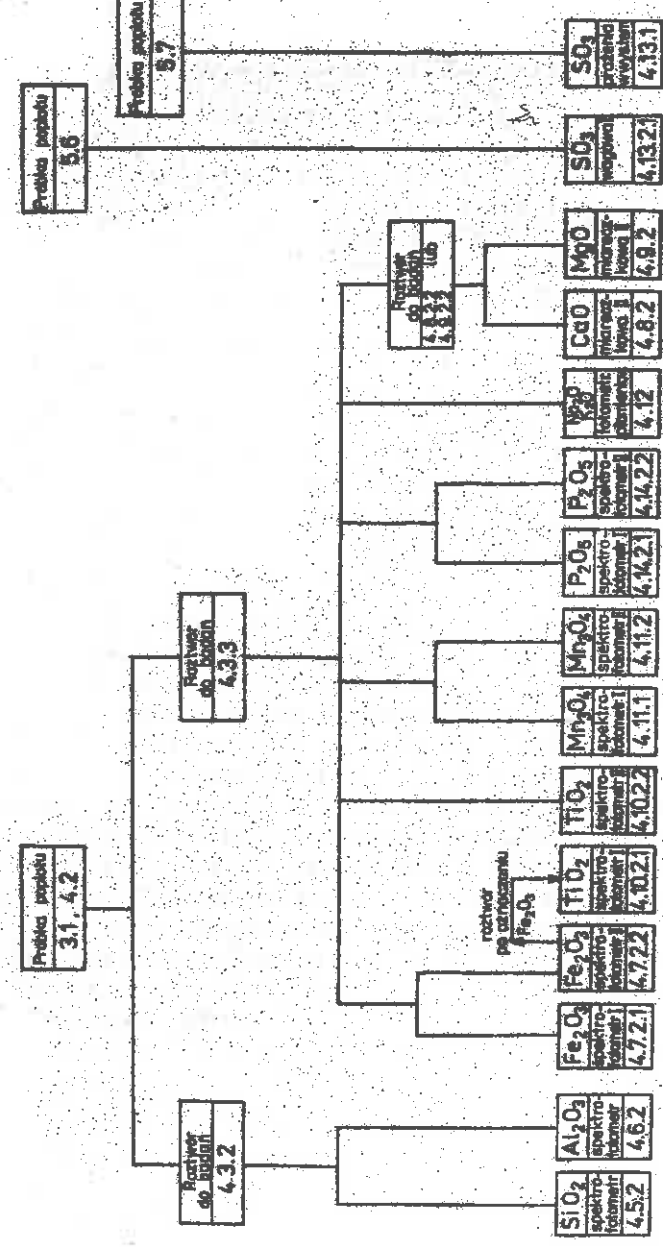
Próbka popiołu do badań jest pozostałością z oznaczenia zawartości popiołu metodą spalania (rozdz. 3.1). Przygotowanie próbki polega na jej rozraniu w moździerzu agatowym lub agalitywym do ziarn przechodzących przez sito o oczkach 0,063 mm. Masa próbki nie powinna być mniejsza niż 5 g. Przechowuje się ją w szczelnie zamkniętym naczyniu.

W przypadku oznaczania zawartości trójtlenku siarki  $SO_3$  metodą wagową (rozdz. 4.13.2) oraz prądnictwa w wysokiej temperaturze (rozdz. 4.13.1) próbki do tych oznaczeń powinny mieć masę co najmniej 1 g.



Rys. 4.1. Schemat analizy składu popiołu na bazie rozmiaru powstałego przez trawienie kwasami, stopni popiołu z węglanami metali alkalicznych

Urszula Lorenz



Rys. 4.2. Schemat analizy składu popiołu na bazie roztworów powstałych przez trawienie kwasami stopni popiołu z wodorotlenkiem sodu i bezpośrednio trawienie popiołu kwasami

#### 4.3. PRZYGOTOWANIE ROZTWORÓW DO BADAŃ

##### 4.3.1. Przygotowanie roztworu do badań ze stopu popiołu z węglanami metali alkalicznych

###### 4.3.1.1. Aparatura i przyrządy

- Elektryczny piec, umożliwiający wymianę powietrza, wyposażony w termoregulator pozwalający na utrzymanie stałej temperatury w zakresie do 1373 K (1100°C), lub palnik duchawkowy.
- Tygiel platynowy pojemności 30 ÷ 40 cm<sup>3</sup> z pokrywką.

###### 4.3.1.2. Odczynniki i roztwory

- Azotan sodowy (NaNO<sub>3</sub>) cz.d.a.
- Kwas solny (HCl) cz.d.a. (1,18), roztwór 1 + 1.
- Węglan sodowy (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) cz.d.a., bezwodny, sproszkowany lub mieszanina równych mas węglanu sodowego cz.d.a., bezwodnego sproszkowanego i węglanu potasowego (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) cz.d.a., bezwodnego sproszkowanego.

###### 4.3.1.2. Stapienie odważki popiołu i przygotowanie roztworów do badań

Z przygotowanej do badań próbki popiołu (rodz. 4.2) odważa się w tyglu platynowym około 1g z dokładnością do 0,0002 g. Następnie 6 ÷ 8 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> miesza się z 0,1 g NaNO<sub>3</sub> i większą część tej mieszaniny łączy z odważką popiołu w tyglu, a pozostałą część pokrywa powierzchnię mieszaniny w tyglu. Ilość substancji w tyglu nie powinna być większa niż  $\frac{1}{3}$  jego wysokości. Tygiel należy przykryć pokrywką i wstawić do pieca. Stapienie substancji należy prowadzić aż do uzyskania płynnego stopu (temperatura pieca 1173 ÷ 1273 K (900 ÷ 1000°C)) i pozostawić tak bez zmiany temperatury przez około 30 min. Po zakończeniu stapienia tygiel należy ochłodzić, zanurzając go ostrożnie w wadzie destylowanej, uważając, aby woda nie dostała się do wnętrza tygla. Następnie tygiel składa się do zlewki pojemności 400 cm<sup>3</sup>, przykrywa lejkiem i wyługowuje stop przy użyciu 50 cm<sup>3</sup> kwasu solnego (1 + 1) z tygla i jego pokrywką. Po wyługowaniu tygla, pokrywką i lejkiem należy przemyć wodą destylowaną, dołączając ją do roztworu w zlewce. Równoległe z przygotowaniem roztworu do badań przygotowuje się roztwór do ślepej próby. Stapieniu poddaje się same odczynniki, bez odważki popiołu, a dalszy tok postępowania jest analogiczny.

##### 4.3.2. Przygotowanie roztworu do badań ze stopu popiołu z wodorotlenkiem sodowym

###### 4.3.2.1. Aparatura i przyrządy

- Butelki z polietylanu pojemności około 1000 cm<sup>3</sup>, 3 sztuki.
- Piec elektryczny (analogiczny jak w 4.3.1.1).
- Tygiel srebrny lub niklowy, o pojemności około 50 cm<sup>3</sup>.

###### 4.3.2.2. Odczynniki i roztwory

- Kwas solny (HCl) cz.d.a. (1,18), roztwór (1 + 1).
- Wodorotlenek sodowy (NaOH) cz.d.a., granulki.

###### 4.3.2.3. Stapienie odważki popiołu i przygotowanie roztworów do badań

Z przygotowanej próbki popiołu odważa się w tyglu około 0,05 g z dokładnością do 0,0002 g. Pokrywa się ją warstwą wodorotlenku sodowego (ok. 2 g) i stapia przez 10 min w piecu ogrzanym do temperatury 873 K (600°C). Otrzymany stop ochładza się do temperatury pokojowej, mieszając go od czasu do czasu ruchem wirnym. Do ochłodzonego stopu dodaje się około 25 cm<sup>3</sup> wody i pozostawia co najmniej przez jedną godzinę, a najlepiej przez całą noc. Następnie całą zawartość tygla należy przenieść do zlewki o pojemności 500 cm<sup>3</sup> zawierającej 400 cm<sup>3</sup> wody i 20 cm<sup>3</sup> roztworu kwasu solnego, przy czym używając tygla niklowego należy uważać, aby nie zetknął się z kwasem. Roztwór przenosi się do kolby pomiarowej o pojemności 1000 cm<sup>3</sup>, wmytej uprzednio roztworem kwasu solnego i wodą, dopełnia wodą do kreski, miesza i pozostawia do zniknięcia zamętnienia. Ostatecznie otrzymany roztwór przechowuje się dla uniknięcia przedostawania się krzemionki do roztworu w butelkach polietylenowych. Równoległe przygotowuje się roztwór do ślepej próby, ze stopu nie zawierającego odważki popiołu.

##### 4.3.3. Przygotowanie roztworu do badań przez wytrawianie popiołu kwasami fluorowodorowym i siarkowym

###### 4.3.3.1. Przyrządy

- Tygiel lub parownica platynowa o pojemności około 50 cm<sup>3</sup>.

###### 4.3.3.2. Odczynniki i roztwory

- Kwas azotowy (HNO<sub>3</sub>) cz.d.a. (1,42).
- Kwas fluorowodorowy (HF) cz.d.a. (1,13).
- Kwas siarkowy (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) cz.d.a. (1,84), roztwór 1 + 1.

#### 4.3.3.3. Wytężanie próbki popiołu

Z przygotowanej do badań próbki popiołu należy odważyć w tyglu platynowym (parownicy) około 0,400 g  $\pm$  0,0005 g z dokładnością do 0,0002 g. Następnie należy do tygla (parownicy) dodać 1,5 cm<sup>3</sup> roztworu kwasu siarkowego (1 + 1) i około 10 cm<sup>3</sup> kwasu fluorowodorowego. Tygiel unieszcza się na łaźni wodnej, odparowuje większą część kwasu fluorowodorowego i dodaje 1 cm<sup>3</sup> kwasu azotowego. Należy nadal ogrzewać, aż do całkowitego usunięcia dymów trójtlenku siarki. Tygiel (parownicę) z zawartością należy ochłodzić, dodać 3 cm<sup>3</sup> kwasu azotowego i około 20 cm<sup>3</sup> wody destylowanej i ogrzewać na łaźni wodnej przez 30 min. Następnie zawartość tygla przelania się do kolby o pojemności 250 cm<sup>3</sup>, chłodzi roztwór do temperatury pokojowej, dopełnia wodę do kreski i miesza.

W związku z możliwością przechodzenia alkaliów ze szkła kolby pomocniczej do roztworu do badań, zawartości tlenków sodowego i potasowego należy oznaczać w dniu przygotowania roztworu. Roztwór lub część roztworu przeznaczoną do oznaczania alkaliów (25 cm<sup>3</sup>) należy przechowywać w butelce z polistyrenu. Równolegle przygotowuje się roztwór do ślepej próby, bez użycia odważki popiołu.

#### 4.4. OZNACZANIE STRAT PRZY PRAŻENIU

Oznaczanie strat przy prażeniu polega na prażeniu przygotowanej do analizy próbki popiołu do stałej masy oraz na wagowym oznaczeniu ubytku masy badanej próbki. Należy zaznaczyć, że niektóre popioły przemysłowe po prażeniu wykazują przyrost, a nie ubytek badanej próbki.

##### 4.4.1. Aparatura i przyrządy

- Piec elektryczny, pozwalający na wymianę powietrza, wyposażony w termoregulator pozwalający na utrzymanie stałej temperatury 1088  $\pm$  5 K (815  $\pm$  15°C).
- Tygiel porcelanowy, platynowy lub kwarcowy, o pojemności około 40 cm<sup>3</sup>.

##### 4.4.2. Wykonanie oznaczenia

Z przygotowanej do analizy próbki popiołu (rozdz. 4.2) należy odważyć w wyprażonym do stałej masy tyglu 1 g popiołu z dokładnością do 0,0002 g. Tygiel z próbką praży się w piecu w temperaturze 1088  $\pm$  5 K (815  $\pm$  15°C) tak długo, aż różnica między dwoma kolejnymi ważeniami będzie mniejsza niż 0,0004 g. Straty przy prażeniu popiołu (X) oblicza się w procentach, wg wzoru:

$$X = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100, \%$$

(4.1)

$m_1$  - masa tygla z próbką popiołu przed prażeniem, g.

$m_2$  - masa tygla z próbką popiołu po prażeniu, g.

$m$  - masa tygla, g.

Za wynik końcowy oznaczenia należy uważać średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczeń zaokrąglonych do 0,01. Różnica między wynikami dwóch równoległych oznaczeń nie powinna być większa niż 10% wyniku niższego.

#### 4.5. OZNACZANIE ZAWARTOŚCI KRZEMIONKI

##### 4.5.1. Metoda wagowa

Oznaczanie zawartości krzemionki polega na wytręceniu kwasem solnym kwasu krzemowego z roztworu do badań, odparowaniu i prażeniu najpierw osadu kwasu krzemowego, a następnie osadu z kwasem fluorowodorowym, pomiarze mas otrzymanych osadów i obliczeniu na tej podstawie zawartości krzemionki w popiole.

##### 4.5.1.1. Aparatura i przyrządy

- Piec elektryczny, pozwalający na wymianę powietrza, zaopatrzony w termoregulator, pozwalający na utrzymanie stałej temperatury w zakresie do 1373 K (1100°C).
- łaźnia wodna.
- Tygiel platynowy o pojemności 30 ÷ 40 cm<sup>3</sup> z pokrywką.

##### 4.5.1.2. Oczynniki i roztwory

- Kwas fluorowodorowy (HF) cz.d.s. (1,13).
- Kwas siarkowy (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) cz.d.s. (1,84), roztwór 1 + 1.
- Kwas solny (HCl) cz.d.s. (1,19), roztwory 10-procentowy i 1-procentowy.

##### 4.5.1.3. Wykonanie oznaczenia

Uprzednio przygotowany roztwór do badań (rozdz. 4.3.1) należy odparować do sucha na łaźni wodnej. Pozostałą w zlewce substancję zwilża się kwasem solnym (1,19) i odparowuje do sucha. Czynności te powtarza się dwukrotnie. Ostateczną pozostałość w zlewce suszy się przez 1 godz. w suszarce w temperaturze około 383 K (110°C). Po zakończeniu suszenia zlewkę z substancją należy ochłodzić, następnie zwilżyć 50 cm<sup>3</sup> kwasu

solnego (1,19) i mieszając przeciekem szklanym rozcieńczyć 200 cm<sup>3</sup> gorącej wody destylowanej. Otrzymany roztwór należy przesączyć przez średni sączek do kolby pomiarowej o pojemności 500 cm<sup>3</sup>. Zlewkę należy przemyć gorącym 1-procentowym roztworem kwasu solnego w ilości 50 ± 100 cm<sup>3</sup>. Łajek z sączkiem z osadem kwasu krzemowego przenosi się nad drugą zlewkę i przemywa osad na sączku najpierw roztworem kwasu solnego z przemywania zlewki tak długo, aż osad stanie się biały, a następnie, kilka razy, gorącą wodę destylowaną o łącznej objętości 50 cm<sup>3</sup>. Przesącz z przemywania odparowuje się w drugiej zlewce, zwiła 25 cm<sup>3</sup> kwasu solnego (1,19) i rozcieńcza 100 cm<sup>3</sup> gorącej wody destylowanej przy równoczesnym mieszaniu przeciekem szklanym. Otrzymany roztwór przesącza się przez średni sączek do kolby pomiarowej o pojemności 500 cm<sup>3</sup> z roztworem uzyskanym przy pierwszym sączeniu. Zawartość kolby uzupełnia się do kreski 10-procentowym roztworem kwasu solnego i pozostawia się do oznaczeń Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, SO<sub>3</sub> oraz P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (roztwór A).

Drugi sączek z osadem przemywa się jak uprzednio 1-procentowym roztworem kwasu solnego i gorącą wodę destylowaną. Obydwa sączki z osadem kwasu krzemowego umieszcza się w uprzednio wyprażonym do stałej wagi tyglu platynowym, suszy się i ostrożnie spala w piecu, uważając, aby sączki nie zapalały się płomieniem. Po spaleniu sączków, temperaturę pieca podnosi się do 1373 K (1100°C) i osad w tyglu praży się przez 30 min. Tygiel po wyjęciu z pieca chłodzi się najpierw na powietrzu, następnie w eksykatorze do temperatury pokojowej i wagi się go (m<sub>1</sub>).

Wyprażony i ostudzony tygiel z krzemionką zwiła się kilkoma kroplami roztworu kwasu siarkowego (1 + 1) i 5 cm<sup>3</sup> kwasu fluorowodorowego. Zawartość tygla odparowuje się do zaniku białych dymów trójtlenku siarki. Całą czynność powtarza się drugi raz, a następnie tygiel praży się w piecu w temperaturze 1373<sup>0</sup>K (1100°C) przez 10 min. Po wyjęciu z pieca tygiel chłodzi się do temperatury pokojowej najpierw na powietrzu, potem w eksykatorze i wagi (m<sub>2</sub>).

Równoległe z oznaczaniem zawartości krzemionki w próbce popiołu oznacza się zawartość krzemionki w odczynnikach używanych do oznaczania. Należy postępować jak przy oznaczaniu krzemionki w próbce, używając jako wyjściowego roztworu przygotowanego do ślepej próby (rozdz. 4.3.1.3). Jeżeli konieczne jest przygotowanie roztworu do ślepych prób do oznaczenia Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, SO<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> należy postępować jak przy przygotowaniu roztworu A, łącząc przesącza z przemywania osadów kwasu krzemowego w kolbie pomiarowej o pojemności 500 cm<sup>3</sup>, dopełniając do kreski 10% roztworem kwasu solnego. Jest to tzw. roztwór B.

#### 4.5.1.4. Obliczanie wyniku oznaczania

Zawartość krzemionki (SiO<sub>2</sub>) oblicza się w procentach, wg wzoru:

$$\text{SiO}_2 = \frac{100 (m_1 - m_2) - m_3}{m}, \% \quad (4.2)$$

- m<sub>1</sub> - masa osadu, po odparowaniu bez dodatku kwasu fluorowego, g.
- m<sub>2</sub> - masa osadu, po odparowaniu z dodatkiem kwasu fluorowodorowego, g.
- m<sub>3</sub> - masa osadu otrzymanego w ślepej próbce, g.
- m - masa odważki popiołu, g.

Za wynik końcowy oznaczenia należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch równoległych oznaczeń. Dopuszczalne różnice między wynikami oznaczeń przedstawia poniższa tabela.

Tabela 4.1

| Zawartość krzemionki w popiele z węgla kamiennego (SiO <sub>2</sub> ) | Największa dopuszczalna różnica   |   |
|---|---|---|
|   | między wynikami równoległych oznaczeń, wykonanych w tym samym laboratorium z tej samej próbki popiołu | między wynikami końcowych oznaczeń, wykonanych w różnych laboratoriach z tej samej próbki popiołu |
| do 10%  | 0,3% bezwzględnego  | 0,5% bezwzględnego  |
| powyżej 10 do 20%   | 0,4% bezwzględnego  | 0,8% bezwzględnego  |
| powyżej 20%   | 0,5% bezwzględnego  | 1,0% bezwzględny  |

#### 4.5.2. Metoda spektrofotometryczna

Metoda polega na wytworzeniu heteropolikwasu krzemolibdenowego w reakcji kwasu krzemowego z molibdenem amonowym. Dtrzymany kwas redukuje się do błękitu krzemolibdenowego i dokonuje pomiaru jego absorbancji. Z krzywej wzorcowania odczytuje się masę krzemionki i na tej podstawie oblicza procentową zawartość krzemionki w popiele.

##### 4.5.2.1. Aparatura i przyrządy

- Spektrofotometr lub fotometr z pełnym wyposażeniem.

#### 4.5.2.2. Odczynniki i roztwory

- Kwas solny (HCl) cz.d.a. (1,19), roztwór 1 + 1.
- Kwas winowy (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>) cz.d.a., roztwór 10%.
- Molibdenian amonowy (Z.A.1).
- Odczynnik redukujący (Z.4.2).
- Dwutlenek krzemu, roztwór wzorcowy podstawowy (Z.4.3).
- Dwutlenek krzemu, roztwór wzorcowy roboczy (Z.4.4).
- Ślepy roztwór wzorcowy, przygotowuje się jak roztwór wzorcowy podstawowy lecz bez krzemionki.

#### 4.5.2.3. Sporządzenie krzywej wzorcowania

Do czterech kolb pomiarowych pojemności 100 cm<sup>3</sup> odmierza się kolejno: 5,0; 10,0; 15,0; 20,0 cm<sup>3</sup> roztworu wzorcowego roboczego przy zastosowaniu kuwet o grubości warstwy 2 cm. Dla kuwet o grubości warstwy 1 cm ilości te wynoszą: 10,0; 15,0; 20,0; 25,0 cm<sup>3</sup>. Roztwory należy uzupełnić wodą destylowaną do objętości 50 cm<sup>3</sup>, dodać 1,5 cm<sup>3</sup> roztworu molibdenianu amonowego, wymieszać i odstawić na 10 min. Następnie dodać 4 cm<sup>3</sup> roztworu kwasu winowego oraz 1 cm<sup>3</sup> roztworu redukującego. Zawartość kolb uzupełnia się wodą do kreski i miesza.

W ten sposób przygotowuje się roztwór porównawczy, dodając zamiast roztworu wzorcowego roboczego ślepy roztwór wzorcowy. Po upływie 20 min przygotowane roztwory wzorcowe wlewa się do kuwet. W aparacie (spektrometrze lub fotometrze) umieszcza się kuwetę z roztworem porównawczym, reguluje aparat, po czym wkłada kolejno kuwety z roztworami wzorcowymi i mierzy ich absorbancję przy długości fali 650 - 700 nm. Wyniki pomiarów należy nanieść w prostokątnym układzie współrzędnych i wykreślić na ich podstawie krzywą wzorcowania. Krzywą taką należy sporządzać także w razie zmiany odczynników lub przyrządów.

#### 4.5.2.4. Wykonanie oznaczenia

Do kolby pomiarowej (100 cm<sup>3</sup>) odmierza się 10 cm<sup>3</sup> roztworu ze stopu popiołu z wodorotlenkiem sodowym (rozdz. 4.3.2) i uzupełnia wodą destylowaną do 50 cm<sup>3</sup>. Do zawartości kolby należy dodać 1,5 cm<sup>3</sup> roztworu molibdenianu amonowego i wymieszać, a po 10 minutach jeszcze 4 cm<sup>3</sup> kwasu winowego i 1 cm<sup>3</sup> odczynnika regulującego. Zawartość kolby uzupełnia się wodą destylowaną do kreski i miesza (roztwór G).

W taki sam sposób przygotowuje się w drugiej kolbie pomiarowej (100 cm<sup>3</sup>) roztwór D, biorąc tę samą ilość roztworu do ślepej próby (rozdz. 4.3.2). Po upływie 20 min przygotowane roztwory C i D wlewa się do kuwet. Następnie w aparacie należy umieścić kuwetę z roztworem D i wyregulować go, po czym kuwetę z roztworem C i zmierzyć absorbancję przy długości fali 650 ÷ 700 nm.

Korzystając z krzywej wzorcowania wyznacza się w mg zawartość krzemionki w roztworze G.

#### 4.5.2.5. Obliczenie wyniku oznaczenia

Zawartość krzemionki w popiele oblicza się wg wzoru:

$$SiO_2 = \frac{m \cdot V_1 \cdot 100}{V_2 \cdot m_3 \cdot 100} \% \quad (4.3)$$

gdzie: SiO<sub>2</sub> - zawartość krzemionki w próbce, %.

m - zawartość krzemionki w roztworze G, odczytana z krzywej wzorcowania, mg.

V<sub>1</sub> - całkowita objętość roztworu do badań, cm<sup>3</sup>.

m<sub>3</sub> - masa odważki popiołu, g.

Za wynik końcowy oznaczenia należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch równoległych oznaczeń, a dopuszczalne różnice między wynikami oznaczeń podaje tabela 4.2.

T a b e l a 4.2

| Zawartość krzemionki w popiele | Największa dopuszczalna różnica   |   |
|--------------------------------|---|---|
|                                | między wynikami równoległych oznaczeń, wykonanych w tym samym laboratorium z tej samej próbki popiołu | między wynikami końcowymi oznaczeń, wykonanych w różnych laboratoriach z tej samej próbki popiołu |
| do 30%                         | 0,6% bezwzględny  | 1,0% bezwzględny  |
| powyżej 30%                    | 1,0% bezwzględny  | 2,0% bezwzględny  |

#### 4.6. OZNACZANIE ZAWARTOŚCI TLENKU GLINOWEGO (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

Sposób oznaczenia zawartości tlenku glinowego podaje norma PN-77/G-04528.04. Stosuje się dwie metody: miareczkową kompleksometryczną i spektrofotometryczną. Jako metodę odwoławczą, w przypadkach spornych należy stosować metodę kompleksometryczną.

##### 4.6.1. Metoda miareczkowa kompleksometryczna

Zasada metody polega na wytworzeniu w roztworze A kompleksowego związku glinu z wersenianem dwusodowym, rozłożeniu tego związku fluor-



klem sobowyma, odmierzczeniu roztworem octanu cynkowego wersenianu dwusodowego, równoważnego zawartości glinu w roztworze, i obliczeniu zawartości tlenu glinowego w popiele na podstawie objętości roztworu octanu cynkowego zużytego do miareczkowania.

#### 4.5.1.1. Odczynniki i roztwory

- Glin, roztwór wzorcowy (Z.4.5).
- Fluorek sodowy, roztwór nasycony (Z.4.6).
- Kwas solny (HCl) cz.d.a. (1,18), roztwór 1 + 1.
- Oranz kaylenolowy, wskaźnik (Z.4.7).
- Roztwór buforowy, o pH 5,5 ÷ 6 (Z.4.8).
- Wersenian dwusodowy (Z.4.9).
- Woda amoniakalna (NH<sub>4</sub>OH) cz.d.a., roztwór 1 + 1.
- Octan cynkowy (Z.4.10).

#### 4.5.1.2. Wykonanie oznaczenia

Oznaczenia dokonuje się na roztworze A pozostałym po strąceniu kwasu krzemowego (rozdz. 4.5.1.3).

Do kolby stożkowej o pojemności 500 cm<sup>3</sup> odmierza się pipetą 50 cm<sup>3</sup> roztworu A, dodaje około 0,05 g oranżu kaylenolowego, po czym wkrapla roztwór wody amoniakalnej, aż do zmiany barwy roztworu z żółtej na różową. Dalej postępuje się jak przy oznaczaniu miana roztworu octanu cynkowego (Z.4.10). Równoległe wykonuje się oznaczenie zawartości glinu w roztworze do ślepej próby B (rozdz. 4.5.1.3).

#### 4.6.1.3. Obliczenia wyniku oznaczeń

Zawartość tlenu glinowego w próbce popiołu oblicza się z wzoru:

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = \frac{(V_1 - V_2) \cdot f \cdot 500}{m \cdot 50} \cdot 100, \% \quad (4.4)$$

gdzie: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - zawartość tlenu glinowego, %.

V<sub>1</sub> - objętość 0,05 M roztworu octanu cynkowego, użytego do miareczkowania 50 cm<sup>3</sup> roztworu A, cm<sup>3</sup>.

V<sub>2</sub> - objętość 0,05 M roztworu octanu cynkowego, użytego do miareczkowania 50 cm<sup>3</sup> roztworu B, cm<sup>3</sup>.

500 - całkowita objętość roztworu A, cm<sup>3</sup>.

m - odważka popiołu, mg.

50 - objętość roztworu A pobranego do oznaczenia, cm<sup>3</sup>.

Dopuszczalne różnice między wynikami oznaczeń podane w tabeli 4.3.

Za wynik końcowy oznaczenia należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch równoległych oznaczeń, zaokrąglonych do 0,1.

Tabela 4.3

Dopuszczalne różnice między wynikami oznaczeń

| Zawartość tlenu glinowego w popiele (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) | Największe dopuszczalna różnica   |  |
|---|---|--|
|   | między wynikami równoległych oznaczeń, wykonanych w tym samym laboratorium z tej samej próbki popiołu | między wynikami końcowymi oznaczeń, wykonanych w różnych laboratoriach, z tej samej próbki popiołu |
| %   | % bezwzględne   |  |
| do 5  | 0,15  | 0,3  |
| powyżej 5 do 10   | 0,2   | 0,4  |
| powyżej 10 do 20  | 0,3   | 0,5  |
| powyżej 20  | 0,5   | 1,0  |

#### 4.6.2. Spektrofotometryczna metoda oznaczenia zawartości tlenu glinowego

Metoda polega na wytworzeniu w roztworze do badań barwnego związku glinu z czerwienią alizarynową S w obecności jonów wapniowych, pomiarze absorpcji otrzymanego barwnego roztworu, odczytaniu z krzywej wzorcowej etężenia tlenu glinowego odpowiadającego uzyskanej wartości absorpcji i obliczeniu na tej podstawie zawartości tlenu glinowego w popiele.

##### 4.6.2.1. Aparatura

- Spektrofotometr lub fotometr z pełnym wyposażeniem.

##### 4.6.2.2. Odczynniki i roztwory

- Czerwień alizarynowa S (C<sub>14</sub>H<sub>7</sub>O<sub>7</sub>SN<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O), wskaźnik - 0,1% roztwór.
- Chlorkowoderek hydroksyloaminy (NH<sub>2</sub>OH-HCl) cz.d.a. - 10% roztwór.
- Chlorek wapniowy, roztwór (Z.4.11).
- Glin, roztwór wzorcowy podstawowy (Z.4.5).
- Glin, roztwór wzorcowy roboczy (Z.4.12).
- Kwas tioglikolowy, roztwór (Z.4.13).
- Roztwór buforowy, o pH około 4,5 (Z.4.14).

#### 4.5.2.3. Przygotowanie roztworów do badań

Roztwór do badań dla tej metody przygotowuje się ze stopu popiołu z wodorotlenkiem sodowym (rozdz. 4.3.2). Należy również przygotować roztwór do ślepej próby (rozdz. 4.3.2).

#### 4.5.2.4. Przygotowanie krzywej wzorcowej

Do kolb pomiarowych o pojemności 100 cm<sup>3</sup> odmierza się pipetą: 0,0; 5,0; 10,0; 15,0 cm<sup>3</sup> roztworu wzorcowego roboczego. Odpowiada to kolejno: 0,00; 0,05; 0,10; 0,15 mg Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Do każdej z kolb należy dodać 20 cm<sup>3</sup> roztworu do ślepej próby i kolejno: 1 cm<sup>3</sup> roztworu chlorku wapniowego, 1 cm<sup>3</sup> roztworu chlorowodoru hydroksylowiny, 1 cm<sup>3</sup> roztworu kwasu tioglikolowego, mieszając dokładnie po dodaniu każdego z odczynników. Następnie do kolb dodaje się po 10 cm<sup>3</sup> roztworu buforowego, a po upływie 10 min 5 cm<sup>3</sup> roztworu czerwieni alizarynowej S, uzupełnia wodą do kreski i miesza. Roztwory należy odstawić na 1 godzinę, po czym zmierzyć spektrofotometrem lub fotometrem absorpcję poszczególnych roztworów w kwektach o grubości warstwy 1 cm, przy długości fali 475 nm, stosując jako porównawczy roztwór nie zawierający tlenku glinowego. Na podstawie uzyskanych wartości absorpcji wykreśla się krzywą wzorcową, nanosząc na oś odciętych stężenia poszczególnych roztworów w mg Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/100 cm<sup>3</sup>, a na oś rzędnych odpowiadające tym stężeniom wartości absorpcji. Krzywą wzorcową należy sporządzać bezpośrednio przed wykonaniem oznaczenia.

#### 4.5.2.5. Wykonanie oznaczenia

Do kolby pomiarowej 100 cm<sup>3</sup> odmierza się pipetą 20 cm<sup>3</sup> roztworu do badań, jeżeli przewiduje się zawartość Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w popiole poniżej 20%, lub 10 cm<sup>3</sup> tego roztworu, jeżeli przewidywana zawartość wynosi co najmniej 20% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Następnie kolejno należy dodawać (mieszając starannie za każdym razem): 1 cm<sup>3</sup> roztworu chlorku wapniowego, 1 cm<sup>3</sup> roztworu chlorowodoru hydroksylowiny i 1 cm<sup>3</sup> roztworu kwasu tioglikolowego. Z kolei należy dodać 10 cm<sup>3</sup> roztworu buforowego, a po 10 min 5 cm<sup>3</sup> roztworu czerwieni alizarynowej, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać. Równoległe należy przygotować w taki sam sposób roztwór z 20 cm<sup>3</sup> (10 cm<sup>3</sup>) roztworu do ślepej próby.

Po upływie 1 godziny przeprowadzić pomiar absorpcji przygotowanego roztworu, biorąc jako porównawczy roztwór przygotowany z roztworu do ślepej próby. Z krzywej wzorcowej odczytuje się odpowiadające absorpcji roztworu badanego zawartości tlenku glinowego w mg Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/100 cm<sup>3</sup>.

#### 4.5.2.6. Obliczanie wyniku oznaczenia

Zawartość tlenku glinowego oblicza się ze wzoru:

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = \frac{a \cdot E \cdot V_3}{m_1 \cdot V_4}, \% \quad (4.5)$$

gdzie: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - zawartość tlenku glinowego w popiole, %  
 a - zawartość tlenku glinowego w badanym roztworze (mg/100 cm<sup>3</sup>),  
 E - całkowita objętość badanego roztworu, cm<sup>3</sup>,  
 V<sub>3</sub> - całkowita objętość roztworu do badań (rozdz. 4.5.2.3), cm<sup>3</sup>,  
 m<sub>1</sub> - odważkę popiołu (rozdz. 4.3.2.3), mg,  
 V<sub>4</sub> - objętość roztworu do badań (rozdz. 4.5.2.3) pobranego do przygotowania roztworu (rozdz. 4.5.2.5; 20 lub 10 cm<sup>3</sup>), cm<sup>3</sup>.

Największą różnicą między wynikami równoległych oznaczeń wykonanych w tym samym laboratorium i tej samej próbki popiołu nie powinna przekraczać 0,7% bezwzględnego, a w przypadku oznaczeń z tej samej próbki popiołu w różnych laboratoriach 2,0% bezwzględnego.

Jako wynik końcowy oznaczenia należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch równoległych oznaczeń zaokrąglonych do 0,1.

#### 4.7. OZNACZANIE ZAWARTOŚCI TLENKU ŻELAZOWEGO

Oznaczenie zawartości tlenku żelazowego (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) jest przedmiotem normy PN-78/G-04528.05. Przewiduje się dwie metody oznaczenia: miareczkową kompleksometryczną i spektrofotometryczną.

##### 4.7.1. Metoda miareczkowa kompleksometryczna

Metoda polega na wytworzeniu w roztworze do badań kompleksowego związku żelaza trójwartościowego z kwasem sulfosalicylowym, rozłożeniu tego związku przez miareczkowanie roztworem wersenianu dwusodowego, tworzącego związek kompleksowy z żelazem trójwartościowym, i obliczeniu zawartości tlenku żelazowego w popiole na podstawie objętości roztworu wersenianu dwusodowego zużytego do miareczkowania.

##### 4.7.1.1. Odczynniki i roztwory

- Kwas solny (HCl) cz.d.a. (1,18), roztwór 1 + 1.
- Kwas sulfosalicylowy (C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>S · 2H<sub>2</sub>O) cz.d.a., roztwór 10%.
- Wersenian dwusodowy (Z.4.15).
- Woda amoniakalna (NH<sub>4</sub>OH) cz.d.a. roztwór (1 + 1).
- Woda utleniona (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) cz.d.a., roztwór około 30%.

#### 4.7.1.2. Roztwór do badań

Roztwór do badań otrzymuje się w trakcie przeprowadzania oznaczania zawartości krzemionki (rozdz. 4.5.1.3), jest to tzw. roztwór A.

#### 4.7.1.3. Wykonanie oznaczenia

W kolbie stożkowej o pojemności 500 cm<sup>3</sup> umieszcza się odmierzone pipetą, zależnie od przewidywanej zawartości tlenku żelazowego, 20 do 50 cm<sup>3</sup> roztworu A i uzupełnia wodą do objętości 100 cm<sup>3</sup>. Następnie należy dodać kilka kropel wody utlenionej i roztwór doprowadzić do wrzenia. Dalsze postępowanie jest analogiczne jak przy oznaczaniu miana roztworu wersenianu dwusodowego (od słów: "Po ochłodzeniu: dodać roztwór wody amoniakalnej...").

Równoległe z oznaczeniem zawartości w roztworze A należy wykonać także samo oznaczenie w roztworze dla ślepej próby (roztwór B, rozdz. 4.5.1.3).

#### 4.7.1.4. Obliczenia wyniku oznaczenia

Zawartość tlenku żelazowego (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) w próbce popiołu oblicza się wg wzoru:

$$Fe_2O_3 = \frac{(V_1 - V_2) \cdot f \cdot 500}{m \cdot V_3} \cdot 100, \% \quad (4.6)$$

gdzie: V<sub>1</sub> - objętość 0,01 M roztworu wersenianu dwusodowego, zużytego do miareczkowania roztworu A, cm<sup>3</sup>,

V<sub>2</sub> - objętość 0,01 M roztworu wersenianu dwusodowego, zużytego do miareczkowania roztworu B, cm<sup>3</sup>,

f - miano roztworu wersenianu dwusodowego w przeliczeniu na Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (mg/cm<sup>3</sup>),

m - odważka popiołu, mg,

V<sub>3</sub> - objętość roztworu A pobranego do oznaczenia, cm<sup>3</sup>,

500 - całkowita objętość roztworu A, cm<sup>3</sup>.

Dopuszczalne różnice między wynikami oznaczeń podano w tabeli 4.4.

Jako wynik końcowy oznaczania należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch równoległych oznaczeń, zaokrągloną do 0,1.

Tabela 4.4

| Zawartość tlenku żelazowego w popiele z węgla kamiennego (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) [%] | Największa dopuszczalna różnica   |  |
|--|---|--|
|  | między wynikami równoległych oznaczeń, wykonanych w tym samym laboratorium z tej samej próbki popiołu [% bezwzględne] | między wynikami końcowymi oznaczeń, wykonanych w różnych laboratoriach, z tej samej próbki popiołu [% bezwzględne] |
| do 10  | 0,2   | 0,4  |
| powyżej 10 do 20   | 0,3   | 0,5  |
| powyżej 20   | 0,5   | 1,0  |

#### 4.7.2. Metoda spektrofotometryczna

Rozróżnia się dwie równorzędne odmiany metody spektrofotometrycznej: I - z użyciem 1,10 fenantroliny lub 2,2 - dwupirydyłu, II - z użyciem tironu.

##### 4.7.2.1. I odmiana metody spektrofotometrycznej

Ta odmiana metody polega na zredukowaniu w roztworze do badań jonów żelazowych do żelazawych przy użyciu chlorowodoru hydroksyloaminy, wytworzeniu w tym roztworze barwnego związku kompleksowego jonów żelazawych z 1,10 fenantroliną lub 2,2 - dwupirydyłem. Zawartość tlenku żelazowego oblicza się na podstawie pomiarów absorbancji barwnego roztworu oraz roztworu wzorcowego.

##### 4.7.2.1.2. Aparatura

- Spektrofotometr lub fotometr z pełnym wyposażeniem.

##### 4.7.2.1.3. Odczynniki i roztwory

- Chlorowodorek hydroksyloaminy (NH<sub>2</sub>OH · HCl) cz.d.a., roztwór 10%.
- Cytrynian sodowy (Z.4.16).
- 2,2 - dwupirydył (Z.4.17).
- 1,10 - fenantrolina (Z.4.18).
- Żelazo - roztwór wzorcowy (Z.4.19).
- Roztwór wzorcowy porównawczy (Z.4.20).

#### 4.7.2.1.4. Roztwór do badań

Roztwór do badań powstaje przez wytrawianie popiołu kwasami fluorowodorowym i siarkowym (rozdz. 4.3.3).

#### 4.7.2.1.5. Wykonanie oznaczenia

Do kolby pomiarowej 100 cm<sup>3</sup> należy odmierzyć pipetą 10 cm<sup>3</sup> roztworu otrzymanego przez rozcieńczenie 10 cm<sup>3</sup> roztworu do badań do 50 cm<sup>3</sup>. Do kolby dodaje się następnie 10 cm<sup>3</sup> roztworu chlorowodoru hydroksylominy, miesza i pozostawia przez 10 min. Po upływie tego czasu do kolby należy jeszcze dodać: 10 cm<sup>3</sup> roztworu 1,10 - fenantroliny lub 2,2 - dwupirydyli; 10 cm<sup>3</sup> roztworu cytrynianu sodowego (mieszając dokładnie po dodaniu każdego odczynnika); uzupełnić wodą do 100 cm<sup>3</sup> i wymieszać (roztwór G).

Równoległe, w taki sam sposób, przy użyciu 5 cm<sup>3</sup> roztworu do ślepej próby przygotowuje się roztwór w drugiej kolbie pomiarowej o pojemności 100 cm<sup>3</sup> (roztwór H).

W dwóch następnych kolbach pomiarowych (100 cm<sup>3</sup>) należy przygotować w taki sam sposób roztwór wzorcowy żelaza przy użyciu 5 cm<sup>3</sup> roztworu wzorcowego żelaza (rozdz. 4.7.2.1.3) oraz roztwór wzorcowy kontrolny przy użyciu 5 cm<sup>3</sup> roztworu wzorcowego porównawczego.

Po 10 min przy użyciu spektrofotometru lub fotometru mierzy się absorbancję roztworu G przy długości fali 510 nm. Zależnie od przewidywanej zawartości tlenku żelazowego stosuje się kufety wg tabeli 4.5 oraz roztwór H jako porównawczy. W taki sam sposób mierzy się absorbancję roztworu wzorcowego roboczego żelaza, stosując jako roztwór porównawczy roztwór wzorcowy kontrolny.

T a b e l a 4.5

| Zawartość tlenku żelazowego (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) [%] | Kufeta o grubości warstwy absorbującej [cm] |
|---|---|
| poniżej 4   | co najmniej 2                               |
| 4 ÷ 16  | 1   |
| powyżej 16  | 0,5   |

wania dodawać bardzo ostrożnie, mieszając energicznie zawartość kolby po dodaniu każdej kropli.

Równoległe z oznaczeniem zawartości tlenku wapniowego w roztworze do badań, w taki sam sposób oznacza się jego zawartość w roztworze do ślepej próby (roztwór B, rozdz. 4.5.1.3).

#### 4.6.1.4. Obliczenia wyniku oznaczenia

Poniższy wzór pozwala obliczyć zawartość tlenku wapniowego (CaO) w procentach:

$$\text{CaO} = \frac{V \cdot f \cdot 0,56 \cdot 500 \cdot 100}{m \cdot 50}, \% \quad (4.9)$$

gdzie: V - objętość 0,01 M roztworu wersenianu dwusodowego zużytego do miareczkowania wapnia, cm<sup>3</sup>,

f - miano 0,01 M roztworu wersenianu dwusodowego,

0,56 - masa tlenku wapniowego odpowiadająca 1 cm<sup>3</sup> 0,01 M roztworu wersenianu dwusodowego, mg,

500 - całkowita objętość roztworu A, cm<sup>3</sup>,

m - masa odważki popiołu, mg,

50 - objętość roztworu A pobranego do oznaczenia, cm<sup>3</sup>.

W tabeli 4.6 podano dopuszczalne różnice między wynikami oznaczeń.

T a b e l a 4.6

| Zawartość tlenku wapniowego w popiele (CaO) [%] | Największa dopuszczalna różnica  |  |
|---|--|--|
|   | między wynikami równoległych oznaczeń w tym samym laboratorium, z tej samej próbki popiołu [% bezwzględne] | między wynikami oznaczeń w różnych laboratoriach, z tej samej próbki popiołu [% bezwzględne] |
| do 5  | 0,2  | 0,4  |
| powyżej 5 do 10                                 | 0,3  | 0,5  |
| powyżej 10 do 20                                | 0,4  | 0,8  |
| powyżej 20                                      | 0,5  | 1,0  |

Wynik końcowy oznaczenia oblicza się jako średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch równoległych oznaczeń.

## 4.7.2.1.6. Obliczanie wyniku oznaczenia

Zawartość tlenku żelazowego ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) wyrażoną w procentach oblicza się wg wzoru:

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = \frac{0,5 \cdot A_G \cdot V_4}{2 \cdot A_W \cdot m_1} \cdot 100, \% \quad (4.7)$$

gdzie:  $A_G$  - absorbancja roztworu G,  
 $V_4$  - całkowita objętość roztworu do badań,  $\text{cm}^3$ ,  
 $A_W$  - absorbancja roztworu wzorcowego roboczego żelaza,  
 $m_1$  - odważka popiołu, g,  
 0,5 - masa tlenku żelazowego równoważna 5  $\text{cm}^3$  roztworu wzorcowego żelaza, mg,  
 2 - mnożnik wynikający z rozcieńczania roztworu do badań ( $V_4$ ),  $\text{cm}^3$ .

Największa różnica między wynikami równoległych oznaczeń wykonanych w tym samym laboratorium z tej samej próbki popiołu nie powinna przekraczać 0,7% bezwzględnego. Za wynik końcowy oznaczenia należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch równoległych oznaczeń, zaokrągloną do 0,1.

## 4.7.2.2. II odmiana metody spektrofotometrycznej

Druga odmiana spektrofotometrycznej metody oznaczenia zawartości  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  polega na pomiarze absorbancji barwnego roztworu związków jonów żelazowych z tironem i obliczeniu na tej podstawie zawartości tlenku żelazowego.

## 4.7.2.2.1. Aparatura

Spektrofotometr lub fotometr z pełnym wyposażeniem.

## 4.7.2.2.2. Odczynniki i roztwory

- Roztwór buforowy (Z.4.21).
- Tiron (Z.4.22).
- Żelazo, roztwór wzorcowy (Z.4.23).
- Roztwór wzorcowy porównawczy (Z.4.24).

## 4.7.2.2.3. Roztwór do badań

Roztwór do badań jest roztworem przygotowanym przez wytrawienie popiołu kwasami fluorowodorowym i siarkowym (rozdz. 4.3.3). Należy także przygotować roztwór do ślepej próby.

## 4.7.2.2.4. Wykonanie oznaczenia

Do kolby pomiarowej 100  $\text{cm}^3$  odmierza się pipetą dla popiołu zawierającego do 25%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - 5  $\text{cm}^3$  roztworu do badań, dla popiołu zawierającego powyżej 25%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - 2  $\text{cm}^3$  roztworu do badań. Po uzupełnieniu wodą do około 25  $\text{cm}^3$  dodaje się 15  $\text{cm}^3$  roztworu buforowego, 2  $\text{cm}^3$  roztworu tironu, uzupełnia wodą do kreski i miesza (roztwór J).

Równoległe w taki sam sposób, stosując roztwór do ślepej próby, przygotowuje się roztwór w drugiej kolbie pomiarowej (roztwór K).

W dwóch następnych kolbach pomiarowych o pojemności 100  $\text{cm}^3$  należy przygotować w taki sam sposób roztwór wzorcowy roboczy żelaza, przy użyciu 5  $\text{cm}^3$  roztworu wzorcowego żelaza, oraz roztwór wzorcowy kontrolny, używając do jego sporządzenia 5  $\text{cm}^3$  roztworu wzorcowego porównawczego.

Po 30 minutach przy użyciu spektrofotometru lub fotometru mierzy się absorbancję roztworu w kuwetkach o grubości warstwy 1 cm (do 15%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  w popiele) lub 0,5 cm (ponad 15%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  w popiele), przy długości fali 560 nm, stosując roztwór K jako porównawczy.

W taki sam sposób mierzy się absorbancję roztworu wzorcowego roboczego żelaza, stosując roztwór wzorcowy kontrolny jako porównawczy.

U w a g a: Roztwory J i K mogą być po wykonaniu pomiaru użyte do oznaczenia zawartości dwutlenku tytanu ( $\text{TiO}_2$ ) w popiele.

## 4.7.2.2.5. Obliczenie wyniku oznaczenia

Zawartość tlenku żelazowego ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) w próbce popiołu z węgla kamiennego oblicza się w procentach wg wzoru:

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = \frac{0,5 \cdot A_J \cdot V_4}{A_{W1} \cdot m_1 \cdot V_5} \cdot 100, \% \quad (4.8)$$

gdzie:  $A_J$  - absorbancja roztworu J,  
 $V_4$  - całkowita objętość roztworu do badań,  $\text{cm}^3$ ,  
 $A_{W1}$  - absorbancja roztworu wzorcowego roboczego żelaza,  
 $m_1$  - odważka popiołu, mg,  
 $V_5$  - objętość roztworu do badań, pobranego do przygotowania roztworu J,  $\text{cm}^3$ ,  
 0,5 - masa tlenku żelazowego, równoważna 5  $\text{cm}^3$  roztworu wzorcowego żelaza, mg.

Największa różnica między wynikami równoległych oznaczeń, wykonanych w tym samym laboratorium, z tej samej próbki popiołu, nie powinna przekraczać 0,1% bezwzględnego. Jeżeli oznaczenia z tej samej próbki popiołu wykonano w różnych laboratoriach dopuszczalna różnica wynosi 0,2% bezwzględnego.

Za wynik końcowy oznaczenia należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch równoległych oznaczeń, zaokrągloną do 0,1.

#### 4.8. OZNACZANIE ZAWARTOŚCI TLENKU WAPNIOWEGO CaO

Oznaczanie zawartości tlenku wapniowego jest przedmiotem normy PN-77/G-04528.06. Zależnie od sposobu przygotowania roztworu do badań wyróżnia się dwie równorzędne odmiany metody.

##### 4.8.1. I odmiana metody oznaczania zawartości tlenku wapniowego

Metoda ta polega na kompleksometrycznym oznaczeniu zawartości wapnia w roztworze otrzymywanym po odczyszczeniu krzemionki wytrąconej z roztworu do badań powstałego ze stopu popiołu z węglanami metali alkalicznych. Do miareczkowania wapnia stosuje się roztwór wersenianu dwusodowego i na podstawie zużytej objętości oblicza zawartość tlenku wapniowego w popiele.

##### 4.8.1.1. Odczynniki i roztwory

- Auramina ( $C_{17}H_{21}N_3$ ) wskaźnik, roztwór 0,1-procentowy,
- Chlorek cynkowy (Z.4.25).
- Mieszanina wskaźników (Z.4.26).
- Oranz ksylenolowy (Z.4.27).
- Trójetanolosmina ( $C_6H_{15}O_3N$ ) cz.d.a., roztwór 20%,
- Wersenian dwusodowy (Z.4.28).
- Wodorotlenek potasowy (KOH) cz.d.a., roztwór 30%.
- Roztwór buforowy, pH = 6 (Z.4.29).

##### 4.8.1.2. Roztwór do badań

Roztwór do oznaczania zawartości tlenku wapniowego jest roztworem uzyskanym przy oznaczaniu zawartości krzemionki (roztwór A, rozdz. 4.5.1.3).

##### 4.8.1.3. Wykonanie oznaczenia

W kolbie stożkowej 250 cm<sup>3</sup> należy umieścić dokładnie odmierzony 50 cm<sup>3</sup> roztworu do badań, rozcieńczyć 100 cm<sup>3</sup> wody destylowanej i dodać 20 cm<sup>3</sup> roztworu trójetanolosminy. Po 2 - 3 minutach dodaje się niewielką ilość auraminy oraz taką ilość wodorotlenku potasowego, aby żółta barwa auraminy zniknęła (pH = 12  $\frac{1}{2}$  13). Otrzymany roztwór miareczkuje się na czarnym tle w obecności fluoreksonu z tymczasową roztworem wersenianu dwusodowego, aż do zaniku zielonej fluorescencji fioletowo zabarwionego roztworu. Roztwór wersenianu należy pod koniec miareczko-

#### 4.8.2. II odmiana metody oznaczania tlenku wapniowego

Ideą tej odmiany jest kompleksometryczne oznaczenie zawartości wapnia w przecięciu po osadach wodorotlenków żelaza i glinu przez miareczkowanie roztworem wersenianu dwusodowego. Zawartość CaO wylicza się z ilości zużytego wersenianu dwusodowego.

##### 4.8.2.1. Odczynniki

- Kalces, wskaźnik (Z.4.30).
- Trójetanolosmina ( $C_6H_{15}O_3N$ ) cz.d.a., roztwór 30%.
- Urotropina ( $C_6H_{12}N_4$ ) cz.d.a., roztwór 30%.
- Wersenian dwusodowy (Z.4.31).
- Roztwór buforowy pH = 12-13 (Z.4.32).

##### 4.8.2.2. Roztwór do badań

Roztwór do badań przygotowuje się tu z roztworu powstałego przez wytrawienie popiołu kwasami fluorowodorowymi i siarkowym (rozdz. 4.3.3). Jeżeli suma zawartości wapnia i magnezu wynosi poniżej 15%, do badań pobiera się 100 cm<sup>3</sup> tego roztworu, w przeciwnym przypadku 50 cm<sup>3</sup>. Pobraną ilość umieszcza się w kolbie pomiarowej 250 cm<sup>3</sup>, dodaje 20 cm<sup>3</sup> roztworu urotropiny, uzupełnia wodą do kreski i osiłek miesza. Z kolei kolbę ogrzewa się przez 30 min w łaźni wodnej o temperaturze 343,15K (70°C). Wytrącony osad wodorotlenków żelaza i glinu należy przefiltrować przez suchy średni sączek do suchej kolby stożkowej, nie przemywając roztworem wodą, przy czym pierwszą porcję przecięcia o objętości około 20 cm<sup>3</sup> należy odrzucić.

Równoległe, postępując w taki sam sposób, należy przygotować roztwór do ślepej próby, używając za wyjściowy roztwór do ślepej próby (rozdz. 4.3.3.3) z wytrawiania próbki popiołu.

##### 4.8.2.3. Wykonanie oznaczenia

100 cm<sup>3</sup> otrzymanego przecięcia (rozdz. 4.8.2.2) umieszcza się w kolbie pomiarowej 750 cm<sup>3</sup>, rozcieńcza wodą destylowaną do około 300 cm<sup>3</sup> i dodaje: 10 cm<sup>3</sup> roztworu trójetanolosminy, niewielką ilość kalcesu, roztwór buforowy (do momentu uzyskania różowego zabarwienia roztworu) i na koniec 4 cm<sup>3</sup> roztworu buforowego w nadmiarze. Roztwór taki miareczkuje się roztworem wersenianu dwusodowego aż do zielonego zabarwienia z czerwonego na niebieskie.

Analogiczną procedurę należy wykonać z roztworem do ślepej próby.

#### 4.8.2.4. Obliczenia wyniku oznaczenia

Wyrażoną w procentach zawartość tlenku wapniowego w popiele (CaO) oblicza się wg wzoru:

$$\text{CaO} = \frac{0,50 \cdot V \cdot f \cdot V_5 \cdot V_6}{m \cdot V_7 \cdot V_8} \cdot 100, \% \quad (4.10)$$

gdzie: 0,50 - masa CaO odpowiadająca 1 cm<sup>3</sup> roztworu wersenianu sodowego, mg.

- V - objętość roztworu wersenianu dwusodowego zużytego do miareczkowania wapnia, cm<sup>3</sup>,
- f - miano roztworu wersenianu dwusodowego,
- V<sub>5</sub> - całkowita objętość roztworu do badań (rozdz. 4.3.3), cm<sup>3</sup>,
- V<sub>6</sub> - objętość roztworu przygotowanego w kolbie pomiarowej (250 cm<sup>3</sup>; rozdz. 4.8.2.2), cm<sup>3</sup>,
- m - masę odważki popiołu, mg,
- V<sub>7</sub> - objętość roztworu do badań pobranego do strącania osadu wodorotlenków żelaza i glinu (100 lub 50 cm<sup>3</sup>; rozdz. 4.8.2.2), cm<sup>3</sup>,
- V<sub>8</sub> - objętość otrzymanego i pobranego do oznaczenia przesącza (100 cm<sup>3</sup>, rozdz. 4.8.2.3), cm<sup>3</sup>.

Dopuszczalne różnice między wynikami oznaczeń i sposób wyznaczenia końcowego wyniku są analogiczne jak w I odmianie metody (rozdz. 4.8.1.4).

#### 4.9. OZNACZANIE ZAWARTOŚCI TLENKU MAGNEZOWEGO (MgO)

Oznaczenia zawartości tlenku magnezowego w popiele (PN-77/G-04528.07) można dokonać, w zależności od przygotowania roztworu do badań, dwiema równorzędnymi metodami.

##### 4.9.1. I odmiana metody oznaczenia zawartości tlenku magnezowego

Ta odmiana metody wykorzystuje do oznaczenia roztwór otrzymany po odczuceniu krzemionki wytrąconej z roztworu przygotowanego ze stopu popiołu z węglanami metali alkalicznych. Ideą metody jest kompleksometryczne oznaczenie łącznej zawartości wapnia i magnezu oraz zawartości samego wapnia, a z różnicy objętości zużytego przy obu miareczkowaniach wersenianu dwusodowego oblicza się zawartość tlenku magnezowego.

##### 4.9.1.1. Oczynniki i roztwory

- Czerń eriochromowa T (Z.4.33).
- Chlorek cynkowy (Z.4.25).

- Kwas solny (HCl) cz.d.s. (1.19), roztwory 1 + 1 i 10%.
- Oranz keylenolowy (Z.4.27).
- Trójetyloamina (C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>) cz.d.s., roztwór 20%.
- Wersenian dwusodowy (Z.4.28).
- Woda mioniakalna (NH<sub>4</sub>OH) cz.d.s., roztwory 1 + 1 i 25%.
- Roztwór buforowy pH = 6 (Z.4.29).

##### 4.9.1.2. Roztwór do badań

Roztworem do badań jest tu roztwór A, uzyskiwany przy oznaczeniu krzemionki (rozdz. 4.5.1.3).

##### 4.9.1.3. Wykonanie oznaczenia

Odmierzona dokładnie 50 cm<sup>3</sup> roztworu do badań należy umieścić w kolbie stożkowej 250 cm<sup>3</sup> i rozcieńczyć 100 cm<sup>3</sup> wody destylowanej. Następnie dodać 20 cm<sup>3</sup> trójetyloaminy, a po 2 lub 3 minutach 15 cm<sup>3</sup> wody amoniakalnej. Otrzymany roztwór miareczkuje się wersenianem dwusodowym w obecności czerni eriochromowej do zmiany barwy z czerwono-fioletowej na niebieską. Przy końcu miareczkowania roztwór wersenianu należy dodawać ostrożnie, kroplami, mieszając dokładnie po dodaniu każdej kropli.

Równolegle należy w analogiczny sposób oznaczyć zawartość tlenku magnezowego w odczynnikach, używając jako roztworu wyjściowego (do badań) roztworu B do ślepej próby (rozdz. 4.5.1.3).

##### 4.9.1.4. Obliczenie wyniku oznaczenia

Zawartość tlenku magnezowego (MgO) oblicza się ze wzoru:

$$\text{MgO} = \frac{f \cdot V_3 - V \cdot 0,40 \cdot 500 \cdot 100}{m \cdot 50}, \% \quad (4.11)$$

- gdzie: f - miano roztworu wersenianu dwusodowego,
- V<sub>3</sub> - objętość roztworu wersenianu dwusodowego zużytego do miareczkowania sumy magnezu i wapnia, cm<sup>3</sup>,
  - V - objętość roztworu wersenianu dwusodowego zużytego do miareczkowania wapnia, cm<sup>3</sup>,
  - 0,40 - masa tlenku magnezowego odpowiadająca 1 cm<sup>3</sup> roztworu wersenianu dwusodowego, mg,
  - 500 - całkowita objętość roztworu A, cm<sup>3</sup>,
  - m - masę odważki popiołu, mg,
  - 50 - objętość roztworu A pobranego do oznaczenia, cm<sup>3</sup>.

Maksymalne dopuszczalne różnice między wynikami oznaczeń podano w tabeli 4.7.

T a b e l a 4.7

| Zawartość tlenu magnezowego w popiele z węgla kamiennego (MgO) | Największa dopuszczalna różnica między wynikami                            |  |
|--|--|--|
|  | równoległych oznaczeń w tym samym laboratorium, z tej samej próbki popiołu | końcowych oznaczeń w różnych laboratoriach, z tej samej próbki popiołu |
| %  | % bezwzględne  | % bezwzględne  |
| do 5   | 0,1  | 0,2  |
| powyżej 5 do 10  | 0,2  | 0,3  |
| powyżej 10   | 0,3  | 0,5  |

Wynik końcowy oznaczenia jest średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch równoległych oznaczeń.

#### 4.9.2. II odmiana metody oznaczania tlenu magnezowego

Zasadą tej metody jest kompleksometryczne oznaczanie łącznej zawartości magnezu i wapnia oraz zawartości samego wapnia w przesączu otrzymanym po odeszczeniu osadu wodorotlenków żelaza i glinu. Zawartość magnezu oblicza się z różnicy objętości roztworu wersenianu dwusodowego zużytego w obu miareczkowaniach.

##### 4.9.2.1. Odczynniki i roztwory

- Czerń eriochromowa T (Z.4.33).
- Trójjetanolamina ( $C_6H_{15}O_3N$ ) cz.d.a., roztwór 30-procentowy.
- Urotropina ( $C_6H_{12}N_4$ ) cz.d.a., roztwór 30-procentowy.
- Wersenian dwusodowy (Z.4.31).
- Roztwór buforowy pH = 10 (Z.4.34).

##### 4.9.2.2. Roztwór do badań

Roztwór powstały przez wytrawianie próbki popiołu kwasami fluorowodorowym i siarkowym (rozd. 4.3.3) w ilości 100 cm<sup>3</sup>, jeżeli suma zawartości magnezu i wapnia jest mniejsza od 15%, lub 50 cm<sup>3</sup>, jeśli ta zawartość jest większa od 15%, umieszcza się w kolbie pomiarowej o pojemności 250 cm<sup>3</sup>. Następnie należy dodać 20 cm<sup>3</sup> roztworu urotropiny, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać. Kolbę ogrzewa się przez 30 minut w łaźni wodnej o temperaturze 343 K (70°C), po czym wytrącony osad wodorotlen-

ków żelaza i glinu przesącza przez suchy, średni sączek do suchej kolby stożkowej, nie przemywając osadu wodą destylowaną. Pierwsze 20 cm<sup>3</sup> przesączu należy odrzucić.

Równolegle należy przygotować roztwór do ślepej próby, używając zamiast roztworu do badań odpowiadający mu roztwór do ślepej próby (rozd. 4.3.3).

##### 4.9.2.3. Wykonanie oznaczenia

Przygotowany roztwór do badań w ilości 100 cm<sup>3</sup> umieszcza się w kolbie stożkowej 750 cm<sup>3</sup> i dodaje: około 200 cm<sup>3</sup> wody, 10 cm<sup>3</sup> roztworu trójjetanolaminy, 10 cm<sup>3</sup> roztworu buforowego. Otrzymany roztwór należy miareczkować w obecności czerni eriochromowej roztworem wersenianu dwusodowego, aż do zmiany barwy roztworu z czerwono-fioletowej na niebieską.

W taki sam sposób należy przeprowadzić oznaczenie zawartości tlenu magnezu w odczynnikach, używając jako wyjściowy roztwór do ślepej próby.

##### 4.9.2.4. Obliczanie wyniku oznaczenia

Zawartość tlenu magnezowego w popiele oblicza się wg wzoru:

$$MgO = \frac{0,36 \cdot (V_4 - V) \cdot f \cdot V_5 \cdot V_6}{n \cdot V_7 \cdot V_8}, \% \quad (4.12)$$

- gdzie: MgO - zawartość tlenu magnezowego w popiele, %  
 0,36 - masa tlenu magnezowego odpowiadająca 1 cm<sup>3</sup> wersenianu dwusodowego, mg,  
 $V_4$  - objętość roztworu wersenianu dwusodowego zużytego do miareczkowania sumy magnezu i wapnia, cm<sup>3</sup>,  
 $V$  - objętość roztworu wersenianu dwusodowego zużytego do miareczkowania wapnia (rozd. 4.8.2.3), cm<sup>3</sup>,  
 $f$  - diano roztworu wersenianu dwusodowego,  
 $V_5$  - całkowita objętość roztworu do badań (rozd. 4.3.3), cm<sup>3</sup>,  
 $V_6$  - objętość roztworu przygotowanego w kolbie pomiarowej (250 cm<sup>3</sup>, rozdz. 4.9.2.2), cm<sup>3</sup>,  
 $n$  - masa odważki popiołu, mg,  
 $V_7$  - objętość roztworu pobranego do strącania osadu wodorotlenków żelaza i glinu (100 lub 150), cm<sup>3</sup>,  
 $V_8$  - objętość rozcieńczonego roztworu przesączu pobranego do oznaczenia (100), cm<sup>3</sup>.

Wynik końcowy oznacza się według zasady podanej w rozdziale 4.9.1.4 z takimi samymi dopuszczalnymi różnicami oznaczeń.



#### 4.10. OZNACZANIE ZAWARTOŚCI DWUTLENKU TYTANU ( $TiO_2$ ) W POPIELE

Oznaczanie zawartości dwutlenku tytanu w popiele (Pn-78/G-04526.08) dokonuje się dwiema metodami: kolorymetryczną (wizualną) i spektrofotometryczną (dwie odmiany).

##### 4.10.1. Kolorymetryczna metoda oznaczania zawartości dwutlenku tytanu w popiele

Metoda ta polega na wytworzeniu w roztworze do badań barwnego kompleksowego związku jonów tytanowych z wodą utlenioną, pomiarze (wizualny) intensywności zabarwienia przez porównanie ze skalą roztworów wzorcowych i obliczeniu na tej podstawie zawartości dwutlenku tytanu w popiele.

##### 4.10.1.1. Przyrządy i odczynniki

- Cylindry Nesslera o pojemności 100 cm<sup>3</sup>, typ wysoki.
- Tygiel platynowy o pojemności około 70 cm<sup>3</sup>.
- Kwas ortofosforowy ( $H_3PO_4$ ) cz.d.a. (1,72).
- Kwas siarkowy ( $H_2SO_4$ ) cz.d.a. (1,84), roztwór 1 + 1.
- Tytan roztwór wzorcowy podstawowy (Z,4,35).
- Woda utleniona ( $H_2O_2$ ) cz.d.a., około 30% roztwór.

##### 4.10.1.2. Roztwór do badań i roztwory wzorcowe

Roztworem do badań jest tu roztwór A (rozdz. 4.5.1.3), a roztworem do ślepej próby roztwór B.

Konieczne do oznaczania roztwory wzorcowe robocze przygotowuje się następująco: do cylindrów Nesslera należy kolejno odmierzyć: 0,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 cm<sup>3</sup> roztworu wzorcowego podstawowego dwutlenku tytanu, co odpowiada: 0,0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 miligramom  $TiO_2$ . Następnie do każdego cylindra należy dodać: 5 cm<sup>3</sup> kwasu ortofosforowego, 6 cm<sup>3</sup> kwasu siarkowego, 5 cm<sup>3</sup> wody utlenionej, dopełnić wodą do kreski i wymieszać.

##### 4.10.1.3. Wykonanie oznaczania

Do cylindra Nesslera należy odmierzyć pipetą 50 cm<sup>3</sup> roztworu A do badań, a następnie dodać 5 cm<sup>3</sup> kwasu ortofosforowego (zapobiega to oddziaływaniu jonów żelazowych). Jeżeli roztwór nie odbarwił się, należy ponownie dodać 5 cm<sup>3</sup> kwasu ortofosforowego. Do cylindra dodać następnie 6 cm<sup>3</sup> kwasu siarkowego oraz 5 cm<sup>3</sup> wody utlenionej, dopełnić wodą do kreski i wymieszać. Zawartość dwutlenku tytanu w badanych roztworze oznacza się poprzez porównanie jego zabarwienia z zabarwieniem roztworów wzorcowych roboczych. Jeżeli intensywność zabarwienia badanego roztworu jest

większa niż roboczego zawierającego 1 mg  $TiO_2$ , oznaczenie należy powtórzyć, używając odpowiednio mniejszej objętości roztworu A.

Równolegle należy przeprowadzić oznaczenia zawartości  $TiO_2$  w roztworze do ślepej próby.

##### 4.10.1.4. Obliczanie wyniku oznaczania

Zawartość dwutlenku tytanu oblicza się ze wzoru:

$$TiO_2 = \frac{(a - a_1) \cdot 500}{m \cdot V} \cdot 100, \% \quad (4.13)$$

gdzie:  $TiO_2$  - zawartość dwutlenku tytanu w próbce popiołu, %,

$a$  - zawartość  $TiO_2$  w V cm<sup>3</sup> roztworu A, mg,

$a_1$  - zawartość  $TiO_2$  w V cm<sup>3</sup> roztworu B, mg,

500 - całkowita objętość roztworu A, cm<sup>3</sup>,

$m$  - odważka popiołu, mg,

V - objętość roztworu A pobranego do oznaczania, cm<sup>3</sup>.

W tabeli 4.8 podano dopuszczalne różnice między wynikami oznaczeń.

Ze wynik końcowy oznaczania należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch równoległych oznaczeń zaokrągloną do 0,1.

Tabela 4.8

| Zawartość dwutlenku tytanu w popiele | Największa dopuszczalna różnica między wynikami:                          |   |
|--------------------------------------|---|---|
|                                      | równoległych oznaczeń w tym samym laboratorium z tej samej próbki popiołu | końcowych oznaczeń w różnych laboratoriach z tej samej próbki popiołu |
| %                                    | % bezwzględny   | % bezwzględny   |
| do 1                                 | 0,1   | 0,2   |
| powyżej 1 do 5                       | 0,3   | 0,5   |
| powyżej 5                            | 0,5   | 1,0   |

##### 4.10.2. Spektrofotometryczne metody oznaczania zawartości dwutlenku tytanu w popiele

Stosowane do oznaczania zawartości dwutlenku tytanu dwie metody różnią się między sobą zastosowaniem różnych odczynników do tworzenia barwnych związków z jonami tytanowymi. W I odmianie stosuje się do tego celu tiron, w II - kwas chromotropowy.

#### 4.10.2.1. I odmiana spektrofotometrycznej metody oznaczenia zawartości dwutlenku tytanu

W roztworze do badań wytwarza się za pomocą tironu barwny związek jonów tytanowych, co poprzez pomiar absorbancji otrzymanego roztworu oraz roztworu wzorcowego tytanu pozwala na wyliczenie zawartości dwutlenku tytanu w popiele.

##### 4.10.2.1.1. Aparatura i odczynniki

- Tygiel platynowy o pojemności około 70 cm<sup>3</sup>.
- Spektrofotometr lub fotometr z pełnym wyposażeniem.
- Podsiarczyn sodowy (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) bezwodny cz.d.s.
- Roztwór buforowy (Z.4.21).
- Tiron (Z.4.22).
- Tytan, roztwór wzorcowy podstawowy (Z.4.35).
- Tytan, roztwór wzorcowy roboczy (Z.4.36).
- Roztwór wzorcowy porównawczy (Z.4.37).

##### 4.10.2.1.2. Roztwory do badań

Roztworem do badań jest tu roztwór pozostały po oznaczeniu zawartości tlenu żelazowego (roztwór J, rozdz. 4.7.2.2.4), a roztworem do ślepej próby roztwór K, o takim samym pochodzeniu.

##### 4.10.2.1.3. Przebieg oznaczania

Do kolby pomiarowej 100 cm<sup>3</sup> należy odmierzyć pipetą 10 cm<sup>3</sup> roztworu wzorcowego roboczego tytanu, a następnie kolejno dodać: około 20 cm<sup>3</sup> wody, 15 cm<sup>3</sup> roztworu buforowego, 2 cm<sup>3</sup> roztworu tironu; uzupełnić wodę do kreski i wymieszać. W taki sam sposób przygotowuje się roztwór wzorcowy kontrolny przy użyciu 10 cm<sup>3</sup> roztworu wzorcowego porównawczego. Do obu kolb dodaje się następnie od 10 do 20 mg podsiarczynu sodowego i rozpuszcza przez lekkie wstrząsanie.

Absorbancje roztworu zawierającego roztwór wzorcowy tytanu mierzy się spektrofotometrem lub fotometrem w kuwecie o grubości warstwy 2,3 lub 5 cm przy długości fali 430 nm, przyjmując za roztwór porównawczy roztwór wzorcowy kontrolny.

Do kolb zawierających roztwory J i K należy dodać tak jak powyżej podsiarczyn sodowy. Bezpośrednio po zniknięciu czerwonego zabarwienia mierzy się w takich samych jak poprzednio warunkach, absorbancję roztworu J z roztworem K jako porównawczym.

#### 4.10.2.1.4. Obliczenie zawartości dwutlenku tytanu w popiele

Poniższy wzór podaje sposób obliczenia procentowej zawartości dwutlenku tytanu w popiele (TiO<sub>2</sub>):

$$TiO_2 = \frac{0,1 \cdot A_J \cdot V_2}{A_W \cdot m_1 \cdot V_3} \cdot 100, \% \quad (4.14)$$

gdzie: 0,1 - masa dwutlenku tytanu równoważna 10 cm<sup>3</sup> roztworu wzorcowego roboczego, mg,

A<sub>J</sub> - absorbancja roztworu J,

V<sub>2</sub> - całkowita objętość roztworu przeznaczanego do badań, cm<sup>3</sup>,

A<sub>W</sub> - absorbancja roztworu wzorcowego roboczego tytanu,

m<sub>1</sub> - odważka popiołu, mg,

V<sub>3</sub> - objętość roztworu przeznaczanego do badań, a pobranego do przygotowania roztworu J, cm<sup>3</sup>.

Za wynik końcowy uznaje się średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch równoległych oznaczeń, zaokrągloną do 0,1. Warunkiem jest, aby różnica między wynikami równoległych oznaczeń wykonanych w tym samym laboratorium, z tej samej próbki popiołu, nie przekraczała 0,05% bezwzględnego, a przy wykonywaniu oznaczeń w różnych laboratoriach - 0,1% bezwzględnego.

#### 4.10.2.2. II odmiana metody spektrofotometrycznej

Ta odmiana metody spektrofotometrycznej polega na wytworzeniu w roztworze do badań barwnego związku kompleksowego jonów tytanowych z kwasem chromotropowym. Zawartość dwutlenku tytanu oblicza się na podstawie absorbancji roztworu otrzymanego i roztworu wzorcowego.

##### 4.10.2.2.1. Aparatura i odczynniki

- Tygiel platynowy o pojemności około 70 cm<sup>3</sup>.
- Spektrofotometr lub fotometr z pełnym wyposażeniem.
- Chlorowodorek hydroksyloaminy (NH<sub>2</sub>OH, HCl) cz.d.s., 10% roztwór.
- Kwas chromotropowy, sól sodowa (C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>Na<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O) cz.d.s., 2% roztwór, roztwór przygotować w dniu oznaczenia.
- Tytan, roztwór wzorcowy podstawowy (Z.4.35).
- Tytan, roztwór wzorcowy roboczy (Z.4.36).
- Roztwór wzorcowy porównawczy (Z.4.39).

##### 4.10.2.2.2. Roztwory do badań

Roztworem do badań jest tu roztwór otrzymany przez wytrawianie próbki popiołu kwasami fluorowodorowym i siarkowym (rozdz. 4.3.3). Należy również przygotować stosowny roztwór do ślepej próby (rozdz. 4.3.3).

## 4.10.2.2.3. Wykonanie oznaczenia

W kolbie pomiarowej 50 cm<sup>3</sup> umieszcza się odmierzoną pipetę 10 cm<sup>3</sup> roztworu do badań i dodaje: 5 cm<sup>3</sup> roztworu kwasu chromotropowego, 10 cm<sup>3</sup> roztworu chlorowodoru hydroksyloaminy, za każdym razem mieszając dokładnie, po czym uzupełnia się wodę do kreski i miesza (roztwór L). W analogiczny sposób przy użyciu roztworu do badań przygotowuje się drugi roztwór (M).

W następnych kolbach przygotowuje się w ten sam sposób roztwory wzorcowe tytanu przy użyciu 5 i 10 cm<sup>3</sup> roztworu wzorcowego roboczego tytanu oraz roztwory wzorcowe kontrolne na bazie 5 i 10 cm<sup>3</sup> roztworu wzorcowego porównawczego.

Po upływie jednej godziny przy użyciu spektrofotometru lub fotometru mierzy się absorbancję w kwektach o grubości warstwy 1 cm przy długości fali 470 nm, stosując jako porównawczy roztwór M. W takich samych warunkach należy zmierzyć absorbancję obydwu roztworów wzorcowych tytanu przy odpowiednich roztworach wzorcowych kontrolnych jako porównawczych.

## 4.10.2.2.4. Obliczanie wyniku oznaczenia

Zawartość dwutlenku tytanu w popiele oblicza się ze wzoru:

$$TiO_2 = \frac{A_L \cdot V_2 \cdot F}{m_1 \cdot V_4} \cdot 100, \% \quad (4.15)$$

gdzie:  $TiO_2$  - zawartość dwutlenku tytanu w popiele, %,

$A_L$  - absorbancja roztworu L,

$V_2$  - całkowita objętość roztworu do badań, cm<sup>3</sup>,

$m_1$  - odważka popiołu, mg,

$V_4$  - objętość roztworu do badań pobranego do przygotowania roztworu L, cm<sup>3</sup>,

F - średni współczynnik dla roztworów wzorcowych tytanu, mg,

Oblicza się go ze wzoru:

$$F = 0,5 \left( \frac{0,1}{A_{w2}} + \frac{0,2}{A_{w1}} \right), \text{ mg} \quad (4.16)$$

gdzie: 0,1 - masa dwutlenku tytanu równoważna 5 cm<sup>3</sup> roztworu wzorcowego roboczego tytanu, mg,

$A_{w1}$  - absorbancja roztworu zawierającego 5 cm<sup>3</sup> roztworu wzorcowego roboczego tytanu,

0,2 - masa dwutlenku tytanu równoważna 10 cm<sup>3</sup> roztworu wzorcowego roboczego tytanu, mg,

$A_{w2}$  - absorbancja roztworu zawierającego 10 cm<sup>3</sup> roztworu wzorcowego roboczego tytanu.

Największa różnica między wynikami oznaczeń zawartości  $TiO_2$  w próbce popiołu, w tym samym laboratorium, nie powinna przekraczać 0,05% bezwzględnie, a przy wykonywaniu oznaczeń w różnych laboratoriach - 0,1%.

Wynik końcowy oznaczenia jest zaokrąglony do 0,1 średnie arytmetyczne wyników co najmniej dwóch oznaczeń.

4.11. OZNACZANIE ZAWARTOŚCI TLENKU MANGANAWO-MANGANOWEGO ( $Mn_2O_4$ )

Zawartość tlenku manganawo-manganowego w popiele (PN-79/G-04528.09) oznacza się metodą spektrofotometryczną. Istnieją dwie odmiany różniące się odczynnikami stosowanymi do utleniania jonów manganu.

## 4.11.1. I odmiana spektrofotometrycznej metody oznaczania zawartości tlenku manganawo-manganowego

Metoda tu zastosowana polega na utlenianiu w roztworze do badań jonów manganu o niższym stopniu utleniania do jonów nadmanganianowych nadjodanem potasowym. Na podstawie wyników pomiaru absorbancji otrzymanego barwnego roztworu oblicza się zawartość tlenku manganawo-manganowego.

## 4.11.1.1. Aparatura i odczynniki

- Spektrofotometr lub fotokolorometr z pełnym wyposażeniem,
- Kwas ortofosforowy ( $H_3PO_4$ ) cz.d.a. (1,59),
- Kwas siarkowy ( $H_2SO_4$ ) cz.d.a. (1,84),
- Nadjodan potasowy ( $KJO_4$ ) cz.d.a.
- Mangan, roztwór wzorcowy podstawowy (Z.4.40),
- Mangan, roztwór wzorcowy roboczy (Z.4.41).

## 4.11.1.2. Roztwory do badań

Roztwór do badań otrzymuje się przez wytrawienie próbki popiołu kwasami fluorowodorowym i siarkowym (rozdz. 4.3.3.). Należy również przygotować roztwór do ślapej próby.

## 4.11.1.3. Wykonanie oznaczenia

Dla popiołu zawierającego do 0,25%  $Mn_2O_4$  do zlewki o pojemności 250 cm<sup>3</sup> należy odmierzyć pipetą 50 cm<sup>3</sup> roztworu do badań, a następnie dodać 3 cm<sup>3</sup> kwasu siarkowego, 1 cm<sup>3</sup> kwasu ortofosforowego 0,5 g nadjodanu potasowego.

Następnie zlewkę przykrywa się szkiełkiem zegarkowym, ogrzewa do wrzenia i utrzymuje tak przez 15 min. Po ochłodzeniu roztwór należy przenieść do kolby pomiarowej 50 cm<sup>3</sup>, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać (roztwór T). W taki sam sposób należy przygotować roztwór kontrolny

na bazie roztworu do ślepej próby, oraz roztwory wzorcowa manganu: pierwszy używając 25 cm<sup>3</sup> roztworu wzorcowego roboczego, drugi nie zawierający manganu.

Jeżeli popiół zawiera powyżej 0,25% Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> należy przygotować poszczególne roztwory w taki sam sposób, z tym że roztwór wzorcowy manganu przygotowuje się z 50 cm<sup>3</sup> roztworu wzorcowego roboczego, a wszystkie roztwory rozcieńcza się w kolbach do pojemności 100 cm<sup>3</sup>.

Absorbancję roztworu T mierzy się spektrofotometrem lub fotokolory-metrem, przy długości fali 525 nm, w kwiatach o grubości co najmniej 3 cm w odniesieniu do roztworu kontrolnego. Tak samo mierzy się absorbancję roztworu wzorcowego manganu w odniesieniu do roztworu nie zawierającego manganu.

#### 4.11.1.4. Obliczanie zawartości tlenku manganowo-manganowego

Badaną wielkość wylicza się ze wzoru:

$$\text{Mn}_3\text{O}_4 = \frac{m_1 \cdot V_1 \cdot A_1 \cdot V_2}{A_{w1} \cdot m_2 \cdot V_3} \cdot 100, \% \quad (4.17)$$

- gdzie: Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> - zawartość tlenku manganowo-manganowego w popiele, %  
 m<sub>1</sub> - masa tlenku manganowo-manganowego odpowiadająca 1 cm<sup>3</sup> roztworu wzorcowego roboczego (Z.4.41), mg/cm<sup>3</sup>,  
 V<sub>1</sub> - objętość roztworu wzorcowego roboczego pobranego do przygotowania roztworu wzorcowego manganu, cm<sup>3</sup>,  
 A<sub>1</sub> - absorbancja roztworu T,  
 V<sub>2</sub> - całkowita objętość roztworu do badań, cm<sup>3</sup>,  
 A<sub>w1</sub> - absorbancja roztworu wzorcowego manganu,  
 m<sub>2</sub> - odważka popiołu, mg,  
 V<sub>3</sub> - objętość roztworu do badań pobranego do przygotowania roztworu T, cm<sup>3</sup>.

Za wynik końcowy oznaczania przyjmuje się zaokrągloną do 0,01 średnią arytmetyczną co najmniej dwóch oznaczeń odpowiadających warunkom podanym w tabeli 4.9.

T a b e l a 4.9

| Zawartość tlenku manganowo-manganowego w popiele | Największa dopuszczalna różnica między wynikami                                       |   |
|--|---|---|
|  | równoległych oznaczeń, wykonanych w tym samym laboratorium z tej samej próbki popiołu | końcowych oznaczeń, wykonanych w różnych laboratoriach z tej samej próbki popiołu |
| %  | % bezwzględne   | % bezwzględne   |
| do 0,1   | 0,005   | 0,01  |
| powyżej 0,1                                      | 0,03  | 0,05  |

#### 4.11.2. II odmiana metody

Chęć odróżniającą II odmianę od I jest odczynnik utleniający jony manganu; jest nim tutaj nadsiarczan amonowy (katalizatorem reakcji jest azotan srebra).

##### 4.11.2.1. Aparatura i odczynniki

- Spektrofotometr lub fotokolory-metr z pełnym wyposażeniem.
- Azotan srebra (AgNO<sub>3</sub>) cz.d.a., roztwór około 5%,
- Kwas azotowy (HNO<sub>3</sub>) cz.d.a. (1,39), roztwór 1+1.
- Nadsiarczan amonowy ((NH<sub>4</sub>/<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) cz.d.a., roztwór 10%) roztwór należy przygotować w dniu oznaczania.
- Mangan, roztwór wzorcowy podstawowy (Z.4.40).
- Mangan, roztwór wzorcowy roboczy (Z.4.41).

##### 4.11.2.2. Roztwory do badań

Roztworem do badań jest jak w I odmianie roztwór uzyskany z wytrawienia próbki popiołu kwasami fluorowodorowymi i siarkowym (rozdz. 4.3.3). Taki sam jest również roztwór do ślepej próby (rozdz. 4.3.3).

##### 4.11.2.3. Przebieg oznaczania

W kolbie stożkowej 250 cm<sup>3</sup> należy umieścić odmierzoną pipetą 50 cm<sup>3</sup> roztworu do badań i odparować go do objętości około 30 cm<sup>3</sup>, dodać 5 cm<sup>3</sup> azotanu srebra, ogrzać do wrzenia, dodać 10 cm<sup>3</sup> roztworu nadsiarczanu amonowego i ponownie ogrzać do wrzenia, utrzymując w takim stanie roztwór przez około 2 min. Chłodzenie roztworu odbywa się dwustopniowo: najpierw przez 1 min na powietrzu, potem szybko pod bieżącą wodę. Schłodzony roztwór przenosi się w całości do kolby 50 cm<sup>3</sup>, uzupełnia wodą do kreski i miesza (roztwór W). Analogicznie przygotowuje się roztwór kontrolny, używając do jego sporządzenia 50 cm<sup>3</sup> roztworu do ślepej próby. W następnych dwu kolbach 50 cm<sup>3</sup> należy w taki sam sposób przygotować roztwór wzorcowy manganu, używając 25 cm<sup>3</sup> roztworu wzorcowego roboczego, oraz roztwór nie zawierający manganu.

Pomiarów absorbancji należy dokonywać przed upływem 30 min za pomocą spektrofotometru lub fotokolory-metru w kwiecie o grubości warstwy 5 cm, przy długości fali 525 nm. Dokonuje się pomiarów absorbancji: roztworu W w odniesieniu do kontrolnego wzorcowego manganu w odniesieniu do nie zawierającego manganu.

#### 4.11.2.4. Obliczanie wyniku oznaczenia

Zawartość badanego związku oblicza się ze wzoru:

$$\text{Mn}_3\text{O}_4 = \frac{m_1 \cdot V_1 \cdot A_2 \cdot V_2}{A_{w1} \cdot m_2 \cdot V_4} \cdot \% \quad (4.18)$$

- gdzie:  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  - zawartość  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  w popiele, %.
- $m_1$  - masa tlenku manganowo-manganowego odpowiadająca 1  $\text{cm}^3$  roztworu wzorcowego roboczego (Z.4.41),  $\text{mg}/\text{cm}^3$ ,
  - $V_1$  - objętość roztworu wzorcowego roboczego pobranego do przygotowania roztworu wzorcowego manganu,  $\text{cm}^3$ ,
  - $A_2$  - absorbancja roztworu W,
  - $V_2$  - całkowita objętość roztworu do badań,  $\text{cm}^3$ ,
  - $A_{w1}$  - absorbancja roztworu wzorcowego manganu,
  - $m_2$  - odważka popiołu, mg,
  - $V_4$  - objętość roztworu do badań, pobranego do przygotowania roztworu W,  $\text{cm}^3$ .

Wynikiem końcowym oznaczenia uznaje się zaokrągloną do 0,01 średnią arytmetyczną wyników od najmniej dwóch oznaczeń odpowiadających warunkom podanym w tabeli 4.9.

#### 4.12. OZNACZANIE ZAWARTOŚCI TLENKU SODOWEGO ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) I TLENKU POTASOWEGO ( $\text{K}_2\text{O}$ ) W POPIELE

Do oznaczenia zawartości tlenku sodowego i potasowego w popiele (PN-77/G-04528.10) stosuje się metodę fotometrii płomieniowej. Polega ona na pomiarze natężenia promieniowania zawartego w próbce popiołu atomów sodu i potasu, wzbudzonych w płomieniu acetylenowo-powietrzny. Z krzywych wzorcowych i zmierzonych natężeń promieniowania wyznacza się stężenie tlenków, a w dalszej kolejności oblicza zawartość tych związków w popiele z węgla kamiennego.

##### 4.12.1. Aparatura i przyrządy

- Fotometr płomieniowy z pełnym wyposażeniem.
- Kolby pomiarowe o pojemności 100, 200 i 1000  $\text{cm}^3$ .
- Biurety i pipety do odmierzenia do objętości roztworów w zakresie 0,1 do 10  $\text{cm}^3$ .
- Naczynia z polietylenu o pojemności około 100  $\text{cm}^3$ .

Wszystkie naczynia szklane, używane podczas oznaczenia, powinny być wykonane ze szkła specjalnego, odpornego na ługowanie alkaliów (Pyrex, Schott).

#### 4.12.2. Odczynniki i roztwory

- Woda dwukrotnie destylowana, nie zawierająca alkaliów.
- Kwas azotowy (Z.4.42).
- Chlorek sodowy, roztwór wzorcowy podstawowy (Z.4.43).
- Chlorek sodowy, roztwór wzorcowy roboczy (Z.4.44).
- Chlorek potasowy, roztwór wzorcowy podstawowy (Z.4.45).
- Chlorek potasowy, roztwór wzorcowy roboczy (Z.4.46).

#### 4.12.3. Przygotowanie roztworu do badań i roztworów wzorcowych

Roztwór do badań przygotowuje się przez wytrawienie próbki popiołu kwasami fluorowodorowym i siarkowym (rozdz. 4.3.3). Jeżeli bada się wyłącznie zawartość tlenków sodowego i potasowego, to masę próbki popiołu (rozdz. 4.3.3.3) można obniżyć do  $0,100 \pm 0,0005$  g i po wytrawieniu przygotować roztwór o objętości 100  $\text{cm}^3$ . Równolegle należy przygotować roztwór do ślepej próby (o takiej samej objętości).

Dla przygotowania roztworów wzorcowych należy do kolb pomiarowych o pojemności 100  $\text{cm}^3$  odmierzyć kolejno: 2,0; 5,0; 10,0  $\text{cm}^3$  roztworu wzorcowego roboczego chlorku sodowego. Do następnych kolb, kolejno: 20; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0  $\text{cm}^3$  roztworu wzorcowego podstawowego chlorku sodowego. Do tych samych kolb dodaje się odpowiednio takie same ilości roztworu wzorcowego roboczego chlorku potasowego i roztworu wzorcowego podstawowego, po czym uzupełnia wodą do kreski i miesza. Otrzymane roztwory odpowiadają kolejno stężeniom: 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0  $\text{mg Na}_2\text{O}/100 \text{ cm}^3$  oraz takim samym stężeniom  $\text{K}_2\text{O}$ .

#### 4.12.4. Sporządzanie krzywych wzorcowych

Do fotometru z filtrem o maksymalnej przepuszczalności 589 nm wprowadza się na 10 do 15 min roztwór o średnim stężeniu sodu (np. 5  $\text{mg Na}_2\text{O}/100 \text{ cm}^3$ ), a następnie roztwór kwasu azotowego i nastawia punkt zerowy miernika. Zakres pomiarowy ustala się dla roztworu o największym stężeniu tlenku sodu (8  $\text{mg Na}_2\text{O}/100 \text{ cm}^3$ ), regulując strumień światła tak, aby wskazania aparatu mieściły się w zakresie średniej czułości miernika (minimalnych ruchów plamki świetlnej lub strzałki). Następnie należy wprowadzać do fotometru roztwory wzorcowe, poczynawszy od roztworu o najniższym stężeniu  $\text{Na}_2\text{O}$ . Dla każdego z nich odczytuje się co najmniej dwukrotnie wskazania miernika, w jednakowych odstępach czasu, po kolejnym zaciemnieniu i oświetleniu fotokomórki. Różnica pomiędzy odczytanymi wartościami nie powinna wynosić więcej niż jeden, jeżeli są one mniejsze od stu, oraz dwa, gdy odczyty są większe od stu. Następnie

oblicza się średnie arytmetyczne odczytów i wykreśla krzywą wzorcową dla sodu, nanosząc na oś rzędnych średnie wartości odczytów, a na oś odciętych stężenia roztworów.

Krzywą wzorcową dla potasu przygotowuje się w analogiczny sposób, z tym że należy użyć filtra o maksymalnej przepuszczalności 770 nm.

Krzywe te należy sporządzać bezpośrednio przed wykonaniem oznaczenia, a przy długiej serii badań należy co pewien czas sprawdzać zgodność wyników pomiaru z pierwotnymi dla co najmniej dwu roztworów wzorcowych. Każda zmiana warunków pomiaru (np. zmiana zapasu gazu) wymaga ponownego sporządzenia krzywej wzorcowej.

#### 4.12.5. Wykonanie oznaczenia

Za pomocą roztworu kwasu azotowego nastawia się punkt zerowy miernika, a następnie wprowadza roztwór do badań i podobnie jak w 4.12.4 wykonuje się co najmniej dwa pomiary natężenia promieniowania sodu. Oblicza się ich średnią arytmetyczną i z krzywej wzorcowej odczytuje zawartość tlenu sodowego w roztworze (C) w mg/100 cm<sup>3</sup>.

W ten sposób wykonuje się pomiar natężenia promieniowania potasu (przy filtrze 770 nm) i oznacza zawartość tlenu potasu w roztworze (C<sub>2</sub>). Równolegle należy wykonać pomiary roztworu do ślepej próby (C<sub>1</sub> i C<sub>3</sub>).

#### 4.12.6. Obliczenie wyników oznaczenia

Zawartość tlenu sodowego (Na<sub>2</sub>O) w popiele oblicza się ze wzoru:

$$\text{Na}_2\text{O} = \frac{C - C_1 \cdot V}{m}, \% \quad (4.19)$$

gdzie: Na<sub>2</sub>O - zawartość tlenu sodowego w próbce popiołu, %,  
 C - zawartość tlenu sodowego w roztworze do badań (mg/100 cm<sup>3</sup>),  
 C<sub>1</sub> - zawartość tlenu sodowego w roztworze do ślepej próby (mg/100 cm<sup>3</sup>),  
 V - całkowita objętość roztworu do badań, cm<sup>3</sup>,  
 m - odważka popiołu, mg.

Zawartość tlenu potasowego oblicza się ze wzoru:

$$\text{K}_2\text{O} = \frac{C_2 - C_3 \cdot V}{m}, \% \quad (4.20)$$

gdzie: K<sub>2</sub>O - zawartość tlenu potasowego w próbce popiołu, %,  
 C<sub>2</sub> - zawartość tlenu potasowego w roztworze do badań (mg/100 cm<sup>3</sup>),

C<sub>3</sub> - zawartość tlenu potasowego w roztworze do ślepej próby (mg/100 cm<sup>3</sup>),

V, m - jak poprzednio.

Za wynik końcowy należy przyjąć średnią arytmetyczną co najmniej dwóch oznaczeń odpowiadających warunkom podanym w tabeli 4.10.

T a b e l a 4.10

| Zawartość tlenu sodowego (Na <sub>2</sub> O) lub tlenu potasowego (K <sub>2</sub> O) w popiele z węgla kamiennego [%] | Największa dopuszczalna różnica między wynikami   |   |
|---|---|---|
|   | równoległych oznaczeń, wykonywanych w tym samym laboratorium z tej samej próbki popiołu | końcowych oznaczeń, wykonanych w różnych laboratoriach z tej samej próbki popiołu |
|   | % bezwzględna   |   |
| do 0,5  | 0,05  | 0,10  |
| powyżej 0,5 do 1,0  | 0,10  | 0,20  |
| powyżej 1,0   | 0,20  | 0,30  |

#### 4.13. OZNACZANIE ZAWARTOŚCI TRÓJTLENKU SIARKI (SO<sub>2</sub>) W POPIELE

Do oznaczania zawartości trójtlenku siarki w popiele stosuje się dwie metody: prażenia w wysokiej temperaturze oraz wagową.

##### 4.13.1. Oznaczanie zawartości trójtlenku siarki w popiele metodą prażenia w wysokiej temperaturze

Metoda polega na wyprażeniu próbki popiołu w temperaturze 1523+1623K (1250° ± 1350°C), w strumieniu tlenu. Powstałe tlenki siarki adsorbują się w wodzie utlenionej, gdzie tworzy się między innymi kwas siarkowy. Na podstawie pomiaru (metodą alkaliometryczną) ilości kwasu oblicza się zawartość trójtlenku siarki w popiele.

Oznaczania zawartości trójtlenku siarki w popiele wykonuje się w ten sam sposób jak siarki popiołowej metodą spalania w wysokiej temperaturze (rozdział 5.7). Równolegle należy oznaczyć zawartość trójtlenku siarki w odczynnikach, postępując jak w rozdziale 4.5.7, z tym że należy prażyć pustą łódeczkę bez odważki popiołu.

Zawartość trójtlenku siarki w popiele wylicza się ze wzoru:

$$\text{SO}_2 = \frac{0,002 \cdot (V - V_1) \cdot 100}{m}, \% \quad (4.21)$$

- gdzie:  $SO_3$  - zawartość trójtlenku siarki w popiele, %  
 $0,002$  - masa trójtlenku siarki, odpowiadająca  $1 \text{ cm}^3$  ściśle  $0,05 \text{ N}$  wodorotlenku sodowego lub czteroboranu sodowego,  $\text{g/cm}^3$ .  
 $V$  - objętość ściśle  $0,05 \text{ N}$  roztworu wodorotlenku sodowego lub czteroboranu sodowego, użytego do miareczkowania roztworu podczas oznaczania zawartości trójtlenku siarki w próbce popiołu z paliwa stałego,  $\text{cm}^3$ .  
 $V_1$  - objętość ściśle  $0,05 \text{ N}$  roztworu wodorotlenku sodowego lub czteroboranu sodowego, użytego do miareczkowania roztworu w ślepej próbie,  $\text{cm}^3$ .  
 $m$  - odważka popiołu, g.

Za wynik końcowy oznaczania należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch równoległych oznaczeń zgodnych z wymaganiami podanymi w tabeli 4.11.

T a b e l a 4.11

| Zawartość trójtlenku siarki w próbce popiołu z węgla kamiennego | Największa dopuszczalna różnica między wynikami                                       |   |
|---|---|---|
|   | równoległych oznaczeń, wykonanych w tym samym laboratorium z tej samej próbki popiołu | końcowymi oznaczeń, wykonanych w różnych laboratoriach z tej samej próbki popiołu |
| %   | % bezwzględna   |   |
| do 2  | 0,03  | 0,05  |
| powyżej 2 do 5  | 0,1   | 0,2   |
| powyżej 5 do 10   | 0,2   | 0,3   |
| powyżej 10  | 0,3   | 0,5   |

#### 4.13.2. Oznaczania zawartości trójtlenku siarki metodą wagową

Metoda ta posiada dwie odmiany różnicę się sposobem przygotowania próbki popiołu do badań.

##### 4.13.2.1. I odmiana metody wagowej

Metoda ta polega na ogrzewaniu odważki popiołu z wodą utlenioną i kwasem solnym, strąceniu powstałych jonów siarczanowych w postaci siarczanu barowego, pomiarze jego masy i obliczeniu na tej podstawie zawartości trójtlenku siarki w popiele.

##### 4.13.2.1.1. Aparatura i przyrządy

- Piec elektryczny umożliwiający wymianę powietrza, zaopatrzony w termoregulator pozwalający na utrzymanie stałej temperatury  $1088 \pm 15^\circ\text{C}$  ( $815 \pm 15^\circ\text{C}$ ).

- Tygły platynowe, kwarcowe lub porcelanowe, o pojemności  $25 \text{ cm}^3$ .

##### 4.13.2.1.2. Wykonanie oznaczenia

Oznaczenie wykonuje się jak oznaczanie zawartości siarki metodą wagową (rozdz. 5.6), tymi samymi odczynnikami i na tej samej próbce popiołu. Równoległe należy oznaczyć zawartość trójtlenku siarki w odczynnikach. Należy postępować jak w rozdziale 5.6 z tym, że używa się tylko odpowiednich ilości odczynników bez odważki popiołu, dodając  $10 \text{ cm}^3$  roztworu siarczanu potasowego do przesącza przed dodaniem wskaźnika czerwieni metylowej.

Zawartość trójtlenku siarki w popiele wylicza się ze wzoru:

$$SO_3 = \frac{(m_1 + 0,008 - m_2) \cdot 0,343 \cdot 100}{m} \% \quad (4.22)$$

gdzie:  $SO_3$  - zawartość trójtlenku siarki w popiele, %.

$0,008$  - masa siarczanu barowego, otrzymanego z  $10 \text{ cm}^3$  roztworu siarczanu potasowego, g.

$m_2$  - masa siarczanu barowego otrzymanego w ślepej próbie, g.

$0,343$  - współczynnik do przeliczania siarczanu barowego na trójtlenek siarki.

$m$  - odważka popiołu, g.

Wynik końcowy oznaczania oblicza się tak jak w metodzie prażenia w wysokiej temperaturze (rozdz. 4.13.1).

##### 4.13.2.2. II odmiana metody wagowej

Metoda ta polega na strąceniu w roztworu do badań jonów siarczanowych za pomocą chlorku baru. Zawartość trójtlenku siarki w popiele wylicza się z ilości strąconego siarczanu barowego.

##### Odczynniki

- Azotan srebra ( $\text{AgNO}_3$ ) cz.d.s., roztwór około 3%.
- Chlorek barowy (Z.4.47).
- Chlorkowodorek hydroksyloaminy ( $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ ) cz.d.s.
- Kwas solny ( $\text{HCl}$ ) cz.d.s. (1.18).
- Siarczan potasowy (Z.4.48).
- Woda amoniakalna ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) cz.d.s., około 25% roztwór.

Roztworem do badań jest roztwór A (rodz. 4.5.1.3) powstały ze stopu popiołu z węglanami metali alkalicznych, po odsączeniu krzemionki.

#### 4.13.2.2.1. Wykonanie oznaczenia

Dokładnie odmierzone 50 cm<sup>3</sup> roztworu do badań umieszcza się w zlewce o pojemności 600 cm<sup>3</sup> i rozcieńcza wodą do 200 cm<sup>3</sup>, po czym wkrapla wodę amoniakalną aż do wytrącenia się śladów osadu oraz dodaje kwasu solnego aż do rozpuszczenia osadu, i dodatkowo 1 cm<sup>3</sup>. Zlewkę z roztworem należy przykryć szkiełkiem zegarkowym, podgrzać do wrzenia i tak utrzymywać przez pięć minut. Do gorącego roztworu wypojuje się chlorek wodoru hydroksylominy aż do zniknięcia żółtej barwy roztworu (ok. 0,5 g) po czym mieszając w ciągu 20 sekund, wkrapla się na łożysko powierzchni cieczy 10 cm<sup>3</sup> roztworu chlorku barowego. Otrzymany roztwór należy utrzymywać nieco poniżej punktu wrzenia przez około 30 minut, następnie pozostawić aż do opadnięcia osadu (30 min) i przesączyć przez twardy sączek ilościowy. Osad na sączku przemywa się gorącą wodą destylowaną aż do zniknięcia w przesączu reakcji na jon chlorkowy, to jest braku opalescenia z roztworem azotanu srebra. Mokry sączek należy umieścić w tyglu wypranym do stałej masy, a następnie w nim ogrzanym piecu. Przed włożeniem do pieca sączek może być spalony przez ostrożne podgrzewanie palnikiem (sączek nie powinien zapalić się płomieniem). Tygiel z sączkiem (również ze spalonym) praży się w temperaturze 1088 ± 15 K (815 ± 15° C) przez co najmniej 15 minut i chłodzi przez 5 min na powietrzu, potem - do uzyskania temperatury pokojowej - w ekykatorze. Masę uzyskanego siarczanu barowego wyznacza się przez odjęcie od masy tygla z osadem masy samego tygla (pomiaru należy wykonywać z dokładnością do 0,0002 g).

Równoległe z oznaczeniem zawartości w roztworze do badań (roztwór A) należy wykonać oznaczenie dla roztworu do ślepej próby (roztwór B, rodz. 4.5.1.3), z tym że po jego rozcieńczeniu należy dodać 10 cm<sup>3</sup> roztworu siarczanu potasowego.

Zawartość trójtlenku siarki w próbce popiołu oblicza się ze wzoru:

$$SO_3 = \frac{(m_3 - m_4) \cdot 0,343 \cdot 500}{m_5 \cdot 50}, \% \quad (4.23)$$

gdzie:  $SO_3$  - zawartość trójtlenku siarki w próbce popiołu, %,   
 $m_3$  - masa siarczanu barowego otrzymanego z roztworu A, g,   
 $m_4$  - masa siarczanu barowego otrzymanego z roztworu B, g,   
 0,343 - współczynnik do przeliczania siarczanu barowego na trójtlenek siarki,   
 500 - całkowita objętość roztworu A, cm<sup>3</sup>,   
 $m_5$  - masa odważki popiołu, g,   
 50 - objętość roztworu A pobranego do oznaczania, cm<sup>3</sup>.

Za wynik końcowy oznaczenia należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników z co najmniej dwóch równoległych oznaczeń, zgodnych z wymaganiami podanymi w tabeli 4.12.

T a b e l a 4.12

| Zawartość trójtlenku siarki w próbce popiołu ( $SO_3$ ) | Największa dopuszczalna różnica   |   |
|---|---|---|
|   | między wynikami równoległych oznaczeń, wykonanych w tym samym laboratorium z tej samej próbki popiołu | między wynikami końcowymi oznaczeń, wykonanych w różnych laboratoriach z tej samej próbki popiołu |
| %   | % bezwzględna   |   |
| do 5  | 0,1   | 0,2   |
| powyżej 5 do 10   | 0,2   | 0,3   |
| powyżej 10  | 0,3   | 0,5   |

#### 4.14. OZNACZANIE ZAWARTOŚCI PIĘCIOTLENKU FOSFORU ( $P_2O_5$ ) W POPIELE

Oznaczenie zawartości pięciotlenku w popiele (PN-79/G-04528.11) można wykonać dwiema metodami: miareczkową alkalimetryczną lub spektrofotometryczną.

##### 4.14.1. Metoda miareczkowa alkalimetryczna

Metoda ta polega na usunięciu krzemionki z próbki badanego popiołu, a następnie strąceniu jonów fosforanowych za pomocą solibdenianu amonowego. Odsączony osad rozpuszcza się w roztworze wodorotlenku sodowego. Pozostały w roztworze nadmiar wodorotlenku sodowego odmiareczkowane się roztworem kwasu azotowego. Różnica między objętością dodawanego roztworu wodorotlenku sodu a pozostałą w roztworze (obliczona na podstawie wyników miareczkowania) stanowi objętość zużytą do rozpuszczenia osadu, z której wylicza się zawartość pięciotlenku fosforu.

##### 4.14.1.1. Przyrządy, odczynniki i roztwory

- Moździerz agatowy, agalitowy lub z węglika wolframu.
- Tygiel platynowy o pojemności 30 - 50 cm<sup>3</sup> z pokrywką.
- Azotan potasowy ( $KNO_3$ ) cz.d.a., roztwór 1%.
- Kwas azotowy ( $HNO_3$ ) cz.d.a. (1,39) oraz 0,1 N roztwór.
- Kwas fluorowodorowy (HF) cz.d.a. (1,13).
- Kwas solny (HCl) cz.d.a. (1,18).



- Odczynnik molibdenowy (Z.4.49).
- Woda amoniakalna ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) cz.d.a., 10% roztwór,
- Wodorotlenek sodowy ( $\text{NaOH}$ ) cz.d.a., 0,1 N roztwór,
- Wskaźnik mieszany (Z.4.50).
- Fenoloftaleina ( $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$ ) wskaźnik, 0,2% roztwór w 70% alkoholu stylovym.

#### 4.14.1.2. Przygotowanie próbki popiołu i roztworu do badań

Próbkę popiołu przygotowuje się według sposobu badanego w rozdziale 4.2. Z niej odważa się z dokładnością do 0,0002 g około 1 g popiołu, jeżeli przewiduje się zawartość  $\text{P}_2\text{O}_5$  poniżej 1%, lub 0,5 g dla zawartości  $\text{P}_2\text{O}_5$  powyżej 1%.

Odważoną próbkę popiołu należy przenieść do parownicy porcelanowej o pojemności 150  $\text{cm}^3$ , dodać 40  $\text{cm}^3$  kwasu solnego i 20  $\text{cm}^3$  kwasu azotowego. Zawartość parownicy odparować do sucha i utrzymywać w takim stanie przez 12 godzin na łaźni wodnej w temperaturze około 353 K (80°C). Do parownicy dodać ponownie 20  $\text{cm}^3$  kwasu azotowego i ponownie odparować do sucha. Suchą pozostałość rozpuszcza się w 10  $\text{cm}^3$  kwasu azotowego i rozcieńcza 50  $\text{cm}^3$  gorącej wody. Otrzymany roztwór należy odegęczyć przez średni sączek od wydzielonej krzemianki, do zlewki o pojemności 400  $\text{cm}^3$ . Osad krzemianki przemyć następną kilkakrotnie gorącą wodą, zbierając wodę z przemycia w zlewce z przesączem, a otrzymany roztwór odparować do objętości około 80  $\text{cm}^3$ ; jest to roztwór do badań.

#### 4.14.1.3. Wykonanie oznaczenia

Do roztworu do badań wkrępla się roztwór wody amoniakalnej (ciągle mieszając zawartość zlewki), aż do całkowitego wytręcenia się osadu wodorotlenków żelaza i glinu, sprawdza papierkiem lakmusowym alkalizacyjność roztworu. Osad należy rozpuścić przez dodanie kilku kropli kwasu azotowego, po czym dodać jeszcze 4  $\text{cm}^3$  tego kwasu; przy czym objętość roztworu nie powinna przekraczać 100  $\text{cm}^3$ . Roztwór należy ogrzać do wrzenia i dodać powoli, ciągle mieszając, 80  $\text{cm}^3$  odczynnika molibdenowego. W stanie wrzenia roztwór należy utrzymywać od 3 do 5 minut, a po wytręceniu się osadu pozostawić zlewkę w temperaturze pokojowej przez około 1 godzinę (można również do następnego dnia). Roztwór przesącza się przez twardy sączek, a osad na sączku przemywa roztworem azotanu potasowego tak długo, aż po dodaniu do 10  $\text{cm}^3$  przesącza i kropli 0,1 N roztworu wodorotlenku sodowego i dwóch kropli wskaźnika mieszanego powstanie wyraźne różowofioletowe zabarwienie. Można zamiast wskaźnika mieszanego dodać tę samą ilość roztworu fenoloftaleiny, przy czym wówczas powinno powstać zabarwienie różowe. Osad należy przemywać ostrożnie, przy użyciu niewielkich ilości roztworu azotanu potasowego, zważa-

jąc by stale był wilgotny. Po zakończeniu przemywania (powstaniu zabarwienia) sączek z osadem przenosi się do kolby stożkowej o pojemności 500  $\text{cm}^3$ .

Do kolby należy dodać następnie ściśle odmierzoną objętość 0,1 N wodorotlenku sodowego w nadmiarze (10 do 50  $\text{cm}^3$  w zależności od zawartości fosforu w popiele). Roztwór należy rozcieńczyć, dodając 100  $\text{cm}^3$  świeżo przygotowanej wody, i mieszać aż do rozpuszczenia się osadu i rozdrobnienia sączka. Następnie roztwór chłodzi się do temperatury pokojowej i odmierza nadmiar wodorotlenku sodowego 0,1 N roztworem kwasu azotowego do momentu zmiany barwy: z różowofioletowej na żółtą przy wskaźniku mieszanym, do odbarwienia roztworu przy fenoloftaleinie.

Równoległe należy dokonać oznaczenia zawartości  $\text{P}_2\text{O}_5$  w odczynnikach postępując tak, jak podano powyżej, lecz bez użycia próbki popiołu.

#### 4.14.1.4. Obliczenie wyniku oznaczenia

Zawartość pięciotlenku fosforu w popiele oblicza się ze wzoru:

$$\text{P}_2\text{O}_5 = \frac{[(V_1 - V_2) - (V_3 - V_4)] \cdot 0,309}{m} \cdot 100, \% \quad (4.24)$$

- gdzie:  $\text{P}_2\text{O}_5$  - zawartość pięciotlenku fosforu w próbce popiołu, %  
 $V_1$  - objętość 0,1 N roztworu wodorotlenku sodowego dodawanego do roztworu otrzymanego z próbki popiołu,  $\text{cm}^3$ ,  
 $V_2$  - objętość 0,1 N roztworu kwasu azotowego zużytego do odmierzenia nadmiaru wodorotlenku sodowego, dodanego do roztworu otrzymanego z próbki popiołu,  $\text{cm}^3$ ,  
 $V_3$  - objętość 0,1 N roztworu wodorotlenku sodowego dodawanego do roztworu, otrzymanego w ślepej próbce,  $\text{cm}^3$ ,  
 $V_4$  - objętość 0,1 N roztworu kwasu azotowego zużytego do odmierzenia nadmiaru wodorotlenku sodowego, dodanego do roztworu otrzymanego w ślepej próbce,  $\text{cm}^3$ ,  
 0,309 - masa pięciotlenku fosforu odpowiadająca 1  $\text{cm}^3$  0,1 N roztworu wodorotlenku sodowego, mg,  
 m --odważka popiołu, g.

Największa różnica pomiędzy wynikami oznaczeń równoległych, wykonanych w jednym laboratorium z tej samej próbki popiołu, nie powinna przekraczać 10% średniej arytmetycznej wyników. Przy wykonywaniu oznaczeń w różnych laboratoriach dopuszczalna różnica wynosi 15%. Za wynik końcowy oznaczenia przyjmuje się średnią arytmetyczną co najmniej dwóch równoległych oznaczeń. Zawartość  $\text{P}_2\text{O}_5$  można przeliczyć na zawartość czystego fosforu używając mnożnika przeliczeniowego, o wartości 0,4365.

#### 4.14.2. Spektrofotometryczna metoda oznaczania zawartości pięciotlenku fosforu

Opracowana dwuletnia metoda spektrofotometryczna różniące się sposobem przygotowania roztworów do oznaczania zawartości  $P_2O_5$ .

##### 4.14.2.1. I odmiana metody spektrofotometrycznej

Metoda polega tu na wytworzeniu w roztworze do badań barwnego, kompleksowego związku jonów fosforanowych z molibdenianem amonowym i seleno-wanadatem amonowym. Z wyników pomiaru absorbancji otrzymanego roztworu oraz wzorcowego roztworu fosforanu potasowego oblicza się zawartość pięciotlenku fosforu w popiele.

##### 4.12.2.1.1. Aparatura i przyrządy

- Tygiel platynowy lub parownica platynowa o pojemności około  $50 \text{ cm}^3$ .
- Spektrofotometr lub fotokolorometr z pełnym wyposażeniem.

##### 4.14.2.1.2. Odczynniki i roztwory

- Kwas azotowy cz.d.a. (1,39).
- Kwas fluorowodorowy cz.d.a. (1,13).
- Kwas siarkowy cz.d.a. (1,84), roztwór 1+1.
- Odczynnik wanado-molibdenowy (Z.4.51).
- Fosforan potasowy, roztwór wzorcowy podstawowy (Z.4.52).
- Fosforan potasowy, roztwór wzorcowy roboczy (Z.4.53).

##### 4.14.2.1.3. Przygotowanie próbki i roztworu do badań

Oznaczenia zawartości pięciotlenku fosforu można dokonać bądź na osobnej odważce popiołu (sposób przygotowania jak w rozdz. 4.2), bądź, w przypadku oznaczania i innych składników, w roztworze do badań (rozdz. 4.3.3).

##### 4.14.2.1.4. Wykonanie oznaczenia

Sposób wykonania oznaczenia jest zależny od rodzaju materiału do badań.

I. W przypadku oznaczania w oparciu o odrębną próbkę popiołu, należy odważyć z niej  $0,2 \pm 0,0005 \text{ g}$  z dokładnością do  $0,0002 \text{ g}$  i umieścić w tyglu platynowym lub parownicy platynowej. Dodać  $1 \text{ cm}^3$  roztworu kwasu siarkowego i około  $5 \text{ cm}^3$  kwasu fluorowodorowego. Tygiel umieszcza się na łaźni piaskowej, odparowuje większą część kwasu fluorowodorowego, a następnie dodaje  $0,5 \text{ cm}^3$  kwasu azotowego i ogrzewa dalej aż do całkowitego usunięcia dymów trójtlenku siarki. Tygiel chłodzi się wraz z zawartością, dodaje  $1,5 \text{ cm}^3$  kwasu azotowego i około  $10 \text{ cm}^3$  wody, a następ-

nie ogrzewa na łaźni wodnej przez 30 minut. Zawartość tygla należy przenieść do kolby pomiarowej  $100 \text{ cm}^3$ , ochłodzić roztwór do temperatury pokojowej, dopełnić wodą do kreski i wymieszać. Z otrzymanego roztworu należy odmierzyć pipetą  $25 \text{ cm}^3$  do kolby pomiarowej o pojemności  $50 \text{ cm}^3$  i dodać ciągle mieszając  $10 \text{ cm}^3$  odczynnika wanado-molibdenowego. Uzupełnić wodą do kreski i wymieszać (roztwór N). Postępując w ten sam sposób przygotowuje się bez odważki popiołu roztwór kontrolny. Pomiaru absorbancji dokonuje się jak w punkcie IV.

II. W przypadku oznaczania zawartości pięciotlenku fosforu z roztworu do badań odmierzyć go pipetą w ilości  $25 \text{ cm}^3$  i umieścić w kolbie pomiarowej  $50 \text{ cm}^3$ . Następnie, ciągle mieszając, dodaje się  $10 \text{ cm}^3$  odczynnika wanado-molibdenowego, uzupełnia wodą do kreski i miesza (roztwór P). Równoległe, przy użyciu  $25 \text{ cm}^3$  roztworu do ślepej próby (rozdz. 4.3.3), przygotowuje się w analogiczny sposób  $50 \text{ cm}^3$  roztworu do ślepej próby. Pomiaru absorbancji dokonuje się jak w punkcie IV.

III. Do oznaczania zawartości pięciotlenku fosforu w popiele należy przygotować także roztwór wzorcowy fosforanu potasowego. Do kolby pomiarowej o pojemności  $50 \text{ cm}^3$  należy odmierzyć pipetą, w zależności od przewidywanej zawartości pięciotlenku fosforu w próbce popiołu:  $10 \text{ cm}^3$  roztworu wzorcowego roboczego dla popiołu o zawartości do  $0,8\% P_2O_5$  lub  $25 \text{ cm}^3$  dla popiołu o zawartości powyżej  $0,8\%$ . Następnie do kolby dodaje się  $10 \text{ cm}^3$  odczynnika wanado-molibdenowego, dopełnia wodą do kreski i miesza. Równoległe należy przygotować roztwór nie zawierający fosforanu potasowego, to znaczy do kolby  $50 \text{ cm}^3$  odmierzyć  $10 \text{ cm}^3$  odczynnika wanado-molibdenowego, dopełnić wodą do kreski i wymieszać.

IV. Pomiaru absorbancji dokonuje się po upływie 5 minut od przygotowania roztworów (N i P). Mierzy się ją w kwekach o grubości warstwy 4 lub 5 cm dla popiołu o zawartości  $P_2O_5$  do  $0,8\%$  albo o grubości 1 lub 2 cm dla popiołu zawierającego powyżej  $0,8\% P_2O_5$ , przy długości fali 430 nm w odniesieniu do roztworu kontrolnego. W tych samych warunkach należy zmierzyć absorbancję roztworu wzorcowego fosforanu potasowego w odniesieniu do roztworu nie zawierającego tego fosforanu.

##### 4.14.2.1.5. Obliczenia wyniku oznaczenia

Zawartość pięciotlenku fosforu w próbce popiołu wylicza się ze wzoru:

$$P_2O_5 = \frac{0,02 \cdot V_5 \cdot A \cdot V_6}{A_w \cdot m_1 \cdot V_7} \cdot 100, \% \quad (4.25)$$

gdzie:  $P_2O_5$  - zawartość pięciotlenku fosforu w próbce popiołu, %.

0,02 - masa pięciotlenku fosforu odpowiadająca  $1 \text{ cm}^3$  roztworu wzorcowego roboczego, mg,

- $V_5$  - objętość roztworu wzorcowego roboczego pobranego do przygotowania roztworu wzorcowego fosforanu potasowego,  $\text{cm}^3$ ,  
 $A$  - absorbcja badanego roztworu (N lub P),  
 $V_6$  - całkowita objętość roztworu do badań,  $\text{cm}^3$ ,  
 $A_w$  - absorbcja roztworu wzorcowego fosforanu potasowego,  
 $a_1$  - odważka popiołu, mg,  
 $V_7$  - objętość roztworu do badań pobranego do przygotowania roztworu N lub P,  $\text{cm}^3$ .

Za wynik końcowy oznaczenia należy przyjąć zaokrągloną do 0,005% średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch równoległych oznaczeń, spełniając warunki podane w tabeli 4.13. Wynik można przeliczyć na zawartość fosforu w popiele mnożąc go przez 0,4365.

T a b e l a 4.13

| Zawartość pięciotlenku fosforu w popiele | Największa dopuszczalna różnica między wynikami  |  |
|--|--|--|
|  | równoległych oznaczeń, wykonanych w tym samym laboratorium, z tej samej próbki popiołu | końcowych oznaczeń, wykonanych w różnych laboratoriach, z tej samej próbki popiołu |
| %  | % bezwzględne  |  |
| do 0,1                                   | 0,010  | 0,020  |
| powyżej 0,1                              | 0,050  | 0,150  |

#### 4.14.2.2. II odmiana metody spektrofotometrycznej

Metoda ta polega na wytworzeniu w roztworze do badań barwnego, kompleksowego związku jonów fosforanowych z molibdenianem manganowym i zredukowaniu go kwasem 1-askorbinowym do błękitu fosforo-molibdenowego. Z pomiaru absorbcji otrzymanego barwnego roztworu oraz roztworu fosforanu potasowego oblicza się zawartość pięciotlenku fosforu w próbce popiołu.

##### 4.14.2.2.1. Aparatura i przyrządy

- Tygiel platynowy o pojemności około  $50 \text{ cm}^3$  z pokrywką.
- Spektrofotometr lub kolorymetr z pełnym wyposażeniem.

##### 4.14.2.2.2. Odczynniki i roztwory

- Kwas siarkowy, około 10 N roztwór.
- Kwas fluorowodorowy cz.d.a. (1.13).
- Odczynnik mieszany (Z.4.54).

- Fosforan potasowy, roztwór wzorcowy podstawowy (Z.4.52).
- Fosforan potasowy, roztwór wzorcowy roboczy (Z.4.55).

##### 4.14.2.2.3. Przygotowanie próbki i roztworu do badań

Oznaczeń w tej odmianie dokonuje się na takich samych jak w I odmianie materiałach, to jest na odważce popiołu (rozdz. 4.2) bądź roztworze do badań (rozdz. 4.3.3).

##### 4.14.2.2.4. Wykonanie oznaczenia

Sposób wykonania oznaczenia jest zależny od rodzaju materiału do badań.

I. W przypadku oznaczenia na podstawie odrębnej odważki popiołu, należy odważyć z niej w tyglu platynowym  $0,05 \text{ g}$  z dokładnością do  $0,0002 \text{ g}$ . Do tygla należy dodać  $2 \text{ cm}^3$  roztworu kwasu siarkowego i  $2 \text{ cm}^3$  kwasu fluorowodorowego. Tygiel przykryć pokrywką i przez 1 godzinę ogrzewać na łaźni wodnej, po czym zdjąć pokrywkę, spłukać ją wodą, którą należy dołączyć do zawartości tygla. Tygiel umieszcza się ponownie w łaźni wodnej i odparowuje w ciągu 1 godziny, po czym przenosi go do łaźni piaskowej lub na płytkę elektryczną z warstwą azbestu. Odparowanie prowadzi się do pojawienia się dymów trójtlenku siarki, a następnie jeszcze przez kilka minut, po czym należy tygiel ochłodzić, dodać  $0,5 \text{ cm}^3$  roztworu kwasu siarkowego, odparować do pojawienia się dymów trójtlenków siarki i ogrzewać jeszcze przez kilka minut. Należy uważać, aby pozostałości w tyglu nie odparować do sucha. Tygiel ponownie ochłodzić, dodać  $20 \text{ cm}^3$  wody i ogrzewać na łaźni wodnej przez 30 min. Zawartość tygla należy przenieść do kolby pomiarowej  $100 \text{ cm}^3$ , tygiel zaś wypłukać kilkakrotnie gorącą wodą dołączając ją do roztworu w kolbie, po czym roztwór w kolbie uzupełnić wodą do  $100 \text{ cm}^3$  i wymieszać (roztwór do badań). Do kolby pomiarowej o pojemności  $50 \text{ cm}^3$  odmierza się pipetą, w zależności od przewidywanej zawartości pięciotlenku fosforu w próbce popiołu:  $10 - 40 \text{ cm}^3$  roztworu do badań dla popiołu zawierającego do  $0,5\% \text{ P}_2\text{O}_5$  lub  $2$  do  $10 \text{ cm}^3$  roztworu w przypadku popiołu zawierającego powyżej  $0,5\% \text{ P}_2\text{O}_5$ . Następnie do kolby należy dodać  $5 \text{ cm}^3$  odczynnika mieszanego, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać (roztwór R). Pomiaru absorbcji dokonuje się jak w IV. W ten sam sposób należy przygotować roztwór kontrolny, bez użycia odważki popiołu.

II. W przypadku oznaczenia zawartości pięciotlenku fosforu obok innych składników popiołu do kolby pomiarowej o pojemności  $50 \text{ cm}^3$  należy odmierzyć, w zależności od przewidywanej zawartości pięciotlenku fosforu: dla popiołu zawierającego do  $0,5\% \text{ P}_2\text{O}_5$  -  $2 - 20 \text{ cm}^3$  roztworu do badań lub  $1$  do  $10 \text{ cm}^3$  dla popiołu o zawartości  $\text{P}_2\text{O}_5$  powyżej  $0,5\%$ . Dodać do kolby

5 cm<sup>3</sup> odczynnika mieszanego, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać (roztwór S). Równolegle, w ten sam sposób, przygotowuje się 50 cm<sup>3</sup> roztworu kontrolnego na bazie roztworu do ślepej próby. Pomiaru absorbancji dokonuje się jak w punkcie IV.

III. Do kolby pomiarowej 50 cm<sup>3</sup> należy odmierzyć pipetą: 10 cm<sup>3</sup> roztworu wzorcowego roboczego - dla popiołu zawierającego do 0,5% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; 20 cm<sup>3</sup> dla popiołu zawierającego ponad 0,5% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Dodać 5 cm<sup>3</sup> odczynnika mieszanego, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać. Równolegle przygotowuje się roztwór nie zawierający fosforanu potasowego; do kolby pomiarowej 50 cm<sup>3</sup> należy odmierzyć 10 cm<sup>3</sup> odczynnika wanado-molibdenowego, dopełnić wodą do kreski i wymieszać. Jest to roztwór wzorcowy fosforanu potasowego.

IV. Absorbancję roztworów (R lub S) mierzy się po upływie 40 min od ich przygotowania, za pomocą spektrofotometru lub fotokolorymetru. W przypadku popiołu zawierającego do 0,5% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> w kuwetach o grubości 2 lub 3 cm; w kuwetach 0,5 lub 1 cm dla popiołu zawierającego powyżej 0,5% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, przy długości fali 740 nm w odniesieniu do roztworu kontrolnego. W taki sam sposób mierzy się absorbancję roztworu wzorcowego fosforanu potasowego w odniesieniu do roztworu nie zawierającego tego fosforanu.

#### 4.14.2.2.4. Obliczenie wyniku oznaczenia

Zawartość pięciotlenku fosforu w próbce popiołu oblicza się ze wzoru:

$$P_{2O_5} = \frac{m_2 \cdot V_8 \cdot A_1 \cdot V_9}{A_{w1} \cdot m_3 \cdot V_{10}} \cdot 100, \% \quad (4.26)$$

- gdzie: P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - zawartość pięciotlenku fosforu w próbce popiołu, %.  
 m<sub>2</sub> - masa pięciotlenku fosforu odpowiadająca 1 cm<sup>3</sup> roztworu wzorcowego roboczego (0,002 lub 0,006), mg.  
 V<sub>8</sub> - objętość roztworu wzorcowego roboczego pobranego do przygotowania roztworu wzorcowego fosforanu potasowego, cm<sup>3</sup>.  
 A<sub>1</sub> - absorbancja badanego roztworu (R lub S),  
 V<sub>9</sub> - całkowita objętość roztworu do badań, cm<sup>3</sup>,  
 A<sub>w1</sub> - absorbancja roztworu wzorcowego fosforanu potasowego,  
 m<sub>3</sub> - odważka popiołu, mg.  
 V<sub>10</sub> - objętość roztworu do badań pobranego do przygotowania roztworu R lub S, cm<sup>3</sup>.

Dopuszczalne różnice między wynikami, wynik końcowy i sposób przeliczenia jak w I odmiennie (rozdz. 4.14.2.1.5).

## 5. OZNACZANIE ZAWARTOŚCI SIARKI

### 5.1. WYSTĘPOWANIE SIARKI W WĘGLU

Węgiel zawsze zawiera pewne ilości siarki, której zawartość wynosi od dziesiątych procentu do kilku procent. Siarka w węglu zasadniczo występuje z reguły w dwóch formach: związkach organicznych i nieorganicznych. Rzadko występuje w węglach jako siarka elementarna [14].

Siarka organiczna wchodzi w konstytucyjną budowę komponentów organicznych, a więc składników egzynitowych i sklerocji. Występuje ona w postaci ugrupowań typu tiofenowego (H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>SC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), tioeterowego (-CH<sub>2</sub>SH<sub>2</sub>C-) i merkaptanowego (-CH<sub>2</sub>SH) [38]. Przewaga poszczególnych wiązań siarki zależy jest od stopnia metamorfizmu węgla. W węglach energetycznych, a więc typu 31 i 32 przeważają wiązania tioeterowe, a w węglach typu 34 występuje równowaga wiązań tioeterowych i tiofenowych. W typach bardziej uwęglonych (typy 35 ÷ 41) przeważają wiązania tiofenowe.

Zawartość siarki organicznej jest niewielka i wynosi 0,1 ÷ 0,3%, w niektórych przypadkach zawartość ta jest wyższa i przekracza 0,5% [9].

Siarka nieorganiczna występuje w postaci dwusiarczku żelaza FeS<sub>2</sub>, najczęściej pirytu lub markazytu bądź też w postaci skrytokrystalicznej jako melnikowit.

W polskich węglach głównym nośnikiem siarki nieorganicznej jest piryt, który może występować w postaci [9]:

- odrębnych gniazd, soczewek i buł nie związanych z węglem,
- wypełnień komórek strukturalnych takich składników jak: fuzynit, semifuzynit, sklerotynit i telinit;
- pseudomorfoz po komórkowych komponentach węgla,
- naważeniach tworzących się na płaszczyznach spękań i płaszczyznach międzywarstwowych.

Występowanie pirytu związane jest z genezą złoża bądź z okresem po uformowaniu się pokładów. Ponadto znaczny wpływ na koncentrację pirytu w złożu ma tektonika [23]. W otoczeniu uskoków stwierdzono znaczne ilości pirytu. W procesach przeróbki mechanicznej węgla, piryty, w zależności od posiadanej postaci, zachowują się różnie. Piryty w postaci warstewek w trakcie kruszenia ulegają rozdrobnieniu i przechodzą do

klas drobniejszych. W procesach wzbogacania grawitacyjnego trafiają do frakcji najcięższych, a więc do frakcji odpadowych. Gorąca jest sprawa z pirytami, które impregnują skłębki węgla. Takich pirytów drogą wzbogacania nie da się usunąć, chyba że prowadzi się bardzo głęboką destrukcję ziarn, co pociąga za sobą poważne kłopoty techniczne.

Inną formę występowania siarki nieorganicznej są siarczany: gips, epocmit, jarosyt, melanteryt. Ich występowanie ilościowe w węglu jest niewielkie, a to dlatego, że są produktami rozkładu pirytu. W trakcie wzbogacania, dzięki rozpuszczalności, w przeważającej ilości przechodzą do wód płuczkowych. Ponadto siarka w węglu może występować w formie niezwiązanej, a więc elementarnej. Może ona być np. produktem rozkładu termicznego.

Jeżeli chodzi o polskie węgle, to zawartość siarki w węglach z trzech zagłębi jest niższa w porównaniu z węglami zagranicznymi. Wyjątek stanowi wschodnia część GZW (rejon Jaworznicko-Mikołowski), gdzie zawartość siarki jest znaczna i wynosi do 8%. Najwięcej siarki zawierają pokłady grupy warstw łękowych (libiąskie, łaziskie), mniej pokłady grupy warstw brzoźnych (ok. 1,3%), a najmniej pokłady siódzowe (ok. 1,15%) [20]. Węgle górnośląskie zawierają około 0,3 do 0,5% siarki organicznej, resztę stanowi siarka nieorganiczna, a zwłaszcza piryt. Siarka siarczana występuje w bardzo niewielkich ilościach nie przekraczających 0,2%.

W związku z zanieczyszczeniem atmosfery szkodliwymi związkami siarki, które wytwarzają się w różnych procesach technologicznych, w jakich bierze udział węgiel - zawartość siarki w węglu ma duże znaczenie technologiczne, ekonomiczne i jest przedmiotem zainteresowania zarówno producentów, jak i użytkowników [1].

W procesie spalania węgla, oprócz wielu innych zanieczyszczeń, do atmosfery emitowany jest  $SO_2$  i  $SO_3$ , a także pyły siarczanowe. Ilościowo przeważa dwutlenek siarki i dlatego też przyjmuje się określone wskaźniki emisji  $SO_2$  w zależności od zawartości siarki w węglu.

Proces spalania siarki zawartej w węglu na  $SO_2$  przebiega według następującej zależności:  $1kgS + 1kgO_2 + 3,3kgN_2 \rightarrow 2kgSO_2 + 3,3kgN_2 + 9211 kJ$ . W tabeli 5.1 przedstawiono wskaźniki emisji dwutlenku siarki od procentowej zawartości siarki w węglu [13].

Tabela 5.1  
Wskaźniki emisji  $SO_2$  w zależności od procentowej zawartości siarki w węglu

| Zawartość siarki w węglu %           | 0,2 | 1,0 | 1,6 | 2,0 | 2,4 | 3,0 |
|--------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| emisja $SO_2$ w kg/t spalonego węgla | 4   | 20  | 32  | 40  | 48  | 60  |

Trzeba jednak zaznaczyć, że w rzeczywistym procesie spalania część siarki nieorganicznej zawartej w węglu wiązana jest z żużlem i pyłem. Wielkość ta wynosi od 2% do 10% siarki zawartej w węglu. Obok dwutlenku siarki w trakcie spalania tworzą się pewne ilości tlenku siarki ( $SO_3$ ). Ilość ta nie przekracza 1 ÷ 2% ogólnej ilości  $SO_2$ .

W tabeli 5.2 przedstawiono maksymalne dopuszczalne stężenie substancji w powietrzu atmosferycznym w ( $mg \cdot m^{-3}$ ) [26].

Tabela 5.2

Dopuszczalne stężenie substancji w powietrzu atmosferycznym ( $mg \cdot m^{-3}$ )

| Lp. | Nazwa substancji | Państwo | Średnie w ciągu doby | Maksymalne jednorazowe |
|-----|------------------|---------|----------------------|------------------------|
| 1   | $SO_2$           | CSRS    | 0,18                 | -                      |
|     |                  | NRD     | 0,15                 | 0,15                   |
| 2   | $H_2SO_4$        | NRD     | 0,1                  | 0,3                    |
| 3   | $CS_2$           | NRD     | 0,01                 | 0,03                   |
| 4   | $H_2S$           | CSRS    | 0,008                | -                      |
|     |                  | NRD     | 0,008                | 0,008                  |

Poleka norma PN-76/G-04514 podaje określenia następujących form siarki:

Siarka całkowita  $S_c$  - składająca się z siarki organicznej i nieorganicznej występujących w paliwie stałym.

Siarka popiołowa  $S_A$  - zawarta w popiole paliw stałych.

Siarka palna  $S_p$  - reprezentowana przez palne związki siarki w paliwie; jest różnicą pomiędzy zawartością siarki całkowitej i zawartością siarki popiołowej.

Siarka siarczanowa  $S_{SO_4}$  - reprezentowana przez siarczany zawarte w paliwie.

Siarka pirytowa  $S_p$  - występująca w postaci pirytu i sarkasytu.

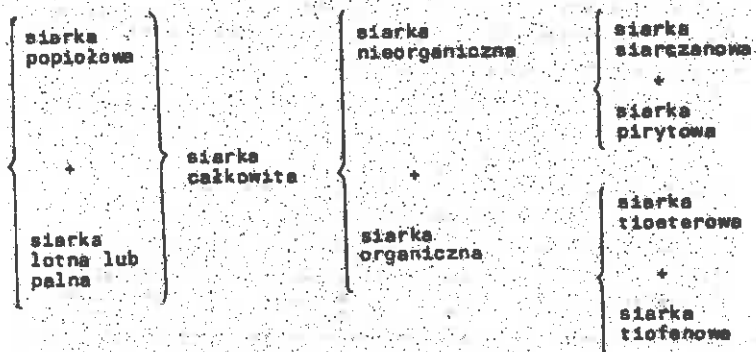
Siarka jednosiarczkowa  $S_s$  - występująca w koksie i półkoksie z węgla kamiennego w postaci siarczków.

Siarka nieorganiczna  $S_n$  - składająca się z związków nieorganicznych w paliwie stałym, a więc siarki siarczanowej i siarki pirytowej.

Siarka organiczna  $S_o$  - związana jest z substancją organiczną węgla; jest to różnica pomiędzy zawartością siarki całkowitej a zawartością siarki nieorganicznej.

Siarka elementarna S - niezwiązana chemicznie w węglu.

Schematycznie zależność pomiędzy poszczególnymi rodzajami siarki można przedstawić [37] następująco:



Trzeba jednak zaznaczyć, że siarka popiołowa nie odpowiada jednoznacznie siarce nieorganicznej, a siarka lotna - organicznej; w czasie spalania siarka pirytowa ulatnia się w postaci dwu- i trójtlenku siarki ( $SO_2$ ,  $SO_3$ ), a w szczególnych przypadkach może przejść w dwusiarczek węgla ( $CS_2$ ), a następnie w organiczną formę siarki.

## 5.2. OZNACZANIE SIARKI CAŁKOWITEJ METODĄ ESCHKI

Oznaczanie siarki całkowitej metodą Eschki wykonuje się według PN-81/G-04514.01. Oznaczanie to polega na całkowitym spalaniu odważki węgla z dodatkiem mieszaniny Eschki w atmosferze utleniającej oraz na strąceniu jonów siarczanowych w postaci siarczanu barowego. Po oznaczeniu masy siarczanu barowego oblicza się na tej podstawie zawartość siarki całkowitej w węglu.

### 5.2.1. Aparatura i przyrządy

- Elektryczny piec muflowy z termoregulatorem umożliwiającym uzyskanie stałej temperatury  $1088 \pm 15$  K ( $815 \pm 15^\circ\text{C}$ ).
- Tygłe wykonane z platyny, kwarcu lub porcelany o pojemności 25 cm<sup>3</sup>.
- Płytki ogniotrwała o takich wymiarach, żeby mogła swobodnie wchodzić do pieca muflowego.
- Ekeyktor z substancją osuszającą.
- Łaźnie wodne, łaźnie piaskowe lub płytki grzejne ogrzewane gazem bądź energią elektryczną.

- Waga techniczna o dokładności ważenia do 0,01 g.
- Waga analityczna o dokładności ważenia do 0,0001 g.
- Sączki bezpopiołowa miękkie i twarde.

### 5.2.2. Odczynniki i roztwory

- Azotan srebra ( $AgNO_3$ ) cz.d.a., około 3% roztwór.
- Chlorek barowy ( $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ ) cz.d.a., około 8,5% roztwór (Z.5.1).
- Czerwień metylowa ( $C_{15}H_{15}O_2N_3$ ) wskaźnik; 0,1% roztwór alkoholowy (Z.5.2).
- Kwas solny (HCl) cz.d.a. (1:18).
- Mieszanina Eschki (Z.5.3).
- Nadtlenek wodoru ( $H_2O_2$ ) cz.d.a., około 3% roztwór.
- Siarczan potasowy ( $K_2SO_4$ ) cz.d.a., roztwór (Z.5.4).

### 5.2.3. Wykonanie oznaczenia

Z próbki analitycznej pobiera się odważkę w ilości zależnej od zawartości siarki w próbce. Przy przewidywanej zawartości siarki całkowitej w paliwie wynoszącym 5% masa odważki powinna wynosić 1g; przy zawartości siarki 5 ÷ 10% - 0,5 g; przy zawartości siarki > 10% - 0,25 g. Odważkę pobiera się z dokładnością do 0,0002 g. Pobraną odważkę węgla miesza się dokładnie z 2,5 gramami mieszaniny Eschki. Po wyrównaniu powierzchni zawartości w tyglu przez kilkakrotne uderzenie tygłem o twarde przedmiot, całość pokrywa się warstwą mieszaniny Eschki w ilości 1 g. Tak napełniony tygiel daje się do zimnego pieca. Ogrzewanie pieca należy prowadzić w strefie jednostajnego zarzenia do temperatury  $1088 \pm 15$  K ( $815 \pm 15^\circ\text{C}$ ). Prażenie w tej temperaturze przeprowadza się przez 1,5 godziny.

Po zakończeniu spalania, odważkę węgla z mieszaniną Eschki wyjmuje się z pieca i chłodzi do temperatury pokojowej. Zawartość tygla przenosi się do zlewki o pojemności 400 cm<sup>3</sup>. Tygiel przemywa się kilkakrotnie gorącą wodą o łącznej objętości 300 cm<sup>3</sup>, którą również dołącza się do zlewki z badaną odważką. W przypadku gdy ciecz w zlewce zawiera ciemne cząstki niespalonego węgla (pływające po powierzchni), spalanie należy powtórzyć, przedłużając czas spalania o 1 godzinę.

Dalszym etapem jest ekstrakcja siarczanów. W związku z tym do zlewki z roztworem dodaje się 10 cm<sup>3</sup>  $H_2O_2$ . Tak przygotowany roztwór w zlewce ogrzewa się przez 0,5 godziny do temperatury 353 K ( $80^\circ\text{C}$ ), ogrzewanie przedłuża się o dalsze 5 minut do wrzenia nadtlenku wodoru - w celu jego rozłożenia. Po rozłożeniu nadtlenku wodoru zawartość zlewki przesącza się przez miękki sączek do 600 cm<sup>3</sup> zlewki. Osad na sączku należy

5-krotnie przemyć porcjami 20 cm<sup>3</sup> gorącej wody. Otrzymana tak całkowita objętość roztworu nie powinna wynosić więcej niż 250 cm<sup>3</sup>. Do tego roztworu należy dodać 2 ÷ 3 krople czerwieni metylowej, a następnie kilka kropel kwasu solnego w celu zobojętnienia roztworu (zmiana barwy). Należy jeszcze do tak zobojętnionego roztworu dodać 1 cm<sup>3</sup> kwasu solnego.

Chcąc usunąć dwutlenek węgla i pozostałości nadtlenu wodoru roztwór ten ogrzewa się aż do wrzenia i utrzymuje przez 5 minut w tym stanie. Do gorącego roztworu dodaje się pipetą 10 cm<sup>3</sup> 8,5% roztworu chlorku barowego w czasie 20 sekund. Zawartość zlewki należy utrzymywać przez 30 minut w temperaturze poniżej punktu wrzenia.

Po ochłodzeniu roztworu i opadnięciu osadu - około 30 minut - przesącza się go przez twardy sączek. Osad na sączku przemywa się gorącą wodą destylowaną tak długo aż zaniknie w przesączu reakcja na jon chlorkowy (brak opalescencji z roztworem azotanu srebra).

W uprzednio wyprazonym i zważonym tyglu umieszcza się mokry sączek z osadem i ogrzewa palnikiem aż do spalenia sączka (sączek nie powinien zapalić się płomieniem). Po spaleniu sączka tygiel wstawia się do pieca mufowego i praży w temperaturze 1088 ± 15 K (815 ± 15°C) do stałej masy. Po tym czasie tygiel wyjmuje się i chłodzi przez 5 minut, a następnie przenosi do eksykatora. Po ochłodzeniu waży się tygiel z dokładnością do 0,0002 g.

Równoległe z oznaczaniem siarki w badanej próbce oznacza się zawartość siarki w odczynnikach, które używane są do analizy. Ślepe próby wykonuje się tak samo jak analizę, z tym wyjątkiem, że do prażenia używa się mieszaniny Eschki bez odważki węgla kamiennego, a do przesączenia przed dodaniem czerwieni metylowej daje się 10 cm<sup>3</sup> roztworu siarczanu potasowego. Wynik końcowy jest średnią arytmetyczną wyników z dwóch próbek.

#### 5.2.4. Obliczanie wyników

Zawartość siarki całkowitej w próbce analitycznej ( $S_t^a$ ) węgla oblicza się za pomocą wzoru:

$$S_t^a = \frac{(m_1 - m_2 + 0,0080) 0,1374}{m} \cdot 100, \% \quad (5.1)$$

gdzie:  $m_1$  - masa siarczanu barowego, uzyskanego w wyniku analizy badanego paliwa, g,

$m_2$  - masa siarczanu barowego, uzyskanego z 10 cm<sup>3</sup> roztworu siarczanu potasu, g.

0,0080 - masa siarczanu barowego, uzyskanego z 10 cm<sup>3</sup> roztworu siarczanu potasowego, g.

0,1374 - współczynnik do przeliczenia masy siarczanu barowego na siarkę,

$m$  - masa odważki paliwa, g.

Dopuszczalna różnica między wynikami równoległych oznaczeń wykonanych w tym samym laboratorium z tej samej próbki analitycznej węgla, o zawartości siarki całkowitej do 2%, powinna wynosić 0,05% bezwzględnego; przy próbce o zawartości siarki > 2 ÷ 5% - 0,10% bezwzględnego; a przy próbce o zawartości siarki całkowitej > 5% - 0,15% bezwzględnego.

Największa dopuszczalna różnica między wynikami końcowych oznaczeń, wykonanych w różnych laboratoriach z tej samej próbki analitycznej węgla o zawartości siarki do 2%, powinna wynosić 0,1% bezwzględnego; przy próbce o zawartości siarki > 2,0 ÷ 5,0% - 0,20% bezwzględnego; a przy próbce o zawartości siarki > 5% - 0,30% bezwzględnego.

Za wynik końcowy oznaczenia przyjmuje się średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczeń o wartościach mieszczących się w granicach dopuszczalnych różnic podanych powyżej. Wyniki oznaczenia należy obliczać do trzeciego miejsca po przecinku i zaokrąglić do drugiego miejsca dziesiętnego.

### 5.3. OZNACZANIE ZAWARTOŚCI SIARKI CAŁKOWITEJ METODĄ SPALANIA W WYSOKIEJ TEMPERATURZE Z MIARECZKOWANIEM ALKALIMETRYCZNYM

Metodę tę stosuje się wtedy, gdy zawartość siarki w węglu nie przekracza 3%. Trzeba zaznaczyć, że metoda ta jest równorzędna z metodą Eschki i polega na spalaniu próbki węgla w temperaturze 1523 ÷ 1623 K (1250 ÷ 1350°C) w atmosferze tlenu. Powstałe tlenki siarki są zaabsorbowane w wodzia utlenionej. Wytworzony kwas siarkowy jest oznaczony alkalimetrycznie dla obliczenia zawartości siarki całkowitej. Oznaczanie zawartości siarki całkowitej tą metodą wykonuje się według PN-81/G-04514.02.

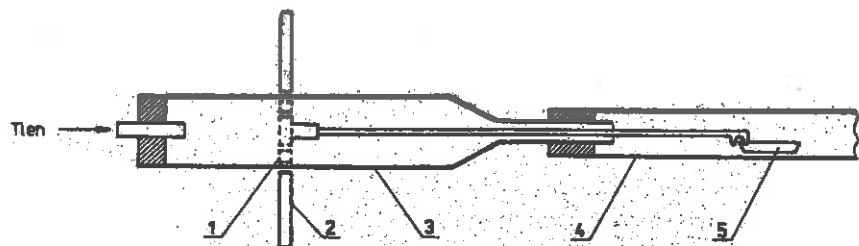
#### 5.3.1. Aparatura i przyrządy

- Piec elektryczny tak zbudowany, że umożliwi ogrzanie rury do spalenia do temperatury 1523 ÷ 1623 K (1250 ÷ 1350°C) na odcinku 125 mm.

- Rura do spalenia wykonana z kwarcu, ogniotrwałej porcelany lub trudno topliwego szkła nie przepuszczającego gazów w temperaturze 1673 K (1400°C). Rura posiada wymiary: długość = 700 mm, średnica wewnętrzna = 20 mm.

- Łódyczka do spalań, wykonana z kwarcu, porcelany lub trudno topliwego szkła, o wymiarach: długość - 80 mm, szerokość - 15 mm, głębokość - 10 mm.

- Przyrząd do przesuwania łódyczki w rurze do spalań. Może to być pręt wykonany z kwarcu lub kantalu albo specjalne urządzenie magnetyczne - rys. 5.1.



Rys. 5.1. Fragment aparatury do oznaczania zawartości siarki całkowitej: 1 - płytka (okrągła) żeliwna z otworami, 2 - magnes w kształcie pierścienia, 3 - pręt kwarcowy, 4 - rura do spalań, 5 - łódyczka do spalań

- Płuczka z kwasem siarkowym  $H_2SO_4$  (1,84).
- Przepływomierz laboratoryjny do pomiaru natężenia przepływu tlenu w zakresie  $400 \div 500 \text{ cm}^3/\text{min}$ .
- Butla z tlenem.
- Płuczka z filtrem ze spiekane szkła (np. płuczka Rehberga).
- Waga analityczna o dokładności ważenia  $0,0001 \text{ g}$ .

### 6.3.2. Odczynniki i roztwory

- Azotan rtęciowy  $[Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O]$  cz.d.a., roztwór  $0,05 \text{ N}$ .
- Czerwień metylowa ( $C_{15}H_{15}O_2N_3$ ) wskaźnik;  $0,1\%$  roztwór alkoholowy (Z.5.5).
- Dwufenylokarbazon ( $C_{13}H_{12}N_4O$ ) cz.d.a.,  $2\%$  roztwór alkoholowy.
- Kaolin bądź tlenek glinu ( $Al_2O_3$ ) cz.d.a. lub dwutlenek krzemu ( $SiO_2$ ) cz.d.a., o uziarnieniu poniżej  $0,2 \text{ mm}$ .
- Kwas azotowy ( $HNO_3$ ) cz.d.a.,  $0,1 \text{ N}$  roztwór.
- Woda utleniona ( $H_2O_2$ ) cz.d.a.,  $1\%$  roztwór.
- Wodorotlenek sodu ( $NaOH$ ) cz.d.a.,  $0,05 \text{ N}$  roztwór lub czteroboran sodowy ( $N_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ) cz.d.a.,  $0,05 \text{ N}$  roztwór lub wodorotlenek potasowy ( $KOH$ ) cz.d.a.,  $0,05 \text{ N}$ .
- wskaźnik mieszany, który składa się z roztworu A i B (Z.5.6).

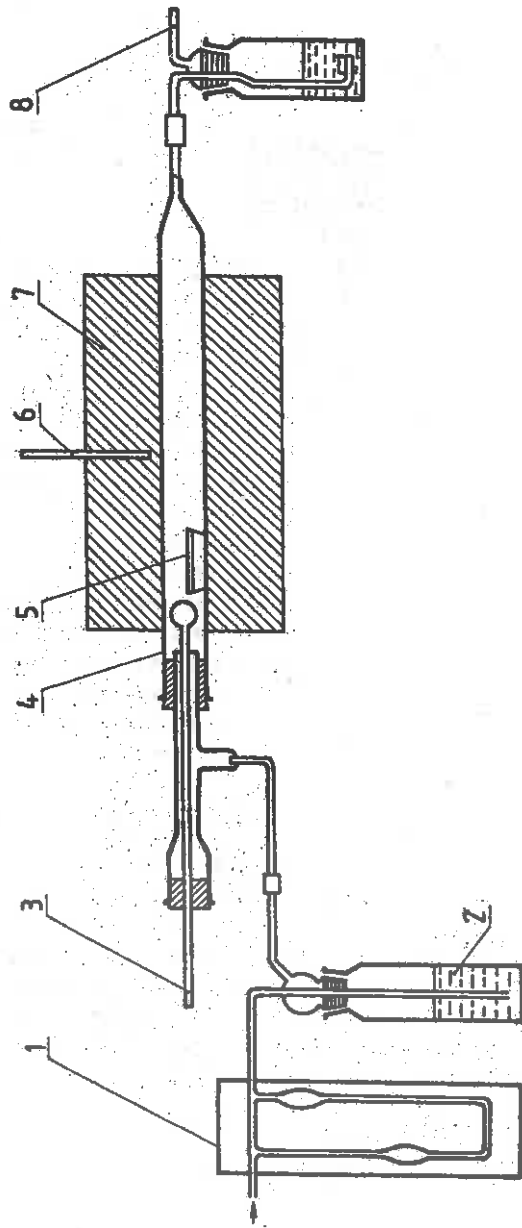
### 5.3.3. Wykonanie oznaczania

Przed właściwym wykonaniem oznaczania zawartości siarki należy odpowiednio zestawić aparaturę. W tym celu do płuczki z filtrem ze spiekane szkła (np. płuczka wg Rehberga) daje się  $100 \text{ cm}^3$   $1\%$  roztworu wody utlenionej i zestawia się aparaturę tak, jak to pokazano na rysunku 5.2. Po zestawieniu aparatury włącza się piec i ogrzewa rurę do spalań, aż do osiągnięcia temperatury  $1523 \div 1623 \text{ K}$  ( $1250 \div 1350^\circ\text{C}$ ), przy wydatku tlenu  $333 \div 667 \text{ cm}^3/\text{min}$ . W międzyczasie z próbki analitycznej węgla pobiera się odważkę (z dokładnością do  $0,0002 \text{ g}$ ) węgla w ilości  $0,5 \text{ g}$ , którą rozprowadza się równomiernie na dnie łódyczki. Odważkę węgla w łódyczce przykrywa się  $0,5$  gramową warstewką kaolinu lub tlenku glinu, albo  $0,2$  gramową warstewką dwutlenku krzemu. Po wykonaniu tych czynności łódyczkę z odważką wkłada się do rozgrzanej rury do spalań, którą zamyka się i łączy z dopływem tlenu. Łódyczkę z odważką przesuwamy z prędkością  $20 \div 40 \text{ mm/min}$  do najgorętszego miejsca w piecu za pomocą pręta kwarcowego lub kantalowego albo urządzenia magnetycznego. Czas spalania (w najgorętszym miejscu) powinien wynosić  $15 \text{ min}$ . Po spalaniu odważki i wyłączeniu aparatury, roztwór z płuczki (p. Rehberga) przelęwa się do kolby stożkowej o pojemności  $300 \text{ cm}^3$ , a płuczka przepływa się wodę destylowaną, którą także zlewa się do kolby stożkowej. Tak otrzymany roztwór w kolbie ogrzewa się do temperatury wrzenia, w której utrzymuje się go przez  $10 \text{ min}$ . Po tym czasie kolbę chłodzi się w bieżącej wodzie, a zawartość jej miareczkuje się  $0,5 \text{ N}$  roztworem wodorotlenku sodowego albo czteroboranu sodowego lub wodorotlenku potasowego wobec wskaźnika mieszanego (zmiana barwy na stalowoszarej) lub wobec roztworu czerwieni metylowej.

Chcąc wyznaczyć poprawkę na obecność chloru w węglu, po zmiareczkowaniu wodorotlenkiem sodu, do roztworu dodaje się  $9 \text{ cm}^3$   $0,1 \text{ N}$  kwasu azotowego i  $15$  kropli roztworu dwufenylokarbazonu. Tak otrzymany roztwór miareczkuje się  $0,05 \text{ N}$  roztworem azotanu rtęciowego aż do uzyskania trwałego fioletowego zabarwienia.

Jeżeli wykonywana analiza jest przeprowadzana w ruchu, wówczas z reguły poprawki na obecność chloru nie wyznacza się. Jeżeli próbka zawiera chlor, to wówczas po jej spalaniu stosuje się metodę wagową. Ciecz absorpcyjną wraz z cieczą przemywania wlewa się do zlewki  $500 \text{ cm}^3$ . Do tak przygotowanego roztworu dodaje się kilka kropli czerwieni metylowej i  $1 \text{ cm}^3$  kwasu solnego. Roztwór ogrzewa się do wrzenia i utrzymuje w tym stanie powyżej  $10 \text{ min}$ . Ogrzewanie to ma na celu rozłożenie nadtlenku wodoru. Dalejszy tok postępowania jest taki sam jak przy oznaczaniu zawartości siarki całkowitej metodą Eschki PN-81/G-04514.01 (oznaczanie zawartości siarczków, rozdz. 5.2).





Rys. 5.2. Aparatura do oznaczenia zawartości siarki całkowitej: 1 - przepływomierz laboratoryjny, 2 - płuczka z kwasem siarkowym, 3 - próba kwarcowy (kantallowy) do przesuwania kółeczki, 4 - rura do spalenia, 5 - kółeczka do spalenia, 6 - przyrząd do pomiaru temperatury, 7 - piec rurowy elektryczny, 8 - płuczka (np. pł. Rehberga)

Równocześnie z oznaczaniem zawartości siarki całkowitej w węglu, wykonuje się oznaczenie zawartości siarki w odczynnikach używanych do oznaczenia. Oznaczenie to wykonuje się w taki sam sposób, jak to opisano powyżej, z tą jednak różnicą, że do prażenia używa się tylko odpowiedniej odważki odczynnika (kaolin, tlenek glinu, dwutlenek krzemu) bez odważki węgla. Wynik jest średnią arytmetyczną dwóch wyników oznaczeń.

#### 5.3.4. Obliczanie wyników oznaczenia

Zawartość siarki całkowitej w próbce analitycznej ( $S_t^a$ ) oblicza się za pomocą wzoru:

$$S_t^a = \frac{0,0008 (V_1 - V_2 - V_3)}{m} \cdot 100, \% \quad (5.2)$$

gdzie: 0,0008 - masa siarki odpowiadająca 1 cm<sup>3</sup> ściśle 0,05 N roztworowi wodorotlenku sodowego lub wodorotlenku potasowego, g/cm<sup>3</sup>,

$V_1$  - objętość 0,05 N wodorotlenku sodowego, czteroboranu sodowego lub wodorotlenku potasowego, która jest użyta do miareczkowania roztworu celem oznaczenia zawartości siarki w próbce węgla, cm<sup>3</sup>,

$V_2$  - objętość 0,05 N roztworu wodorotlenku sodowego, czteroboranu sodowego lub wodorotlenku potasowego, która jest użyta podczas miareczkowania roztworu w ślepej próbce, cm<sup>3</sup>,

$V_3$  - objętość 0,05 N roztworu azotanu rtęciowego, która jest użyta do wyznaczenia poprawki na obecność chloru w próbce węgla, cm<sup>3</sup>,

$m$  - masa odważki węgla, g.

Największa dopuszczalna różnica między wynikami równoległych oznaczeń, wykonanych w tym samym laboratorium z tej samej próbki analitycznej węgla, o zawartości siarki całkowitej w niej do 5%, powinna wynosić 0,10% bezwzględny; o zawartości siarki > 5% - 0,15% bezwzględny.

Natomiast największa dopuszczalna różnica między wynikami końcowymi oznaczeń, wykonanych w różnych laboratoriach z tej samej próbki analitycznej węgla w przeliczeniu na stan suchy, o zawartości siarki całkowitej w niej do 5%, powinna wynosić 0,20% bezwzględny; o zawartości siarki > 5% - 0,30% bezwzględny.

Wynik końcowy jest średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczeń, zgodnych z dopuszczalnymi różnicami między nimi i zaokrąglony do 0,01.

#### 5.4. OZNACZANIE ZAWARTOŚCI SIARKI CAŁKOWITEJ METODĄ SPALANIA W WYSOKIEJ TEMPERATURZE Z MIARECZKOWANIEM JODOMETRYCZNYM

Metoda ta polega na spalaniu próbki węgla w temperaturze  $1523 \pm 1623$  K ( $1250 \pm 1340^\circ\text{C}$ ) w obecności tlenu i proszku grafitowego lub żelaza, a następnie miareczkowaniu dwutlenku siarki roztworem jodu. Oznaczenie zawartości siarki tą metodą przeprowadza się zgodnie z PN-81/G-04514.06.

##### 5.4.1. Aparatura i przyrządy

- Piec elektryczny rurowy, który pozwala na osiągnięcie temperatury  $1623$  K ( $1350^\circ\text{C}$ ).
- Rura do spalań, wykonana z kwarcu bądź szkła trudno topliwego lub też odpowiedniego materiału ceramicznego; długość -  $600$  mm, średnica wewnętrzna -  $18 \pm 22$  mm.
- Termoelement, który służy do pomiaru temperatury w granicach  $1673$  K ( $1400^\circ\text{C}$ ) z miliwoltomierzem.
- Przepływomierz, który służy do pomiaru wydatku tlenu w ilości  $400 \pm 500$   $\text{cm}^3/\text{min}$ .
- Transformator bądź odpowiedni przyrząd regulujący natężenie prądu.
- Łódeczka wykonana z materiału odpornego na wahania temperatury i służąca do spalań.
- Płuczka absorpcyjna, posiadająca filtr ze szkła spiekane.
- Biureta.
- Butla z tlenem posiadająca reduktor.
- Pręt kwarcowy lub kantalowy służący do przesuwania łożeczki w rurze do spalań.
- Waga analityczna posiadająca dokładność ważenia do  $0,0001$  g.

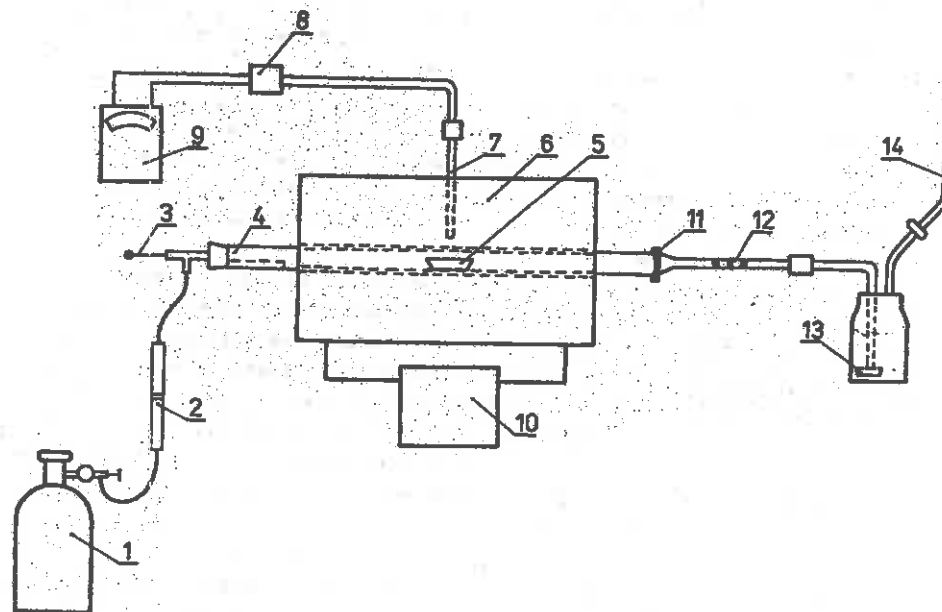
##### 5.4.2. Odczynniki i roztwory

- Jod cz.d.a., roztwór  $0,02$  N.
- Skrobia, 5% roztwór.
- Uwodniony siarczan wapniowy ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) cz.d.a. bądź wzorcowo paliwo.
- Proszek grafitowy lub żelazo sproszkowane.

##### 5.4.3. Wykonanie oznaczenia

Oznaczenie przeprowadza się na aparaturze, której schemat podaje rys. 5.3. Piec ogrzewa się do temperatury w zakresie  $1523 \pm 1623$  K ( $1250 \pm 1350^\circ\text{C}$ ), przy wydatku tlenu (bądź też powietrza) wynoszącym  $167$   $\text{cm}^3/\text{min}$ . Gdy piec osiągnie najwyższą temperaturę, to wówczas wydatek tlenu ustala się w zakresie od  $333$  do  $500$   $\text{cm}^3/\text{min}$ .

Z próbki przygotowanej w łożeczce odważa się  $0,20$  g węgla, przy zawartości siarki w węglu do  $4\%$ , lub  $0,10$  g węgla, gdy zawartość siarki jest  $> 4\%$ . Ważenie należy przeprowadzać z dokładnością do  $0,0002$  g.



Rys. 5.3. Schemat aparatury do oznaczenia zawartości siarki całkowitej z miareczkowaniem jodometrycznym: 1 - butla z tlenem (powietrzem), 2 - przepływomierz laboratoryjny, 3 - przyrząd do przesuwania łożeczki, 4 - rura do spalań, 5 - łożeczka do spalań, 6 - piec elektryczny, rurowy, 7 - termoelement, 8 - termostat (w razie potrzeby), 9 - miliwoltomierz, 10 - transformator regulacyjny, 11 - korek, 12 - filtr ze szkła spiekane, 13 - płuczka absorpcyjna, 14 - mikrobiureta

Odważoną próbkę węgla po równomiernym rozłożeniu na dnie łożeczki pokrywa się warstewką proszku grafitowego w ilości  $0,5$  g lub też miesza z  $0,1$  g sproszkowanego żelaza. W przypadku gdy próbka węgla zawiera  $> 40\%$  popiołu, to mieszanekę paliwa (węgla) i żelaza pokrywa się  $0,2$  g proszku grafitowego.

Po wlaniu  $200$   $\text{cm}^3$  wody destylowanej do płuczki absorpcyjnej oraz kilka kropli roztworu skrobi, przepuszcza się tlen o ustalonym wydatku, miareczkując zawartość płuczki  $0,02$  N roztworem jodu do momentu wystąpienia niebieskiego zabarwienia.

$V_1$  - objętość 0,02 N roztworu jodu, która jest użyta do oznaczenia zawartości siarki całkowitej w paliwie wzorcowym po odjęciu objętości 0,02 N roztworu jodu, która posłużyła do oznaczenia zawartości siarki w proszku grafitowym.

Dopuszczalna różnica między wynikami równoległych oznaczeń wykonanych w tym samym laboratorium i z tej samej próbki analitycznej węgla, przy zawartości w niej siarki całkowitej do 5%, powinna wynosić 0,10% bezwzględnego; przy zawartości siarki całkowitej > 5% - 0,15% bezwzględnego.

Dopuszczalna różnica między wynikami końcowych oznaczeń wykonanych w różnych laboratoriach z tej samej próbki analitycznej węgla, w przeliczeniu na stan suchy, przy zawartości siarki całkowitej do 5%, powinna wynosić 0,20% bezwzględnego; przy zawartości siarki całkowitej > 5% - 0,30% bezwzględnego.

Wynik końcowy jest średnią arytmetyczną wyników dwóch równoległych oznaczeń nie przekraczających dopuszczalnych różnic podanych powyżej. Jeżeli przekracza, to wówczas należy przeprowadzić dodatkowo trzecie oznaczenie. Wynik końcowy wówczas będzie średnią arytmetyczną dwóch najbardziej zbliżonych wyników w zakresie dopuszczalnych różnic. Jeżeli wynik trzeciego oznaczenia znajduje się w zakresie różnic dopuszczalnych, to wówczas wynik końcowy jest średnią arytmetyczną wyników trzech oznaczeń obliczonych do trzeciego miejsca dziesiętnego i zaokrągloną do drugiego miejsca dziesiętnego.

## 5.5. OZNACZANIE ZAWARTOŚCI SIARKI CAŁKOWITEJ W WĘGLU KAMIENNYM METODĄ FLUORESCENCJI RENTGENOWSKIEJ

### 5.5.1. Podstawy fizycznej analizy fluorescencyjnej [27]

Fluorescencyjna analiza rentgenowska charakteryzuje się stosowaniem lampy rentgenowskiej, która emitując pierwotne promieniowanie rentgenowskie wzbudza atomy pierwiastków badanej próbki. Uzyskanie efektu fluorescencyjnego uzależnione jest od stosowania promieniowania pierwotnego. Promieniowanie pierwotne musi więc posiadać odpowiednią energię, czyli odpowiednią długość fali, która musi być krótsza niż długość fali progu absorpcyjnego serii linii spektralnych badanych (oznaczanych) pierwiastków. Doboru napięć przyspieszających w lampie rentgenowskiej wykonuje się za pomocą wzoru

$$\lambda_{\min} = \frac{12,35}{kV} \quad (5.4)$$

Odważkę węgla w łożeczkę umieszcza się w nagrzanym rurze, a następnie przesuwając ją za pomocą pręta kwarcowego (kantowego) do najgorętszej strefy w rurze.

W trakcie spalania, gdy ciecz absorpcyjna zaczyna jaśnieć (odbarwiać się), należy miareczkować 0,02 N roztworom jodu, tak aby nie dopuścić do całkowitego odbarwienia cieczy. Spalanie należy uważać za zakończone, jeżeli barwa niebieska utrzymuje się przez co najmniej 10 s. Następnie usuwa się korek od strony wlotu rury do spalań, aby ciecz absorbująca po podniesieniu się w rurze płuczki rozpuściła ciecz powstałą w wyniku spalania. Jeżeli ciecz odbarwi się, to wówczas należy ponownie jeszcze przeprowadzić miareczkowanie dotąd, dopóki nie wystąpi niebieskie zabarwienie, i odczytać całkowite zużycie 0,02 N roztworu jodu.

Równolegle z oznaczeniem zawartości siarki całkowitej w próbce węgla należy oznaczyć zawartość siarki w odczynnikach, które są używane do oznaczenia. Postępuje się tak samo jak z odważką węgla, z tą jednak różnicą, że do badania bierze się tylko proszek grafitowy. Próbę tę wykonuje się na dwóch odważkach odczynników. Wynik końcowy jest średnią arytmetyczną tych dwóch oznaczeń.

Dałaj należy wyznaczyć współczynnik  $f$ , który informuje nas, jaka masa siarki w gramach jest równoważna 1  $\text{cm}^3$ . W związku z tym 0,02 N roztworom jodu odważa się 0,2 lub 0,1 g paliwa wzorcowego lub 0,03 ÷ 0,04 g uwodnionego siarczanu wapniowego i dalej postępuje się tak samo jak przy spalaniu odważki węgla.

Paliwem wzorcowym może być paliwo o znanej zawartości siarki całkowitej, która jest oznaczona metodą wagową, i znanej zawartości wilgoci. Ponadto paliwem wzorcowym może być uwodniony siarczan wapniowy, gdyż zawartość siarki w nim jest znana za stosunku stechiometrycznego.

Zawartość siarki całkowitej ( $S_t^a$ ) w próbce węgla, dla stanu analitycznego, można obliczyć wg wzoru:

$$S_t^a = \frac{f \cdot V_2}{a} \cdot 100 \quad (5.3)$$

gdzie:  $f = \frac{S_1 \cdot m_1}{100 \cdot V_1}$

$V_2$  - objętość 0,02 N roztworu jodu, która jest zużyta do oznaczenia zawartości siarki całkowitej w próbce węgla po odjęciu objętości 0,02 N roztworu jodu, która posłużyła do oznaczenia zawartości siarki w proszku grafitowym,  $\text{cm}^3$ ,

$m$  - masa próbki węgla, g,

$S_1$  - zawartość siarki całkowitej w paliwie wzorcowym, %,

$m_1$  - masa odważki paliwa wzorcowego, g,

gdzie  $\lambda_{\min}$  - długość fali progu absorpcyjnego badanej serii linii spektralnych,

$kV$  - napięcie w kV.

Według wzoru (5.4) łatwo obliczyć, że wzbudzenie serii K pierwiastków ciężkich wymaga stosowania bardzo wysokich napięć przyspieszających (60 ÷ 120 kV). Pierwiastki o liczbach porządkowych wyższych od 70 praktycznie przekraczają możliwość obecną produkowanej aparatury i dlatego też do oznaczania tych pierwiastków wykorzystuje się kolejną serię promieniowania rentgenowskiego, najczęściej L.

Promieniowanie fluorescencyjne, które wychodzi z próbki, stanowi mieszaninę wszystkich długości fal odpowiadających oznaczanym pierwiastkom. Dlatego też do rozłożenia tej wiązki w widmo stosuje się metodę dyfrakcji na kryształach analizujących, spełniających rolę siatki dyfrakcyjnej.

Na uzyskiwane wyniki oznaczeń szczególnie wpływ ma efekt absorpcji. W przypadku stosowania wzorców spektralnie czystych otrzymuje się wyniki zanizone. W przypadku badania próbki, wzajemne wzbudzenie pomiędzy pierwiastkami wchodzącymi w skład próbki powoduje zawyżenie wyników. Omawiane efekty noszą nazwę "wpływu matrycy", która w praktyce nastęrcza wiele trudności. Eliminować je można poprzez przygotowanie krzywych kalibracyjnych na podstawie wzorców o znanym składzie chemicznym. Metoda fluorescencji rentgenowskiej przeznaczona jest do oznaczania siarki od 0,1% do 7% przy zawartości popiołu do 30%. Skład popiołu powinien spełniać następujące warunki:

- $SiO_2$  do 60%.
- $Al_2O_3$  do 40%.
- $Fe_2O_3$  do 30%.
- CaO do 25%.
- MgO do 10%.

Oznaczanie zawartości siarki całkowitej metodą fluorescencji rentgenowskiej przeprowadza się według PN-B1/G-04514.03, która wprowadza pewne określenie, a więc:

- wzorzec kontrolny jest to próbka węgla kamiennego, w której zawartość popiołu i siarki całkowitej została określona metodami chemicznymi,
- wzorzec rentgenowski jest to jednorodna próbka węgla z dodatkiem proszku grafitowego i bizmutanu sodu, w której znana jest zawartość popiołu i siarki całkowitej,
- pastylka jest to sprasowana próbka węgla o uziarnieniu poniżej 1  $\mu m$  z dodatkiem bizmutanu sodu i proszku grafitowego.

### 5.5.2. Aparatura i przyrządy

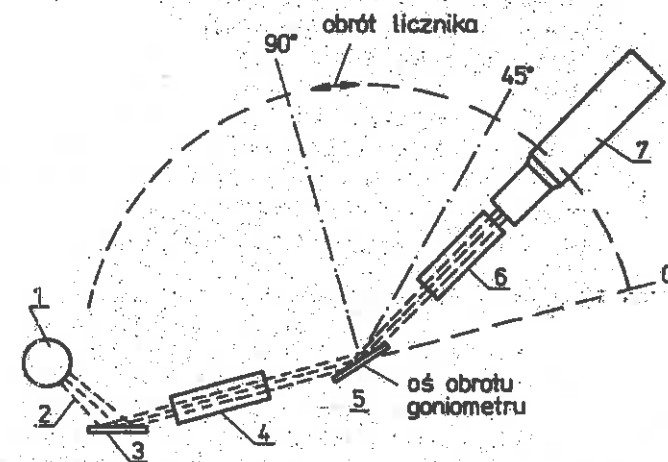
- Spektrometr fluorescencyjny Fluorovac III (firmy Hilger i Watts). Mogą być także stosowane inne spektrometry, ale otrzymane wyniki muszą być zbliżone do Fluorovac III.

- Młyn wibracyjny z dyskiem.

- Prasa, która służy do przygotowania odpowiednich pastylek, o ciśnieniu 180 MPa.

- Suszarka próżniowa, która umożliwi uzyskanie temperatury 373 K (100°C) oraz ciśnienia 13,3 Pa.

Na rysunku 5.4 pokazano schemat rentgenowskiego spektrometru fluorescencyjnego.



Rys. 5.4. Schemat rentgenowskiego spektrometru fluorescencyjnego: 1 - lampa rentgenowska, 2 - promieniowanie wzbudzająca, 3 - próbka, 4 - kolimator, 5 - monokryształ analizatora (kryształ obraca się o połowę wolniej niż licznik Geigera), 6 - kolimator pomocniczy, 7 - licznik Geigera

### 5.5.3. Odczynniki i wzorce

- Bizmutan sodu ( $NaBiO_3 \cdot 2H_2O$ ) cz.d.s.
- Proszek grafitowy.
- Wzorce kontrolne.
- Wzorce rentgenowskie.

W celu wykonania wzorców kontrolnych należy przygotować 30 próbek węgla w stanie powietrzno-suchym, o zawartości popiołu zawartej w przedziale od 0% do 30%. W próbkach tych określić należy zawartość popiołu

(PN-80/G-04512) oraz siarki całkowitej (rozdz. 5.2). Z kolei próbki węgla należy podzielić na trzy klasy zawartości popiołu, zawierające po 10 próbek. Klasy zawartości popiołu są następujące:

- 0 ÷ 10%,
- 10,1 ÷ 20,0%,
- 20,1 ÷ 30%.

Tok przygotowania wzorców rentgenowskich jest następujący: należy odważyć w łódce z dokładnością do 0,0002 g ± 2,6 g węgla z próbki, 1,4 g bizmutanu sodu i 0,3 g proszku grafitowego. Odważone komponenty po przeniesieniu do 50 cm<sup>3</sup> zlewki miesza się przeciekaniem szklanym przez 5 minut. Po tym czasie zawartość zlewki przeniesiona zostaje do szływa wibracyjnego, gdzie jest mielona przez 5 minut, w celu otrzymania ziarna > 1 µm. Następnie tak otrzymaną mieszaninę przenosi się do prasy, w celu sprasowania pastylki pod ciśnieniem 90 MPa. Pastylkę przenosi się do suszarki próżniowej. Dopuszcza się odgazowanie pastylki w temperaturze 333 K (60°C) w suszarce przez okres 30 min. Otrzymaną pastylkę wkłada się do odpowiednio oznakowanego pudełka (oznakowanie zgodne z numerem wzorca) i umieszcza w suszarce. Dla każdego wzorca należy przygotować dwie pastylki. W podobny sposób należy przygotować każdy kolejny wzorec z inną próbka węgla o znanej zawartości siarki całkowitej i popiołu.

#### 5.5.4. Wykreślenie krzywych wzorcowania

Mając 30 wzorców rentgenowskich należy przeprowadzić w nich pomiar spektrometrem. W tym celu, po założeniu pastylki do spektrometru, uruchamia się go zgodnie z instrukcją obsługi i odczytuje liczbę impulsów. To samo czyni się z drugą pastylką wzorca i oblicza średnią arytmetyczną zliczeń wzorca. Otrzymany wynik nanosi się na oś rzędnych. Na osi odciętych naniesiona jest zawartość siarki, którą otrzymano w wyniku badania metodą chemiczną. Postępowanie z innymi pastylkami danego wzorca jest analogiczne.

#### 5.5.5. Wykonanie oznaczenia

Chcąc wykonać oznaczenie zawartości siarki całkowitej należy odpowiednio przygotować spektrometr, a więc:

- lampa - chrom 2 kW,
- wzbudzenie - 50 kV, 30 mA,
- kryształ - pentaerytryt PE,
- kąt ustawienia kryształu - 75,84°.
- licznik - scyntylacyjny, proporcjonalny,
- wysokość tłumienia kanału - 25 V,

- szerokość kanału (okno) - 55 V,
- linia pomiarowa  $S_{k, {}^{60}Co, 2}$  - 5,373 · 10<sup>-1</sup> ns,
- szerokość szczeliny - 0,0254 · 10 ns,
- czas zliczenia impulsów - 1 min,
- próżnia - 0,0133 · 10<sup>-1</sup> ÷ 0,05332 · 10<sup>-1</sup> kPa.

Jeżeli posługujemy się innym typem spektrometru niż Fluorovac III, to należy ustalić optymalne warunki analityczne indywidualne.

Po przygotowaniu spektrometru i uruchomieniu zgodnie z instrukcją obsługi zakłada się badaną próbkę. Próbkę należy odgazować w spektrometrze aż do uzyskania próżni > 0,05332 · 10<sup>-1</sup> kPa i wzbudzić promieniowaniem rentgenowskim. Po włączeniu przelicznika impulsów odczytuje się ilość zliczeń. Z krzywych wzorcowych odczytuje się zawartość siarki całkowitej w badanej próbce węgla.

Dopuszczalne różnice pomiędzy wynikami równoległych oznaczeń wykonanych na dwóch pastylkach z tej samej próbki, w tym samym laboratorium, nie powinna być > 0,05% bezwzględnej. Wynik końcowy jest średnią arytmetyczną wyników trzech oznaczeń wykonanych na dwóch pastylkach i spełniających dopuszczalne różnice pomiędzy wynikami.

#### 5.6. OZNACZANIE ZAWARTOŚCI SIARKI POPIOŁOWEJ METODĄ WAGOWĄ

Oznaczanie zawartości siarki popiołowej metodą wagową wykonuje się według PN-76/G-04514.06. Metoda ta polega na tym, że odważkę popiołu ogrzewa się z wodą utlenioną (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) i kwasem solnym (HCl); następnie strąca się jony siarczanowe w postaci siarczanu barowego i dokonuje pomiaru jego masy dla obliczenia zawartości siarki popiołowej.

##### 5.6.1. Odczynniki i roztwory

- Azotan srebra (AgNO<sub>3</sub>) cz.d.a., około 3% roztwór.
- Chlorek barowy (BaCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O) cz.d.a., 8,5% roztwór (Z.5.7).
- Chlorowodorek hydroksyloaminy (NH<sub>2</sub>OH-HCl) cz.d.a.
- Czerwień metylowa (C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>) wskaźnik; 0,1% roztwór alkoholowy (Z.5.8).
- Kwas solny (HCl) cz.d.a. (1,18).
- Siarczan potasu (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) cz.d.a., roztwór (Z.5.9).
- Woda utleniona (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) cz.d.a., 30% roztwór.
- Woda amoniakalna (NH<sub>4</sub>OH) cz.d.a., około 25% roztwór.

### 5.6.2. Wykonanie oznaczenia

Z próbki analitycznej węgla pobiera się taką odważkę, żeby z niej otrzymać około 1 g popiołu. Popiół rozciera się w moździerzu agatowym do takiego stopnia, aby wszystkie ziarna przeszły przez sito o oczkach kwadratowych o boku 0,063 mm. Z tak przygotowanej próbki, uprzednio wyprażonej do stałej masy, odważa się  $0,1 \pm 0,01$  g (z dokładnością do 0,0002 g) popiołu, gdy zawartość popiołu w próbce wynosi 2%, a  $0,5 \pm 0,01$  g, jeśli zawartość popiołu w próbce jest  $> 2\%$ . Odważkę, po wypełnieniu do zlewki o pojemności 250 cm<sup>3</sup>, zalewa się 2 cm<sup>3</sup> roztworu wody utlenionej, a następnie 20 cm<sup>3</sup> kwasu solnego. Po nakryciu zlewki szkiełkiem zegarowym ogrzewa się ją w temperaturze 373 K (100°C) przez okres 2 godzin.

Po zakończonej ekstrakcji dodaje się do zlewki 70 cm<sup>3</sup> wody destylowanej i gotuje przez 0,5 godziny. Po tym czasie tak przygotowany roztwór przesącza się przez twardy sączek. Pozostałość na sączku przemywa się 3-krotnie gorącą wodą destylowaną. Do przesącza daje się 2 ÷ 3 kropli czerwieni metylowej oraz wodę amoniakalną tak długo, aż nastąpi zmiana barwy wskaźnika z czerwonej na żółtą. W przypadku stosowania odważki  $0,5 \pm 0,01$  g do przesącza nie daje się czerwieni metylowej tylko wodę amoniakalną, którą dodaje się tak długo, aż wytrąci się osad. W celu rozpuszczenia powstałego osadu należy użyć kwasu solnego, a po rozpuszczeniu - daje się jeszcze w nadmiarze 1 cm<sup>3</sup> HCl. Zlewkę z roztworem ogrzewa się do jego stanu wrzenia i utrzymuje tak przez 5 minut.

W przypadku próbki  $0,5 \pm 0,01$  g do zlewki z ogrzonym roztworem dodaje się chlorowodorek hydroksyloaminy (w ilości około 1 g) do tego momentu, aż kolor żółty roztworu zaniknie. Ponadto do gorącego roztworu wkrapla się za pomocą pipety 10 cm<sup>3</sup> chlorku baru, w czasie 20 sekund. Zlewkę z roztworem utrzymuje się w temperaturze poniżej punktu wrzenia przez 30 minut. Po tym czasie roztwór odstawia się na 30 minut, w celu zdekantowania osadu. Następnie roztwór przesącza się przez sączek. Osad na sączku przemywa się gorącą wodą destylowaną, aż do zaniku reakcji na jon chlorkowy (po dodaniu AgNO<sub>3</sub> do przesącza brak opalescencji). Mokry sączek z osadem daje się do wyprażonego i zważonego tygla. Tygiel można podgrzewać palnikiem w celu spalania sączka, uważając, żeby nie zapalił się płomieniem.

Tygiel ze spalonym sączkiem i osadem bądź tygiel z mokrym sączkiem i osadem umieszcza się na płytce izolacyjnej i przenosi do pieca mufłowego w celu wyprażenia w temperaturze  $1088 \pm 15$  K ( $815 \pm 15^\circ\text{C}$ ) przez okres 30 minut. Po tym czasie tygiel wyjmują się z pieca i pozostawia przez 5 minut na wolnym powietrzu, następnie przenosi do ekwykatora,

a potem waży. Razem z oznaczaniem zawartości siarki popiołowej oznacza się zawartość siarki w odczynnikach, które są używane do oznaczania. Z tą jednak różnicą, że używać należy tylko odpowiednich ilości odczynników, bez odważki węgla. Ponadto należy dodawać 10 cm<sup>3</sup> roztworu siarczanu potasu do przesącza przed wkropleniem wskaźnika czerwieni metylowej.

### 5.6.3. Obliczanie wyników

Zawartość siarki w próbce popiołu z węgla ( $S_A$ ) oblicza się za pomocą wzoru:

$$S_A = \frac{(m_1 + 0,0080 - m_2) \cdot 0,1374}{m} \cdot 100, \% \quad (5.5)$$

gdzie:  $m$  - odważka popiołu, g,

$m_1$  - masa siarczanu barowego otrzymanego podczas oznaczania zawartości siarki w próbce, g,

$m_2$  - masa siarczanu barowego w ślepej próbce, g,

0,0080 - masa siarczanu barowego, która uzyskana jest z 10 cm<sup>3</sup> roztworu siarczanu potasowego, g,

0,1374 - współczynnik do przeliczenia siarczanu barowego na siarkę.

Natomiast zawartość siarki popiołowej w próbce analitycznej paliwa ( $S_A^a$ ) oblicza się za pomocą wzoru:

$$S_A^a = \frac{S_A \cdot A^a}{100}, \% \quad (5.6)$$

gdzie:  $S_A$  - zawartość siarki popiołowej w próbce popiołu z węgla kamiennego obliczona za pomocą wzoru (5.5), %,

$A^a$  - zawartość popiołu w próbce analitycznej, oznaczona wg PN-72/G-04512,% (patrz podrozdz. 3.1).

Największa dopuszczalna różnica między wynikami równoległych oznaczeń, wykonanych w tym samym laboratorium z tej samej próbki popiołu o zawartości popiołu w niej do 2%, powinna wynosić 0,03% bezwzględnego; o zawartości siarki 2 ÷ 5% - 0,1% bezwzględnego; o zawartości siarki 5 ÷ 10% - 0,2% bezwzględnego; o zawartości siarki  $> 10\%$  - 0,3% bezwzględnego. Największa dopuszczalna różnica między wynikami końcowymi oznaczeń, wykonanych w różnych laboratoriach z tej samej próbki popiołu, o zawartości siarki do 2%, powinna wynosić 0,05% bezwzględnego; o zawartości siarki 2 ÷ 5% - 0,2% bezwzględnego, o zawartości siarki 5 ÷ 10% - 0,3% bezwzględnego; o zawartości siarki  $> 10\%$  - 0,5% bezwzględnego.

Za wynik końcowy oznaczania przyjmuje się średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch równoległych oznaczeń.

### 5.7. OZNACZANIE ZAWARTOŚCI SIARKI POPIOŁOWEJ METODĄ SPALANIA W WYSOKIEJ TEMPERATURZE

Za pomocą tej metody można oznaczyć zawartość siarki popiołowej w paliwach stałych, których topliwłość popiołu jest mniejsza od 1623 K (1350°C). Oznaczanie przeprowadza się zgodnie z normą PN-76/G-04514.07. Idea tej metody jest następująca: próbkę popiołu spala się w tlenie w temperaturze 1523 ± 1623 K (1250 ± 1350°C). Wydzielone tlenki siarki zostają zaabsorbowane w wodzie utlenionej (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), w wyniku czego wytwarza się kwas siarkowy (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), który oznacza się alkalimetrycznie, i na tej podstawie oblicza się siarkę popiołową.

#### 5.7.1. Aparatura i przyrządy

- Piec elektryczny, który umożliwi ogrzewanie rury do spalań w zakresie temperatur 1523 ± 1623 K (1250 ± 1350°C) na odcinku o długości około 125 mm.
- Rura do spalań wykonana z kwarcu, trudno topliwego szkła lub porcelany o odpowiednich wymiarach (długość - 700 mm, średnica - 20 mm).
- Łódeczka do spalań wykonana z porcelany, kwarcu lub trudno topliwego szkła o wymiarach (80x15x10 mm).
- Pręt kwarcowy, kantalowy (bądź elektromagnes), który służy do przesuwania łożeczki.
- Płuczka z kwasem siarkowym (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), (1,84).
- Przepływomierz laboratoryjny do mierzenia natężenia przepływu tlenu w ilości 400 ± 500 cm<sup>3</sup>/min.
- Butla z tlenem.
- Płuczka o pojemności około 150 cm<sup>3</sup> z filtrem (np. płuczka Rehberga)

#### 5.7.2. Odczynniki i roztwory

- Czerwień metylowa (C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>) wskaźnik; 0,1% roztwór alkoholowy (Z.5.10).
- Woda utleniona (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) cz.d.a., 1% roztwór.
- Wodorotlenek sodowy (NaOH) cz.d.a., 0,05 N roztwór lub czteroboran sodowy (Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> · 10 H<sub>2</sub>O) cz.d.a., 0,05 N roztwór.
- Wskaźnik mieszany składający się z roztworu A i z roztworu B (Z.5.11).

### 5.7.3. Wykonanie oznaczenia

Po spaleniu próbki węgla pobiera się odważkę popiołu w ilości co najmniej 1 g. Następnie rozciera się popiół w moździerzu agatowym do takiego stopnia, żeby wszystkie ziarna przeszły przez sito o oczkach kwadratowych, o boku 0,063 mm. Po wleciu do płuczki 100 cm<sup>3</sup> 1% roztworu wody utlenionej, zestawia się aparaturę w taki sposób, jak to pokazano na rysunku 5.2.

Próbkę popiołu po starannym wymieszaniu i odważeniu w ilości 0,1 ± 0,3 g, z dokładnością do 0,0002 g, umieszcza się w łożeczce i wypraża w temperaturze 1088 K (815°C), a następnie wazy się z dokładnością 0,0002 g.

Łódeczkę z odważką popiołu wkłada się do rozgrzanej rury do spalań, zamyka się ją i łączy z dopływem tlenu. Spalanie przeprowadza się w czasie 15 min w strafia najintensywniejszego żarzenia. W czasie spalania przepuszcza się tlen z natężeniem przepływu 300 ± 500 cm<sup>3</sup>/min. W trakcie tego spalania popiół musi ulec stopnieniu. Jeżeli nie zachodzi stopnienie popiołu, wówczas należy zastosować inną metodę oznaczania. Gdy popiół zostanie stopiony, wówczas zamyka się dopływ tlenu do rury, w której zachodzi spalanie.

Po przelaniu roztworu z płuczki (Rehberga) do kolby stożkowej, przemywa się ją kilkakrotnie wodą destylowaną, którą także wlewa się do kolby. Kolbę ogrzewa się przez 4 minuty w temperaturze wrzenia roztworu, a następnie chłodzi w bieżącej wodzie. Tak schłodzony roztwór poddaje się miareczkowaniu 0,05 N roztworem wodorotlenku sodu (NaOH) lub czteroboranu sodowego (Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> · 10 H<sub>2</sub>O) w obecności wskaźnika mieszanego (zmiana barwy na stalowoszara) bądź w obecności roztworu czerwieni metylowej.

Równoległe z oznaczaniem zawartości siarki w popiole węglowym oznacza się zawartość siarki w odczynnikach. Przebieg jest tak sam, jak przedstawiono powyżej, z tą jednak różnicą, że wypraża się pustą łożeczkę.

#### 5.7.4. Obliczanie wyników oznaczania

Zawartość siarki w próbce popiołu z węgla oblicza się za pomocą wzoru:

$$S_A = \frac{0,0008 (V - V_1)}{m} \cdot 100, \% \quad (5.7)$$

gdzie: 0,0008 - masa siarki odpowiadająca 1 cm<sup>3</sup> ściśle 0,05 N NaOH lub czteroboranu sodowego, g/cm<sup>3</sup>,

- V - objętość 0,05 N roztworu NaOH lub czteroboranu sodowego, użytego do miareczkowania próbki popiołu,  $\text{cm}^3$ ,  
 $V_1$  - objętość 0,05 N roztworu NaOH lub czteroboranu sodowego użytego do miareczkowania drugiej próby, tj. do oznaczania zawartości siarki w odczynnikach,  $\text{cm}^3$ ,  
 m - masa popiołu, g.

Natomiast zawartość siarki popiołowej w próbce analitycznej węgla ( $S_A^a$ ) oblicza się za pomocą wzoru

$$S_A^a = \frac{S_A \cdot A^a}{100}, \% \quad (5.8)$$

gdzie:  $S_A$  - zawartość siarki w próbce popiołu z węgla, obliczona za pomocą wzoru (5.7), %.

$A^a$  - zawartość popiołu w próbce analitycznej węgla, %, obliczona według normy PN-72/G-04512 (patrz podrozdz. 3.1).

Największa dopuszczalna różnica między wynikami równoległych oznaczeń, wykonanych w tym samym laboratorium i z tej samej próbki popiołu o zawartości siarki do 2%, powinna wynosić 0,03% bezwzględnego; o zawartości siarki 2 ÷ 5% - 0,1% bezwzględnego; o zawartości siarki 5 ÷ 10% - 0,2% bezwzględnego; o zawartości siarki > 10% - 0,3% bezwzględnego.

Największa dopuszczalna różnica między wynikami końcowymi oznaczeń, wykonanych w różnych laboratoriach z tej samej próbki popiołu o zawartości siarki do 2%, powinna wynosić 0,05% bezwzględnego; o zawartości siarki 2 ÷ 5% - 0,2% bezwzględnego; o zawartości siarki 5 ÷ 10% - 0,3% bezwzględnego; o zawartości siarki > 10% - 0,5% bezwzględnego.

Wynik końcowy jest średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczeń.

#### 5.8. OZNACZANIE ZAWARTOŚCI SIARKI PALNEJ

Oznaczanie zawartości siarki palnej wykonuje się zgodnie z PN-77/G-04514.08. Norma ta określa, że zawartość siarki palnej oblicza się na podstawie różnicy pomiędzy zawartością siarki całkowitej a zawartością siarki popiołowej, a więc:

$$S_C^a = S_C^a - S_A^a \quad (5.9)$$

gdzie:  $S_C^a$  - zawartość siarki całkowitej w węglu w stanie analitycznym, oznaczona tak, jak to przedstawiono w podrozdziale 5.2 i 5.3, %.

$S_A^a$  - zawartość siarki popiołowej w węglu w stanie analitycznym, oznaczona tak, jak to przedstawiono w podrozdziale 5.6, %.  
 Wynik należy podać z dokładnością do 0,1.

#### 5.9. OZNACZANIE ZAWARTOŚCI SIARKI SIARCZANOWEJ

Oznaczanie wykonuje się według PN-77/G-04514.09, polega ono na ekstrakcji siarczanów z węgla roztworem kwasu solnego (HCl) i strąceniu jonów siarczanowych w postaci siarczanu barowego. Po oznaczeniu masy powstałego siarczanu barowego oblicza się zawartość siarki siarczanowej.

##### 5.9.1. Aparatura i przyrządy

- Piec elektryczny z termoregulatorem umożliwiającym utrzymanie stałej temperatury  $1088 \pm 15, \text{K}$  ( $815 \pm 15^\circ\text{C}$ ).
- Płytkę wykonaną z kwarcu, porcelany lub metalu, żaroodporna, o wymiarach mniejszych od komory pieca.
- Tygla o pojemności  $25 \text{ cm}^3$ , wykonane z platyny, kwarcu lub porcelany.

##### 5.9.2. Odczynniki i roztwory

- Azotan srebra ( $\text{AgNO}_3$ ) cz.d.a., roztwór 3%.
- Chlorek barowy ( $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) cz.d.a., 8,5% roztwór (Z.5.12).
- Czerwień metylowa ( $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_3$ ) wskaźnik (Z.5.13).
- Kwas azotowy ( $\text{HNO}_3$ ) cz.d.a., (1,42).
- Kwas solny (HCl) cz.d.a. (1,18), roztwór 20% (Z.5.14).
- Woda amoniakalna ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) cz.d.a., 25% roztwór.
- Woda utleniona ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) cz.d.a., 30% roztwór.
- Siarczan potasowy ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) cz.d.a. (Z.5.15).

##### 5.9.3. Wykonanie oznaczenia

Próbkę węgla w ilości 2 ÷ 5 g odważoną z dokładnością do 0,0002 g daje się do  $250 \text{ cm}^3$  zlewki, do której wkrapla się 20% roztwór HCl (ciągle mieszając), aż cała odważka ulegnie zwilżeniu. W dalszym ciągu należy mieszać i dodawać tyle kwasu HCl, aby całkowita jego objętość wynosiła  $50 \text{ cm}^3$ . Roztwór w zlewce po przykryciu szkiełkiem zegarowym ogrzewa się w temperaturze  $353 \div 363 \text{ K}$  ( $80 \div 90^\circ\text{C}$ ) przez okres 1 godziny. W trakcie ogrzewania roztwór należy co kilka minut mieszać. Po tym czasie, po uprzedniej dekantacji, roztwór przesącza się przez sączek. Węgiel na sączku przemywa się  $20 \text{ cm}^3$  HCl, a następnie gorącą wodą, aż do zaniku kwaśnego odczynu przesącza.



Gdy przesącz jest słabo zabarwiony lub bezbarwny, wówczas dodaje się 5 cm<sup>3</sup> wody utlenionej i odparowuje do 100 cm<sup>3</sup> objętości. Tak otrzymany roztwór ogrzewa się w temperaturze 353 ± 3 K (80 ± 30°C), a potem wkrapla się do niego wodę amoniakalną dopóty, dopóki nie uzyska się alkalicznego roztworu.

Po wytrąceniu się osadu wodorotlenków, roztwór przesącza się przez miękki sączek. Osad na sączku przemywa się niewielką ilością gorącej wody, którą dołącza się do przesącza. Do zlewki, w której jest przesącz w ilości 150 ÷ 250 cm<sup>3</sup>, dodaje się 10 cm<sup>3</sup> roztworu siarczanu potasowego, 3 krople czerwieni metylowej i 20% roztwór HCl, aż do uzyskania zmiany barwy wskaźnika; należy dodać jeszcze, dodatkowo, 1 cm<sup>3</sup> HCl w nadmiarze. Zlewkę po przykryciu ogrzewa się do temperatury wrzenia. Roztwór utrzymuje się w stanie wrzenia przez 5 minut. Do gorącego roztworu (nieuszczając) dodaje się 8,5% roztwór chloru baru w ilości 10 cm<sup>3</sup>, wkrapając go pipetą w czasie 20 s. Następnie roztwór ogrzewa się przez 30 minut w temperaturze poniżej punktu wrzenia.

Po tym czasie roztwór osetawia się na 30 minut w celu opadnięcia osadu. Następnie roztwór przesącza się przez twardy sączek. Osad na sączku należy przemyć gorącą wodą destylowaną, aż do zaniku reakcji na jon chlorkowy (brak opalescencji z roztworem azotanu srebra).

Do tygla, uprzednio wyważonego do stałej masy, dodaje się mokry sączek z osadem. Tygiel po umieszczeniu na płytce należy wstawić do zimnego pieca. Można również sączek spalić w tyglu przez podgrzewanie palnikiem w ten sposób, ażeby nie zapalił się płonieniem.

Tygiel z mokrym sączkiem i osadem, bądź ze spalonym sączkiem i pozostałością, ogrzewa się w piecu w temperaturze 1088 ± 15 K (815 ± 15°C) przez co najmniej 15 minut. Po tym czasie tygiel wyjmuje się z pieca i pozostawia przez 5 minut na wolnym powietrzu, a następnie przenosi do ekekyatora. Po ochłodzeniu tygiel waży się z dokładnością do 0,0002 g.

Równocześnie z oznaczeniem zawartości siarczanów w węglu wykonuje się również oznaczenie zawartości siarczanów w odczynnikach użytych do oznaczania, analogicznie jak podano to powyżej, ale bez odważki węgla.

#### 5.9.4. Obliczenie wyników

Zawartość siarki siarczanowej w próbce analitycznej węgla oblicza się za pomocą wzoru:

$$S_{SO_4}^{\circ} = 0,1374 \frac{m_2 - m_1 - (m_4 - m_3)}{m} \cdot 100, \% \quad (5.10)$$

gdzie:  $m$  - odważka węgla, g,

$m_1$  - masa pustego tygla, który użyty jest do prażenia sączka z osadem przy badaniu odważki węgla, g,

$m_2$  - masa tygla z pozostałością po prażeniu sączka z osadem przy badaniu odważki węgla, g,

$m_3$  - masa pustego tygla, który użyty został do prażenia sączka z osadem w ślepej próbce, g,

$m_4$  - masa tygla z pozostałością po prażeniu sączka z osadem w ślepej próbce, g.

Największa dopuszczalna różnica między wynikami równoległych oznaczeń, wykonanych w tym samym laboratorium z tej samej próbki analitycznej o zawartości siarki siarczanowej do 0,1%, powinna wynosić 0,01% bezwzględnego; a przy zawartości siarki siarczanowej powyżej 0,1% - 0,02% bezwzględnego.

Nastawiając największą dopuszczalną różnicę między wynikami końcowymi oznaczeń, wykonanych w różnych laboratoriach z tej samej próbki analitycznej, u przeliczeniu na stan suchy o zawartości siarki siarczanowej do 0,1%, powinna wynosić 0,02% bezwzględnego, a przy zawartości siarki siarczanowej powyżej 0,1% - 0,03% bezwzględnego.

Ze wynik końcowy przyjmuje się średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczeń, obliczoną z dokładnością do 0,001 i zaokrągloną do 0,01.

#### 5.10. OZNACZANIE ZAWARTOŚCI SIARKI PIRYTOWEJ

Oznaczenie zawartości siarki pirytovej wykonuje się według PN-77/G-04514.11. Norma ta przewiduje następujące metody oznaczania:

- metoda wagowa,
- metoda siarczkowa oksydymetryczna,
- metoda siarczkowa kompleksometryczna.

Wybór uzależniony jest od wyposażenia laboratorium w odpowiednie odczynniki chemiczne i aparaturę.

##### 5.10.1. Metoda wagowa

W metodzie tej piryt zawarty w węglu utlenia się za pomocą kwasu azotowego (HNO<sub>3</sub>) do siarczanów. Siarczany te strąca się z roztworu w postaci siarczanu baru. Po ustaleniu jego masy, oblicza się na tej podstawie zawartość siarki pirytovej.

##### 5.10.1.1. Aparatura i przyrządy

- Piec elektryczny z termoregulatorem pozwalającym na utrzymanie stałej temperatury 1088 ± 15 K (815 ± 15°C).
- Płytki wykonane z kwarcu, ceramiki lub metalu żaroodpornego o takich wymiarach, że swobodnie wchodzi do komory pieca.

- Tygły wykonane z platyny, kwarcu lub porcelany o pojemności 25 cm<sup>3</sup>.
- Zlewki o pojemności 400 ÷ 600 cm<sup>3</sup>.

#### 5.10.1.2. Odczynniki i roztwory

- Azotan srebra (AgNO<sub>3</sub>) cz.d.a., 3% roztwór.
- Chlorek baru (BaCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O), 8,5% roztwór (Z.5.16).
- Czerwień metylowa (C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>) cz.d.a., wskaźnik; 0,1-procentowy roztwór (Z.5.17).
- Kwas azotowy (HNO<sub>3</sub>) (1,92), około 17% roztwór (Z.5.18).
- Kwas solny (HCl) cz.d.a. (1,18).
- Kwas solny, 10% roztwór (Z.5.19).
- Siarczan potasu (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), roztwór (Z.5.20).
- Woda amoniakalna (NH<sub>4</sub>OH) cz.d.a., około 25% roztwór.

#### 5.10.1.3. Wykonanie oznaczenia

Z odważki węgla przygotowanej zgodnie z PN-77/G-04514.09. (podrozd. 5.9), ekstrahuje się siarczan. Do oznaczenia siarki pirytovej bierze się węgiel, który pozostał na sączku. Wykonanie ekstrakcji przebiega w sposób następujący. Sączek z węglem, po umieszczeniu w zlewce, zalewa się 100 cm<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub>. Po przykryciu zlewki (szkiełkiem zegarowym), ogrzewa się jej zawartość w temperaturze 338 K (65°C) przez okres 1 godziny, mieszając co kilka minut. Po tym czasie roztwór, po uprzednio zdekantowaniu, przesącza się przez sączek. Osad pozostały na sączku przemyma się gorącą wodą, aż zaniknie kwaśny odczyn przesącza.

Następnie oznacza się zawartość siarczanów w ekstrakcie. Po dodaniu 5 cm<sup>3</sup> HCl do przesącza odparowuje się go w łaźni wodnej (prawie do sucha). Pozostałość zalewa się 50 cm<sup>3</sup> roztworu HCl, dodając do niego 2 ÷ 3 krople czerwieni metylowej i wody amoniakalnej tak długo, aż zniknie barwa wskaźnika (czerwieni metylowej) i wytrąca się ślady osadu. Dalej dodaje się HCl w celu rozpuszczenia powstałego osadu. Po rozpuszczeniu osadu należy jeszcze dodać 1 cm<sup>3</sup> HCl w nadmiarze. Otrzymaną objętość roztworu uzupełnia się do 150 cm<sup>3</sup>, przykrywa szkiełkiem zegarowym i ogrzewa do temperatury wrzenia. Roztwór w tej temperaturze utrzymuje się przez 5 minut. Do gorącego roztworu (mieszając) dodaje się 10 cm<sup>3</sup> chłodnego chlorku baru, wkraplając go pipetą w ciągu 20 s. Przez 30 minut roztwór należy utrzymać poniżej punktu wrzenia. Po upływie tego czasu roztwór pozostawia się przez 30 minut, celem jego zdekantowania. Następnie roztwór przesącza się przez twardy sączek. Osad na sączku przemyma się gorącą wodą destylowaną tak długo, aż zaniknie reakcja na jon chlorkowy (po dodaniu AgNO<sub>3</sub> brak opalescencji). Mokry sączek z osadem daje się do tygla, uprzednio zważonego i wyprażonego. Po poło-

zeniu tygla na płytkę, wkłada się ją do zimnego pieca. Można także przed włożeniem tygla do pieca spalić sączek przez podgrzanie za pomocą palnika, uważając aby sączek nie zapalił się płomieniem. Tygiel z mokrym sączkiem lub z pozostałością (po spaleniu sączka) praży się przez 15 minut w temperaturze 1088 ± 15 K (815 ± 15°C). Po upływie tego czasu wyjmuje się tygiel z pieca, pozostawiając go przez 5 minut na wolnym powietrzu, a następnie przenosi się do ekwykatora. Ochłodzony tygiel wazy się z dokładnością do 0,0002 g.

Równocześnie z wykonaniem oznaczania zawartości siarki pirytovej, oznacza się zawartość siarki pirytovej w odczynnikach, które są używane do oznaczania. Z tą jednak różnicą, że nie bierze się do analizy odważki węgla i przed dodaniem czerwieni metylowej dodaje się 10 cm<sup>3</sup> roztworu siarczanu potasowego.

#### 5.10.1.4. Obliczanie wyników

Zawartość siarki pirytovej (S<sub>p</sub><sup>a</sup>) w próbce węgla oblicza się za pomocą wzoru:

$$S_p^a = 0,1374 \frac{m_2 - m_1 - (m_4 - m_3) + 0,0080}{m} \cdot 100, \% \quad (5.11)$$

gdzie: m - odważka węgla, g,

m<sub>1</sub> - masa pustego tygla użytego do prażenia sączka z osadem przy badaniu odważki węgla, g,

m<sub>2</sub> - masa tygla z pozostałością po prażeniu sączka z osadem przy badaniu odważki węgla, g,

m<sub>3</sub> - masa pustego tygla użytego do prażenia sączka z osadem w ślepej próbce, g,

0,1374 - współczynnik do przeliczenia siarczanu baru na siarkę,

0,0080 - masa siarczanu baru, uzyskanego z 10 cm<sup>3</sup> roztworu siarczanu potasowego.

Największa dopuszczalna różnica między wynikami równoległych oznaczeń, wykonanych w tym samym laboratorium z tej samej próbki analitycznej, o zawartości w niej siarki pirytovej poniżej 0,10%, powinna wynosić 0,02% bezwzględnego, a przy zawartości siarki pirytovej 0,10 ÷ 0,50% - 0,05% bezwzględnego oraz przy zawartości siarki pirytovej > 0,50% - 0,07% bezwzględnego. Natomiast największa dopuszczalna różnica między wynikami końcowymi oznaczeń, wykonanych w różnych laboratoriach z tej samej próbki analitycznej, w przeliczeniu na stan suchy, o zawartości w niej siarki pirytovej poniżej 0,10%, powinna wynosić 0,04% bezwzględnego; przy zawartości siarki pirytovej 0,10 ÷ 0,50% - 0,10% bezwzględnego; przy zawartości siarki pirytovej > 0,50% - 0,15% bezwzględnego.

Wynik końcowy jest średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczeń spełniających warunki wymienione powyżej. Wynik oblicza się z dokładnością do 0,001 i zaokrągla do 0,01.

#### 5.10.2. Metoda miareczkowa oksydymetryczna

Piryt zawarty w próbce węgla utlenia się za pomocą kwasu azotowego ( $\text{HNO}_3$ ) do rozpuszczalnych siarczanów. Następnie strąca się żelazo pirytowe w postaci wodorotlenku żelazowego, który rozpuszcza się w kwasie solnym ( $\text{HCl}$ ), a potem oznacza się w tym roztworze zawartość żelaza przez miareczkowanie dwuchromianem potasu ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ). Na podstawie ilości żelaza oblicza się zawartość siarki pirytovej.

##### 5.10.2.1. Przyrządy

- Zlewki o pojemności 400 ÷ 600  $\text{cm}^3$ .

##### 5.10.2.2. Odczynniki i roztwory

- Chlorek cynawy ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) cz.d.a., roztwór (Z.5.21).
- Chlorek rtęciowy ( $\text{HgCl}_2$ ) cz.d.a., roztwór (Z.5.22).
- Dwuchromian potasu ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ), 0,05 N roztwór (Z.5.23).
- Dwufenyloamina ( $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}$ ) cz.d.a., roztwór (Z.5.24).
- Kwas azotowy ( $\text{HNO}_3$ ) cz.d.a. (1,42) (Z.5.25).
- Kwas solny, około 20% roztwór (Z.5.26).
- Roztwór Penny-Knopa (Z.5.27).
- Woda amoniakalna ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) cz.d.a., 25% roztwór.
- Woda utleniona ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) cz.d.a., około 30% roztwór.

##### 5.10.2.3. Wykonanie oznaczenia

Po pobraniu próbki węgla wykonuje się ekstrakcję tak, jak to opisano przy metodzie wagowej. Daleszą czynnością będzie przygotowanie roztworu do oznaczenia zawartości żelaza pirytovej. Jeżeli po ekstrakcji otrzymany przesącz jest bezbarwny, wówczas dodaje się do niego 5  $\text{cm}^3$   $\text{H}_2\text{O}_2$ . Roztwór ogrzewa się przez 10 minut, utrzymując go w stanie wrzenia. Po tym czasie roztwór odparowuje się do objętości 150  $\text{cm}^3$ . Następnie do tego roztworu wkrapla się wodę amoniakalną tak długo, aż uzyska się odczyn alkaliczny. Osad strąconych wodorotlenków przesącza się przez miękki sączek. Osad na sączku przemywa się małymi porcjami gorącej wody, którą dołącza się do przesącza. Następnie po przebicciu sączka osad spłukuje się strumieniem gorącej wody do zlewki, w której przeprowadzono strącanie. Pozostałości osadu na sączku rozpuszcza się przez dodanie 10  $\text{cm}^3$  ciepłego roztworu 20%  $\text{HCl}$  i przemywa sączek gorącą wodą. Roztwór w zlewce odparowuje się aż do uzyskania 20 ÷ 30  $\text{cm}^3$  objętości.

Z kolei należy oznaczyć zawartość żelaza pirytovej. W tym celu roztwór ogrzewa się do temperatury wrzenia, wkraplając do niego roztwór chlorku cynawego aż do zaniku barwy żółtej. Po ochłodzeniu roztworu do temperatury pokojowej, dodaje się do niego 10  $\text{cm}^3$  chlorku rtęciowego i pozostawia na 10 minut. Po tym czasie do zlewki dodaje się 15  $\text{cm}^3$  roztworu Penny-Knopa, 1 ÷ 3 krople roztworu dwufenyloaminy i miareczkuje roztworem dwuchromianu potasowego do momentu zabarwienia roztworu na kolor fioletowo-niebieski. Równocześnie z oznaczaniem zawartości żelaza pirytovej w próbce węgla wykonuje się oznaczenie żelaza w użytych odczynnikach. Oznaczenie wykonuje się tak, jak opisano powyżej, z tym jednak, że nie bierze się już odważki węgla.

##### 5.10.2.4. Obliczanie wyników oznaczenia

Zawartość siarki pirytovej w próbce ( $S_p^a$ ) oblicza się za pomocą wzoru:

$$S_p^a = \frac{(V - V_1) \cdot 0,003206}{m} \cdot 100, \% \quad (5.12)$$

gdzie: m - odważka węgla, g,

V - objętość 0,05 N roztworu dwuchromianu potasu, która jest użyta do miareczkowania przy badaniu węgla,  $\text{cm}^3$ ,

$V_1$  - objętość 0,05 N roztworu dwuchromianu potasu, użyta do miareczkowania w ślepej próbce,  $\text{cm}^3$ .

0,003206 - współczynnik do przeliczenia żelaza pirytovej na siarkę,  $\text{g/cm}^3$ .

Dopuszczalne różnice między wynikami oznaczeń powinny być takie, jak opisano przy oznaczaniu zawartości siarki pirytovej metodą wagową.

##### 5.10.3. Metoda miareczkowania kompleksometryczna

Piryt w próbce węgla utlenia się przy użyciu kwasu azotowego ( $\text{HNO}_3$ ) do rozpuszczalnych siarczanów. Strąca się w uzyskanym roztworze żelazo pirytowe do wodorotlenku, a następnie rozpuszcza w kwasie solnym ( $\text{HCl}$ ). Dalej, drogą miareczkowania mianowanym roztworem mersenianu dwusodowego, oznacza się zawartość żelaza. Na tej podstawie oblicza się zawartość siarki pirytovej w próbce.

##### 5.10.3.1. Przyrządy

- Zlewki o pojemności 400 ÷ 600  $\text{cm}^3$

### 5.10.3.2. Odczynniki i roztwory

- Chlorek żelazowy uwodniony ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) cz.d.a., roztwór (Z.5.28).
- Czerwień metylowa ( $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_3$ ) cz.d.a. wskaźnik; 0,1% roztwór (Z.5.29).
- Kwas salicylowy ( $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$ ) cz.d.a., roztwór alkoholowy (Z.5.30).
- Kwas azotowy ( $\text{HNO}_3$ ), 17% roztwór (Z.5.31).
- Kwas solny ( $\text{HCl}$ ), 20% roztwór (Z.5.32).
- Kwas solny ( $\text{HCl}$ ) cz.d.a., 1 N roztwór.
- Nadsiaroczan amonu ( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) cz.d.a.
- Wersenian dwusodowy ( $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), 0,05 M roztwór (Z.5.33).
- Woda amoniakalna ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) cz.d.a., około 25% roztwór.
- Woda amoniakalna cz.d.a., roztwór 1 ÷ 4.
- Woda utleniona ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) cz.d.a., około 30% roztwór.

### 5.10.3.3. Wykonanie oznaczania

W przypadku gdy próbka zawiera > 1% siarki pirytowej, do badań bierze się odważkę 2 g. Ekstrakcję należy wykonać tak, jak to opisano przy omówieniu metody wagowej. Następną czynnością, którą wykonuje się analogicznie jak w metodzie miareczkowej oksydometrycznej, jest przygotowanie roztworu do oznaczania żelaza pirytowego. Oznaczanie to wykonuje się w trakcie określania miana 0,05 M roztworu wersenianu dwusodowego.

Jeżeli jest mała zawartość żelaza w badanym roztworze, wówczas należy dodać do roztworu 1 g nadsiaroczanu amonowego, 2 ÷ 3 kropli czerwieni metylowej i wkraplać wodę amoniakalną do zmiany barwy na kolor żółty. Dalszy ciąg jest taki, jak opisano przy oznaczaniu miana roztworu wersenianu dwusodowego (Z.5.33).

### 5.10.3.4. Obliczanie wyników oznaczania

Zawartość siarki pirytowej w próbce analitycznej ( $S_p^a$ ) oblicza się za pomocą wzoru:

$$S_p^a = \frac{V_s \cdot f_1 \cdot 1,1483}{m} \cdot 100, \% \quad (5.13)$$

gdzie: m -- odważka węgla, g,

$f_1$  - miano 0,05 M roztworu wersenianu dwusodowego w przeliczeniu na żelazo,  $\text{g}/\text{cm}^3$ ,

$V_s$  - objętość 0,05 M roztworu wersenianu dwusodowego,  $\text{cm}^3$ ,  
1,1483 - współczynnik do przeliczenia żelaza na siarkę.

Wynik końcowy jest średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczeń.

### 5.11. POMIAR ZAWARTOŚCI SIARKI PIRYTOWEJ W WĘGLU KAMIENNYM ZA POMOCĄ ANALIZATORA MOSSBAUERA

Spektroskopia Mössbauerowska jest dziedziną spektroskopii absorpcyjnej w zakresie promieniowania gamma. Promienie gamma powstają przy przejściu jądra z poziomu energetycznego wzbudzonego na poziom niższy, w szczególności na poziom podstawowy. Energia wyzwolona przy takim przejściu odnajduje się w energii promieni  $\gamma$  [2,34].

Rezonansowa absorpcja promieniowania gamma, połączona ze wzbudzeniem jądra, jest w przypadku atomów swobodnych bardzo trudna do zaobserwowania, gdyż jądro emitując foton gamma ulega odrzutowi. Dlatego część energii odpowiadającej różnicy poziomów wzbudzonego i podstawowego jest przeznaczona na odrzut jądra. Natomiast w celu uzyskania rezonansowej absorpcji należałoby użyć fotonu o energii większej o taką wartość, która jest przekazywana absorberowi na odrzut. Tego typu niezgodność energetyczna fotonów  $\gamma$  przy absorpcji i emisji jest dużo większa od naturalnej szerokości linii gamma. Te trudności zostały przewyżczone poprzez odkrycie przez Mössbauera (1958 r.) zjawiska bezodrzutowej emisji i absorpcji promieniowania gamma.

Zjawisko Mössbauera tłumaczy się tym, że w jego doświadczeniu chodziło nie o jądra swobodne, a o jądra związane w sieci krystalicznej. Jądra te wykonują drgania dookoła położenia równowagi, a ściślej mówiąc drgania wykazują cała sieć. Istnieje zatem prawdopodobieństwo przejścia pędu odrzutu, który towarzyszy emisji lub absorpcji, fotonu gamma przez kryształ. Nawet w przypadku bardzo małego rozmiaru kryształu jego masa jest i tak bardzo duża w stosunku do masy fotonu gamma. Tak więc energia odrzutu jest zaniedbywalnie mała w porównaniu z naturalną szerokością linii rezonansowej i dlatego też zjawiska absorpcji i emisji mogą być traktowane jako bezodrzutowe.

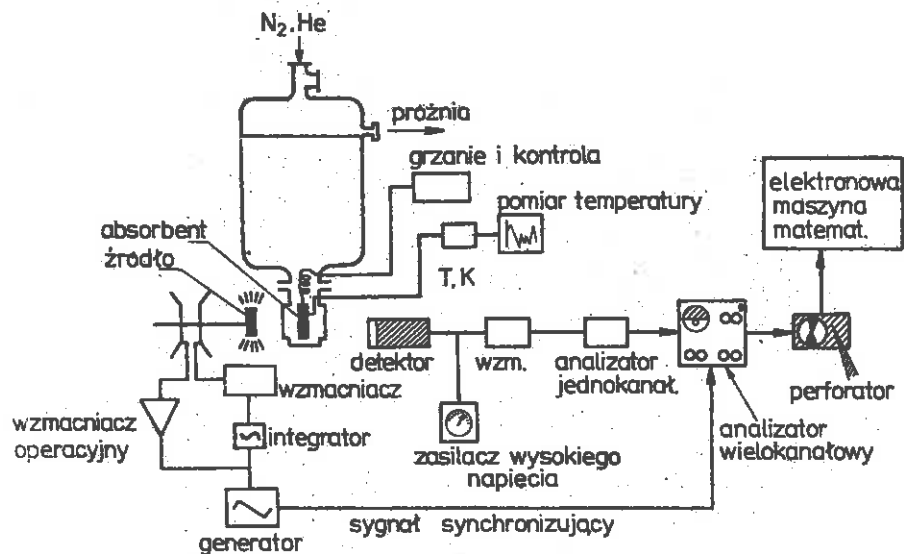
Effekt Mössbauera zaobserwowany został dla kilkudziesięciu nuklidów (jądra charakteryzujące się określonym składem lub strukturą), z których szerokie zastosowanie znalazły  $^{57}\text{Fe}$  i  $^{119}\text{Sn}$ .

Aparatura Mössbauerowska składa się z (rys. 5.5):

- źródła promieniowania gamma,
- absorbenta,
- detektora promieni gamma,
- wzmacniacza,
- analizatora,
- i układu liczącego.

Specjalne urządzenie wprawia w ruch źródło promieniowania względem absorbenta (rys. 5.5). W wyniku tego, wykorzystując efekt Dopplera (poczona zmiana częstotliwości fali, stwierdzona przez obserwatora przy

występowaniu ruchu względnego obserwatora i źródła fal), rozmywa się (ulega dyspersji) idealne dopasowanie energetyczne fotonów emitowanych i absorbowanych. Czyni się to dlatego, żeby móc zarejestrować widmo Mössbauerowskie, które pojawi się w pewnym przedziale energetycznym promieniowania gamma. W metodzie absorpcyjnej absorbentem jest badana substancja (minerał zawierający żelazo) w postaci cienkiej płytki z monokryształu bądź sprasowanego krążka ze sproszkowanego minerału. Źródłem promieniowania jest odpowiednia matryca, np. z platyny, w którą wdyfundowano (przenikanie cząsteczek jednej substancji do drugiej przy bezpośrednim zetknięciu, wywołane kinetyczną energią tych cząsteczek)  $^{57}\text{Co}$ . W wyniku rozpadu  $^{57}\text{Co}$  powstają wzbudzone jądra  $^{57}\text{Fe}$ , które przechodząc w stan podstawowy emitują linię Mössbauera o energii 14,4 keV.



Rys. 5.5. Schemat blokowy spektrometru Mössbauerowskiego

W metodzie emisyjnej absorbentem jest substancja o znanych własnościach (np. stal austeniczna), a źródłem promieniowania minerał, do którego w sieć krystaliczną wdyfundowano izotop promieniotwórczy, np.  $^{57}\text{Co}$ .

Pomiar zawartości siarki pirytowej analizatorem Mössbauera w węglu kamiennym wykonuje się według normy PN-80/G-04514.04.

### 5.11.1. Wzorcowanie siarki

Z węgla kamiennego należy pobrać 30 próbek ogólnych, o zawartości siarki nieznaczącej się w całym zakresie zmian zawartości siarki pirytovej. Z każdej próbki ogólnej należy przygotować próbkę analityczną, w której dokładnie należy oznaczyć zawartość siarki pirytovej  $S_p^a$  (zgodnie z PN-77/G-04514.11, podrozdział 5.10) i obliczyć średnią zawartość w 1-tej próbce ogólnej, zgodnie z wzorem:

$$\left( S_p^a \right)_i = \frac{\left( S_p^a \right)_1}{2} + \frac{\left( S_p^a \right)_2}{2}, \% \quad (5.14)$$

gdzie:  $\left( S_p^a \right)_1$  - zawartość siarki pirytovej w pierwszej odwadze z próbki analitycznej, przygotowanej z 1-tej próbki ogólnej, %.

$\left( S_p^a \right)_2$  - zawartość siarki pirytovej w drugiej odwadze z próbki analitycznej, przygotowanej z 1-tej próbki ogólnej, %.

Otrzymane wyniki należy zestawić w odpowiednią tabelkę - tabela 5.3.

Tabela 5.3

#### Sporządzenie krzywej wzorcowania

| Numer kolejny próbki ogólnej | Wskazania miernika |                  | Wartość $E$ obliczona za pomocą wzoru (5.16) | Zawartość siarki pirytovej oznaczona wg PN-77/G-04514.11 |                                    |   |
|------------------------------|--------------------|------------------|--|--|------------------------------------|---|
|                              | $N(\check{V}_1)$   | $N(\check{V}_2)$ |  | dla I próbki analitycznej $S_p^a$                        | dla II próbki analitycznej $S_p^a$ | średnia zawartość siarki pirytovej obliczona za pomocą wzoru (5.14) |
|                              |                    |                  |  |  |                                    |   |

Następnie z próbki analitycznej węgla pobiera się 6 g odważkę, w przypadku gdy zawartość siarki pirytovej jest mniejsze o 2%, i 5 g, gdy zawartość siarki jest  $\geq 2\%$ . Po złożeniu odważki do odpowiedniej komory analizatora należy, zgodnie z instrukcją obsługi, wykonać pomiar.

Po dokonaniu odczytów wskazań analizatora  $N(\check{V}_1)$ ,  $N(\check{V}_2)$  oblicza się wartość ( $E_1$ ) dla 1-tej próbki:

$$E_1 = \frac{N_1(\check{V}_2) - N_1(\check{V}_1)}{N_1(\check{V}_1)} \cdot 100, \% \quad (5.15)$$

Pomiar wykonuje się dwukrotnie dla każdej próbki i oblicza wartość średnią  $\bar{E}_1$ :

$$\bar{E}_1 = \frac{E_1^1 + E_1^2}{2}, \% \quad (5.16)$$

Otrzymane wyniki należy zestawić w odpowiedniej tabelce (tab. 5.3).

Mając wyniki obliczone za pomocą wzoru (5.15) oraz (5.16) i zestawione w tabeli 5.3, należy je pogrupować w 6 klas 5-elementowych. Dla każdej klasy należy obliczyć średnią arytmetyczną. Następnie w układzie prostokątnym na osi odciętych nanieść wartości średnie zawartości siarki pirytovej otrzymane metodą chemiczną, a na osi rzędnych - średnie arytmetyczne wyników wielkości  $\bar{E}$ . Po wyznaczeniu punktów przecięcia się wykreśla się krzywą wzorcowania. Jeżeli krzywa wzorcowania ma postać nieliniową, to wówczas do jej prawidłowego wykreślenia należy posłużyć się metodami statystycznymi przy wykorzystaniu ETO.

Odchylenie średnie kwadratowe pojedynczego pomiaru od krzywej wzorcowania oblicza się za pomocą wzoru:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n ([S_p(R)]_i - (\bar{S}_p^a)_i)^2}{n-2}} \quad (5.17)$$

gdzie: n - liczba pobranych próbek ogólnych,

$[S_p(R)]_i$  - zawartość siarki pirytovej dla i-tej próbki ogólnej, obliczona na podstawie wskazań analizatora,

$(\bar{S}_p^a)_i$  - średnia zawartość siarki pirytovej dla i-tej próbki ogólnej.

### 5.11.2. Wykonanie pomiaru

Po przygotowaniu odważki węgla i przeprowadzeniu wzorcowania analizatora, należy odważkę umieścić w komorze i wykonać pomiar. Ze wskazań  $N(\check{V}_1)$  i  $N(\check{V}_2)$  obliczamy wartość  $\bar{E}$  (według wzoru (5.16)). Dla obliczonej wartości E z krzywej wzorcowej należy odczytać zawartość siarki pirytovej.

Wynik końcowy jest średnią arytmetyczną wyników dwóch pomiarów wykonanych na tej samej próbce ogólnej.

Dopuszczalna różnica między wynikami równoległych pomiarów, wykonanych na tej samej próbce ogólnej, przy zawartości siarki pirytovej w próbce analitycznej poniżej 0,10%, powinna wynosić 0,02% bezwzględnie; przy zawartości siarki pirytovej w próbce analitycznej 0,10 ÷ 0,50% - 0,05% bezwzględnie; przy zawartości siarki > 0,50% - 0,07% bezwzględnie.

### 5.11.3. Kontrola pracy analizatora

Przed rozpoczęciem pracy należy dokonać sprawdzenia poprawności działania analizatora. Czyni się to poprzez pomiar płytki aluminiowej. Różnica wskazań  $N(\check{V}_1)$ ,  $N(\check{V}_2)$  nie powinna być większa niż 1% wartości wskazania  $N(\check{V}_1)$ , a więc  $[N(\check{V}_1) - N(\check{V}_2)] < 1\% N(\check{V}_1)$ .

Ponadto co pół roku należy dokonać poprawności mierzenia. W związku z tym w 10 kontrolnych próbkach ogólnych mierzy się zawartość siarki pirytovej i oblicza różnicę między wynikami ( $\Delta$ ), %:

$$\Delta = (S_p^a)_k - [S_p(R)]_k, \% \quad (5.18)$$

gdzie:  $(S_p^a)_k$  - zawartość siarki pirytovej w próbce kontrolnej (oznaczona według PN-77/G-04514.11, podrozdz. 5.10), %,

$[S_p(R)]_k$  - zawartość siarki pirytovej w próbce kontrolnej (obliczona na podstawie wskazań analizatora), %.

Jeżeli bezwzględna wartość różnicy dla pięciu próbek jest > niż 0,2%, wówczas należy sporządzić nową krzywą wzorcowania.

### 5.12. OZNACZANIE ZAWARTOŚCI SIARKI ORGANICZNEJ

Zawartość siarki organicznej ( $S_o^a$ ) w węglu - zgodnie z PN-77/G-04514.13 - jest to różnica pomiędzy zawartością siarki całkowitej i sumą zawartości siarki pirytovej oraz siarki siarczanowej, a więc:

$$S_o^a = S_t^a - (S_p^a + S_{SO_4}^a), \% \quad (5.19)$$

gdzie:  $S_t^a$  - zawartość siarki całkowitej w węglu w stanie analitycznym, oznaczona wg PN-76/G-04514.01 (patrz podrozdz. 5.2), %,

$S_p^a$  - zawartość siarki pirytovej w węglu w stanie analitycznym, oznaczona według PN-77/G-04514.11 (patrz podrozdz. 5.10), %,

$S_{SO_4}^a$  - zawartość siarki siarczanowej w węglu w stanie analitycznym, oznaczona według PN-77/g-04514.09 (patrz podrozdz. 5.9), %.

Wynik podaje się z dokładnością do 0,1.

### 5.13. OZNACZANIE ZAWARTOŚCI SIARKI ELEMENTARNEJ W WĘGLU KAMIENNYM

Oznaczanie zawartości siarki elementarnej polega na wyekstrahowaniu za pomocą benzenu z próbki węgla siarki i za pomocą dioksanu przeprowadzenie jej w stan koloidalny. Następnie poddaje się redukcji siarczynem sodowym i otrzymany tiosiarczan oznacza się jodometrycznie. Oznaczanie to przeprowadza się wg PN-80/G-04514.15.

### 5.13.1. Aparatura i materiały

- Aparat ekstrakcyjny Graefego.
- Gilza ekstrakcyjna z twardej bibuły.

### 5.13.2. Odczynniki i roztwory

- Benzen ( $C_6H_6$ ) cz.d.a.
- 1,4-dioksan ( $C_4H_8O_2$ ) cz.d.a., oczyszczony z nadtlenu i sprawdzony na czystość (Z.5.34).
- Formaldehyd (HCHO) cz.d.a., roztwór około 40%.
- Jod cz.d.a., 0,05 N roztwór.
- Kwas octowy ( $CH_3COOH$ ) cz.d.a., około 2 N roztwór.
- Metanol ( $CH_3OH$ ) cz.d.a.
- Siarczyn sodowy ( $Na_2SO_3$ ) cz.d.a., bezwodny.
- Skrobia rozpuszczalna cz.d.a., roztwór około 1%.
- Tiosiarczan sodowy ( $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ ) cz.d.a., 0,05 N roztwór.
- Węgiel aktywny.

### 5.13.3. Wykonanie oznaczania

Pobraną próbkę analityczną węgla należy skruszyć do wielkości ziarn poniżej 0,2 mm. Rozdrabnianie należy przeprowadzić w 3 do 5 etapach, a to dlatego, żeby nie dopuścić do znacznej zawartości ziarn o wymiarach poniżej 0,06 mm. Z tak otrzymanej próbki odważa się z dokładnością do 0,0002 g odważkę 10 g, którą ekstrahuje się benzenem w ilości  $100\text{ cm}^3$ . Ekstrakcję przeprowadza się w gilzie, w aparacie, przez okres 2 godzin. Po tym okresie, po połączeniu kolby ekstrakcyjnej z chłodnicą, oddestylowuje się ekstrakt do sucha w łaźni wodnej. Otrzymaną pozostałość (w kolbie) zalewa się  $5\text{ cm}^3$  metanolu i ponownie przeprowadza destylację do sucha w łaźni wodnej.

Do pozostałości w kolbie, na przewidywane każde 0,2 g siarki elementarnej, należy dodać  $10\text{ cm}^3$  dioksanu. Zawartość kolby mieszając ogrzewa się aż do rozpuszczenia ekstraktu. Po rozpuszczeniu ekstraktu do gorącego roztworu dioksanu (temperatura 358 K; tj.  $85^\circ\text{C}$ ) należy dodać dwukrotnie większą objętość wody, także posiadającą temperaturę 358 K ( $85^\circ\text{C}$ ).

Po odpowiednim wymieszaniu do kolby dodaje się bezwodny siarczyn sodowy o masie 5-krotnie większej niż wynosi masa równoważnika dla przewidywanej ilości siarki elementarnej. Mieszaninę w kolbie należy przez 2 minuty silnie wytrząsać i następnie dodać nieznacznie ilość wody. Połączyć kolbę z chłodnicą Liebiga i oddestylować dioksan, tak

aby objętość cieczy pozostałej w kolbie wynosiła  $20\text{ cm}^3$ . Podwyższenie temperatury do 372 K ( $99^\circ\text{C}$ ) wskazuje na koniec destylacji. Kolbę chłodzi się i następnie dodaje  $10\text{ cm}^3$  zawiesiny wodnej, która zawiera 1 g sproszkowanego węgla aktywnego i 0,1 g bezwodnego, też sproszkowanego siarczynu sodowego. Po wymieszaniu po 5 minutach zawartość kolby należy przesączyć przez twardego sączek. Pozostałość na sączku przemyna się 5-krotnie wodą w łącznej ilości  $100\text{ cm}^3$ .

Jeżeli przewidywana zawartość siarki elementarnej będzie wynosić do 0,35%, to wówczas miareczkuje się całą objętość przesącza; w przypadku gdy zawartość siarki elementarnej będzie wynosić powyżej 0,35%, to przesącz dopełnia się do  $250\text{ cm}^3$  i pobiera do miareczkowania część roztworu, która zawiera 5 + 30 mg siarki elementarnej.

Pobraną część roztworu do miareczkowania chłodzi się do 273 K ( $0^\circ\text{C}$ ) i dodaje formaldehyd w ilości 2 ÷ 10 razy większej od ilości formaldehydu równoważnej ilości siarczynu w pobranym przesączu. Za pomocą kwasu octowego doprowadza się pH roztworu do 4,5, posługując się przy tym wskaźnikiem, jakim jest papierek lakmusowy. Po ochłodzeniu do temperatury 278 K ( $5^\circ\text{C}$ ) roztwór miareczkuje się roztworem jodu wobec skrobi.

Równoległe z oznaczaniem zawartości siarki w węglu należy oznaczyć zawartość siarki elementarnej w odczynnikach. W tym celu do  $20\text{ cm}^3$  tiosiarczanu sodowego należy dodać taką ilość dioksanu i siarczynu sodowego, jaka była użyta do oznaczania zawartości siarki elementarnej w próbce węgla. Po oddestylowaniu dioksanu, roztwór chłodzi się do temperatury 273 K ( $0^\circ\text{C}$ ) i postępuje dalej tak, jak to opisano powyżej.

### 5.13.4. Obliczanie wyników oznaczania

Zawartość siarki elementarnej w próbce analitycznej węgla ( $S_{el}^a$ ) oblicza się za pomocą wzoru, %:

$$S_{el}^a = \frac{V_1 + (V_2 - V_3) \cdot 1,6032 \cdot V_4 \cdot 100}{m \cdot V_5} \quad (5.20)$$

gdzie:  $V_1$  - objętość 0,05 N roztworu jodu, który został zużyty do miareczkowania badanego roztworu,  $\text{cm}^3$ ,  
 $V_2$  - objętość 0,05 N roztworu tiosiarczanu sodowego, który został pobrany do ślepej próby,  $\text{cm}^3$ ,  
 $V_3$  - objętość 0,05 N roztworu jodu, który został zużyty do miareczkowania roztworu w ślepej próbce,  $\text{cm}^3$ ,  
 $V_4$  - objętość roztworu w kolbie,  $\text{cm}^3$ ,  
 $V_5$  - objętość roztworu pobranego do miareczkowania,  $\text{cm}^3$ ,  
 $m$  - masa odważki węgla, g,

1,6032 - masa siarki elementarnej, która jest równoważna 1 cm<sup>3</sup>  
0,05 N roztworu jodu, mg.

Dopuszczalna różnica pomiędzy wynikami oznaczeń równoległych wykonanych w tym samym laboratorium nie powinna przekraczać 5% wartości wyniku większego. Wynik końcowy oznaczania jest średnią arytmetyczną wyników dwóch równoległych oznaczeń, obliczony do 0,001 i zaokrąglony do 0,01.

#### 5.14. RADIOMETRYCZNE OZNACZANIE ZAWARTOŚCI SIARKI CAŁKOWITEJ W WĘGLU

Metody klasyczne oznaczenia zawartości siarki w węglu, aczkolwiek dokładne, wymagają sporo czasu i pracochłonnych czynności przygotowawczych oraz odpowiednich odczynników chemicznych. W związku z tym istnieje potrzeba szybkiego oznaczania siarki. Do tego celu można wykorzystać następujące metody [7,8]:

- rentgenowską analizę fluorescencyjną,

- neutronową analizę aktywacyjną,

- absorpcję i rozpraszanie promieniowania jonizującego oraz promieniowania podczerwonego.

Natężenie promieniowania fluorescencyjnego zależy od koncentracji danego pierwiastka, od wielkości, postaci i orientacji ziarn węglowych.

W praktyce rozmieszczenie ziarn, ich forma i rozmiary są tak różne, że pomiar przy tej metodzie obarczony jest znacznym błędem.

Bardzo wysoki koszt aparatury do rentgenowskiej analizy fluorescencyjnej oraz uciążliwe przygotowanie próbek (odpowiednie rozdrabnianie) wyklucza tę metodę z szerszego przemysłowego zastosowania.

W USA stosuje się neutronową analizę aktywacyjną do pomiaru ciągłego zawartości siarki w węglu. Zasada tej metody jest następująca. Neutrony emitowane ze źródła przenikają próbkę węgla, gdzie ulegają spowolnieniu (tracąc część energii) w wyniku zderzeń z atomami lekkich pierwiastków. Te spowolnione elektrony są z kolei wychwytywane przez atomy pierwiastków znajdujące się w węglu. Taki atom, po przyjęciu neutronu, znajduje się w stanie wzbudzonym i wysyła promieniowanie gamma, którego natężenie jest proporcjonalne do ilości pierwiastka (siarki).

Oznaczanie siarki w oparciu o pomiar natężenia rozproszonego promieniowania rentgenowskiego jak i absorpcji promieniowania podczerwonego obarczone jest znacznymi błędami. Zainteresowanych odsyłamy do literatury [11].

#### 5.14.1. Zasada działania siarkomierza radiometrycznego MSC

Miarę zawartości siarki jest natężenie promieniowania po przejściu przez próbkę węgla. Osłabienie promieniowania X lub gamma po przejściu przez badaną próbkę podlega rozkładowi wykładniczemu:

$$J = J_0 e^{-\mu \rho d} = J_0 \cdot e^{-\mu M} \quad (5.21)$$

gdzie:  $J$  - natężenie promieniowania po przejściu przez próbkę,

$J_0$  - natężenie promieniowania pierwotnego,

$\mu$  - efektywny masowy współczynnik osłabienia promieniowania w węglu wyraża się wzorem

$$\mu = \sum_{i=1}^n \mu_i \cdot w_i \quad (5.22)$$

$\mu_i$  - współczynnik osłabienia poszczególnych składników węgla,

$w_i$  - udziały wagowe poszczególnych składników węgla,

$\rho$  - gęstość węgla,

$M$  - gęstość powierzchniowa ( $M = \rho \cdot d$ ),

$d$  - grubość warstwy węgla.

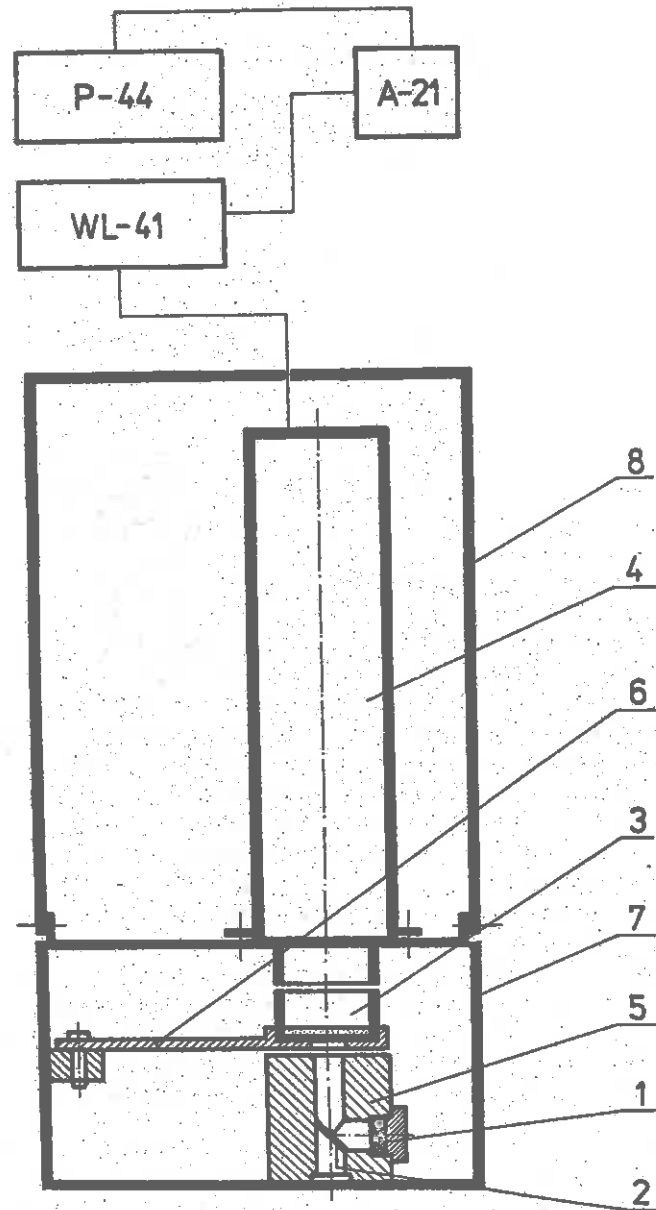
Natężenie  $J$  (wyrażone w impulsach na jednostkę czasu) jest przede wszystkim funkcją zawartości siarki i żelaza. Na rys. 5.6 przedstawiono schemat ideowy siarkomierza MSC. W skrzyni dolnej (7) znajduje się pojemnik (5), w którym jest źródło promieniowania (1) oraz tarcza (2). Nad otworem kolimacyjnym pojemnika umieszczona jest tarcza obrotowa (6), w której jest gniazdo na naczynko z próbką (3), oraz sondę scyntylicyjną (4). Tarcza obrotowa (6) zamyka otwór kolimacyjny w celu załadowania próbki w tym momencie, gdy gniazdo jest na zewnątrz skrzyni. Całość zamknięta jest od góry pokrywą (8).

Promieniowanie gamma pada na tarczę (2) i wzbudza promieniowanie wtórne, którego natężenie zależy od rodzaju tarczy. Detektorem promieniowania jest sonda scyntylicyjna z kryształem NaI/Tl. Impulsy z sondy podlegają wzmocnieniu we wzmacniaczu WL-41. Następnie przekazywane są do analizatora amplitudy A-21, który wybiera interesujący przedział energii wykorzystany do pomiaru. Impulsy są zliczane w przeliczniku P-44 [28].

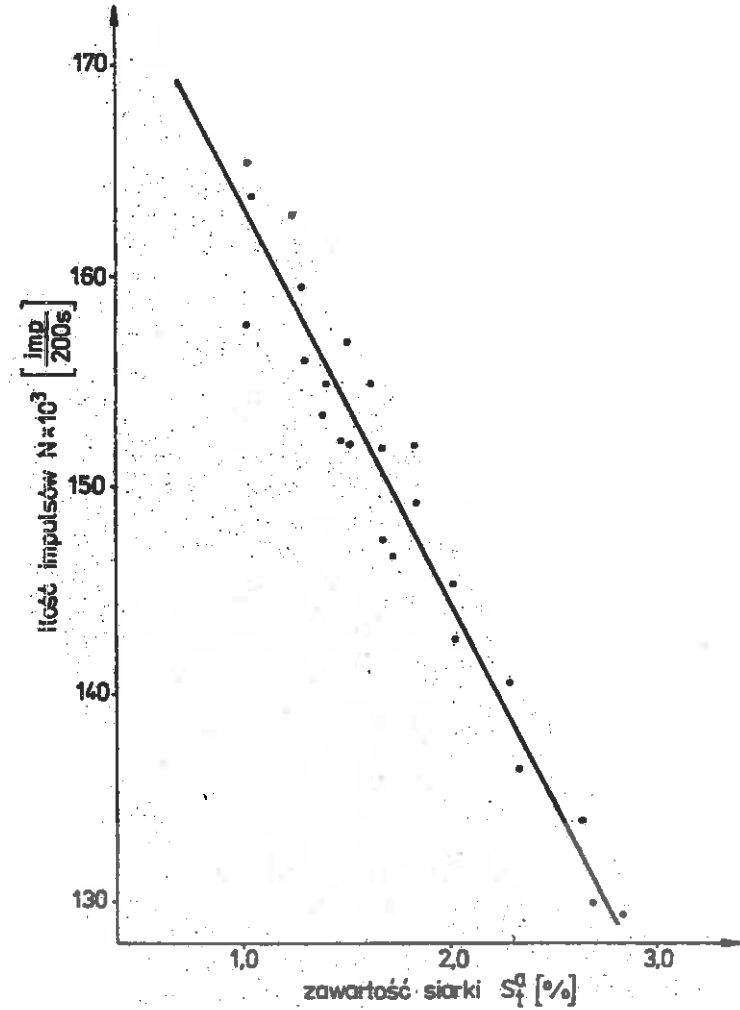
Promieniowanie X lub gamma emitowane jest przez źródło przetwornikowe <sup>241</sup>Am/Sn.

Do pomiaru używa się 10 g próbek węgla w stanie analitycznym. Otrzymany wynik porównuje się z krzywą (lub tabelą) cechowania - rys. 5.7, sporządzoną na podstawie próbek, w których zawartość siarki oznaczono metodą chemiczną (co najmniej 2 razy). Czas oznaczania zawartości siarki





Rys. 5.6. Schemat ideowy siarkomierza MSC: 1 - źródło  $^{241}\text{Am}$ , 2 - tarcza, 3 - pojemnik z próbką, 4 - sonda scyntylacyjna, 5 - pojemnik roboczy, 6 - przysłona źródła, 7 - skrzynia dolna, 8 - pokrywa, WL-41 - wzmacniacz, A-21 - analizator amplitudy, P-44 - przelicznik impulsów



Rys. 5.7. Przykładowa krzywa cechowania siarkomierza

wynosi około 10 minut. Błąd oznaczenia zawartości siarki za pomocą siarkomierza MSC oblicza się według wzoru:

$$\sigma = \left[ \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (S_{i_c} - S_{i_r}) \right]^{1/2} \quad (5.23)$$

gdzie:  $S_{i_c}$  - zawartość siarki oznaczona chemicznie,

$S_{i_r}$  - zawartość siarki oznaczona radiometrycznie,

$n$  - ilość oznaczonych próbek.

Błąd ten waha się w granicach  $\pm 0,2$  do  $\pm 0,3\%$ .

## 6. OZNACZANIE ZAWARTOŚCI WILGOCI

Każdy węgiel zawiera pewną ilość wody, którą nazywa się wilgocią. Największą ilość wilgoci, jaką zawiera węgiel kamienny, nazywana jest wilgocią maksymalną. Wilgoć można podzielić na trzy rodzaje:

- wilgoć konstytucyjna,
- wilgoć higroskopijna,
- wilgoć zewnętrzna.

Wilgoć konstytucyjna jest chemicznie związana z substancją węglową. Wilgoć higroskopijna znajduje się w powierzchniowych warstwach substancji węglowej i utrzymuje się w wyniku sił adsorpcji. Jest to więc wilgoć, którą posiada węgiel przy względnej wilgoci powietrza 60% i temperaturze 293 K (20°C). Wilgoć ta, inaczej jest nazywana wilgocią węgla powietrznosuchego.

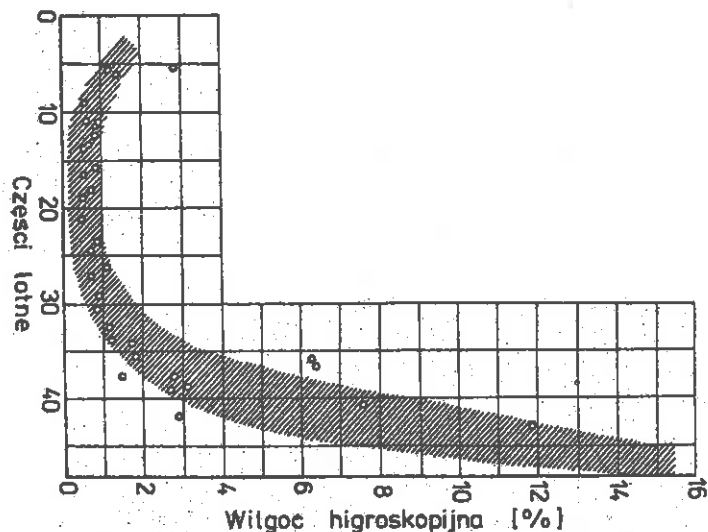
Zależność zawartości wilgoci higroskopijnej od stopnia uwęglenia pokazano na rysunku 6.1.

Wilgoć zewnętrzną dzieli się na: powierzchniową i grawitacyjną [16]. Wilgość powierzchniową utrzymuje się na powierzchni cząstek węgla. Natomiast wilgość grawitacyjną ścieka z cząstek węgla pod działaniem siły ciężkości.

Klasyfikacja wilgoci według energii wiązania z węglem jest następująca:

- chemiczna,
- fizykochemiczna,
- fizyko mechaniczna.

Wilgoć chemiczna jest wynikiem pewnych komponentów wchodzących w skład mineralnej części węgla. Wilgoć ta utrzymywana jest w węglu za pomocą sił jonowych i molekularnych. Ilość jej w węglu nie zależy od całkowitej wilgoci. Może być zmieniona tylko w wyniku reakcji chemicznych lub prażenia w wysokich temperaturach 973 ÷ 1073 K (700 ÷ 800°C).



Rys. 6.1. Zależność zawartości wilgoci higroskopijnej od stopnia uwęglenia

Wilgoc fizykochemiczna dzieli się na wilgoc sorpcyjną i strukturalną. Adsorpcja wilgoci na powierzchni węgla jest wynikiem przyciągnięcia molekuł pary przez siły molekuł, które znajdują się na powierzchni węgla. Inną postacią wilgoci utrzymywanej zjawiskami fizykochemicznymi jest wilgoc osmotyczna, która utrzymuje się w wewnętrznych porach substancji węglowej. Przenikanie wilgoci następuje na skutek ciśnienia osmotycznego.

Wilgoc fizykochemiczna dzieli się na: wilgoc kapilarną i powierzchniową. Powstają one w wyniku procesów kapilarnych i ukształtowań strukturalnych.

Zawartość wilgoci kopalnianej (pokładowej) oraz zawartość wilgoci higroskopijnej jest w pewnym stopniu cechą charakterystyczną typów węgla.

Zawartość wilgoci przemijającej dla polskich węgla mieści się w szerokim zakresie, począwszy od 1% dla węgla silnie uwęglonych do 15 - 18% dla węgla słabo uwęglonych.

Natomiast wilgoc higroskopijna wynosi:

- dla węgla płonionych typu 31 do 7%.
- dla węgla koksowych i chuczwa (typy 37, 38), co najmniej 1%.
- dla antracytów (typy 41, 42).

Na rysunku 6.1 pokazano zależność wilgoci higroskopijnej od stopnia uwęglenia.

Wilgoc całkowita w wybranych typach węgla wynosi [16]:

- typ 31.1. - 18 ÷ 23%.
- typ 31.2. - 8 ÷ 16%.
- typ 32.1. - 5 ÷ 6%.
- typ 32.2. - < 5%.
- typy 33 - 41 - < 6%.

W przypadku sortymentów, podane powyżej zawartości wilgoci należy zwiększyć:

- dla orzechów (OI, OII, O) o 2%.
- dla groszku (GkI, GkII, Gk) o 4%.
- dla gryzku i miaku (Ga, M) o 6%.

#### 6.1. RODZAJE WILGOCI W WĘGLU KAMIENNYM I METODY ICH OZNACZANIA

Polska Norma PN-80/G-04511 wprowadza następujące określenie związane z wilgocią.

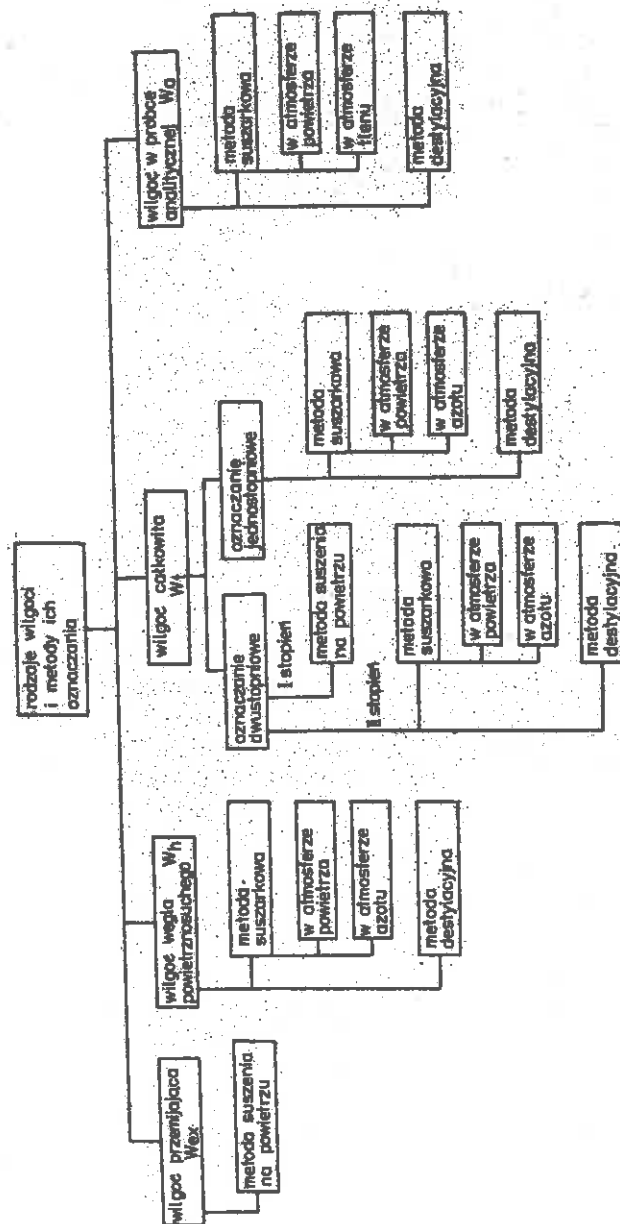
Wilgoc przemijająca ( $W_{ex}$ ) jest to część wody zawartej w węglu, która jest tracona w trakcie suszenia na wolnym powietrzu do osiągnięcia stanu równowagi z wilgocią atmosferyczną.

Wilgoc węgla powietrznego ( $W_h$ ) jest to część wilgoci całkowitej, która pozostaje w węglu po wysuszeniu go na powietrzu i osiągnięciu przez niego stanu równowagi z wilgocią atmosferyczną.

Wilgoc całkowita ( $W_c$ ) jest to łączna zawartość wilgoci przemijającej i wilgoci w węglu powietrznosuchym.

Wilgoc w próbce analitycznej ( $W^a$ ) jest to wilgoc, którą traci próbka analityczna podczas suszenia w temperaturze 378 do 383 K (105 do 110°C) lub przez destylację.

Rodzaje wilgoci w węglu kamiennym oraz metody ich oznaczenia pokazano na rys. 6.2. Należy zaznaczyć, że metody związane z oznaczeniem wilgoci w atmosferze powietrza dotyczą tylko węgla kamiennego, który nie utlenia się w temperaturze do 383 K (110°C).



Rys. 6.2. Rodzaje wilgoci w węglu kamiennym i metody ich oznaczenia

## 6.2. OZNACZANIE ZAWARTOŚCI WILGOCI PRZEMIJAJĄCEJ

Metoda ta przeznaczona jest do oznaczenia wilgoci przemijającej w węglu kamiennym i polega na suszeniu próbki węgla w powietrzu w temperaturze pokojowej, bez uprzedniego poduszania lub z poduszaniem w podwyższonej temperaturze, i na oznaczeniu wagowym ubytku masy próbki podczas suszenia.

### 6.2.1. Przyrządy

- Suszarkę z ogrzewaniem elektrycznym bądź gazowym, w której jest możliwa wymiana powietrza lub ogrzanego azotu oraz utrzymanie temperatury  $313 \pm 323 \text{ K}$  ( $40 \pm 50^\circ\text{C}$ ) z dokładnością  $\pm 5\text{K}$ . Suszarka powinna być zaopatrzona w termometr wykalowany co  $1^\circ\text{C}$  w zakresie pomiarowym  $393 \text{ K}$  ( $120^\circ\text{C}$ ).

- Taca nierdzewna o takiej powierzchni dna, żeby na  $1 \text{ cm}^2$  przypadło nie więcej niż  $1 \text{ g}$  węgla.

### 6.2.2. Wykonanie oznaczenia

Do oznaczenia zawartości wilgoci przemijającej należy przygotować próbkę analityczną. W przypadku mokrych ścianek naczyń, w których dostarzono próbkę, należy zważyć mokre naczynie z próbką, następnie zważyć same mokre naczynie, a po wysuszeniu naczyń ponownie je zważyć. Tak przygotowaną próbkę rozkłada się równomiernie warstwą na tacy, którą uprzednio należy zważyć. Próbkę węgla z tacą należy zważyć i pozostawić do suszenia w temperaturze pokojowej lub umieścić w suszarce, która jest ogrzana do temperatury  $313 \text{ K}$  ( $40^\circ\text{C}$ ). Materiał w suszarce należy trzymać nie dłużej niż 8 godzin. Po tym czasie należy wyciągnąć z suszarki tacę z węglem i doprowadzić próbkę węgla do stanu równowagi z wilgocią atmosferyczną w temperaturze pokojowej.

Można przyspieszyć oznaczenie poprzez poduszanie w temperaturze  $353 \text{ K}$  ( $80^\circ\text{C}$ ) przy użyciu suszarki, która ma urządzenie służące do wymiany ogrzanego azotu. W trakcie suszenia węgla na tacy należy nieechać. Suszenie należy zakończyć w ciągu 2 godzin, jeżeli znana masa jest  $< 0,1\%$  początkowej masy węgla kamiennego lub brykietów z węgla kamiennego. Wagi należy wykonywać z dokładnością do  $0,05\%$  początkowej masy węgla.

### 6.2.3. Obliczanie wyniku oznaczenia

Zawartość wilgoci przemijającej w węglu kamiennym w stanie roboczym  $W_{ex}^r$  w procentach, można obliczyć za pomocą wzoru:

$$W_{ex}^r = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_3} \cdot 100, \% \quad (6.1)$$

gdzie:  $m_1$  - masa tacy z próbką węgla przed suszeniem, g,

$m_2$  - masa tacy z próbką węgla po suszeniu, g,

$m_3$  - masa tacy, g.

W przypadku naczyń o ściankach mokrych, w którym przyniesiono próbkę, zawartość wilgoci przemijającej  $W_{ex_1}^r$  obliczamy według następującego wzoru:

$$W_{ex_1}^r = W_1 + W_{ex}^r \cdot \frac{100 - W_1}{100}, \% \quad (6.2)$$

gdzie:  $W_{ex}^r$  - jak we wzorze (6.1),

$W_1$  - zawartość wilgoci w naczyniu obliczona za pomocą wzoru, %:

$$W_1 = \frac{100 (m_4 - m_5)}{m_6 - m_5}, \% \quad (6.3)$$

gdzie:  $m_4$  - masa mokrego naczynia, g,

$m_5$  - masa suchego naczynia, g,

$m_6$  - masa mokrego naczynia z próbką węgla, g.

Za wynik końcowy oznaczenia wilgoci należy przyjąć wynik otrzymany z jednej próbki i obliczony za pomocą wzoru (6.1) lub (6.2) i zaokrąglony do 0.1.

## 6.3. OZNACZANIE ZAWARTOŚCI WILGOCI W WĘGLU POWIETRZNOsuchYM

Wilgoć węgla powietrznosuchego obliczamy za pomocą metody suszarkowej, w której suszenie można przeprowadzić w atmosferze powietrza lub w atmosferze azotu oraz za pomocą metody destylacyjnej.

### 6.3.1. Oznaczenie wilgoci w węglu powietrznosuchym metodą suszarkową

Metoda ta polega na suszeniu odważki węgla powietrznosuchego w atmosferze powietrza lub azotu w temperaturze do  $378 \pm 383$  K ( $105 \pm 110^\circ\text{C}$ ) i na oznaczeniu wagowym ubytku masy węgla.

### 6.3.1.1. Przyrządy i materiały

- Suszarka elektryczna wyposażona w urządzenie zapewniające wymianę powietrza lub azotu oraz umożliwiające utrzymanie temperatury  $378 \pm 383$  K ( $105 \pm 110^\circ\text{C}$ ). Suszarka powinna posiadać termometr wyskalowany co  $1^\circ\text{C}$  do  $120^\circ\text{C}$ .

- Naczynka pomiarowe o takiej powierzchni dna, szczyby na  $1 \text{ cm}^2$  przypadało nie więcej niż 0,3 g węgla. Naczynka powinny być szklane, z odpowiednio doszlifowanymi pokrywkami, lub aluminiowe, z szczelnie dopasowanymi pokrywkami.

- Azot - w przypadku suszenia w atmosferze azotu.

### 6.3.1.2. Wykonanie oznaczenia

Po przygotowaniu próbki analitycznej węgla i dokładnym wymieszaniu pobiera się około 10 g węgla do naczynka. Naczynko wraz z pokrywką musi być wysuszone w suszarce w temperaturze  $378 \pm 383$  K ( $105 \pm 110^\circ\text{C}$ ). Na dno naczynka należy dać równą warstewkę węgla, następnie naczynko przykryć pokrywką, zważyć i umieścić w suszarce, która musi być ogrzana do temperatury  $378 \pm 383$  K ( $105 \pm 110^\circ\text{C}$ ). W trakcie suszenia pokrywka naczynka może być uchylona lub położona obok.

Czas suszenia winien wynosić 60 minut dla węgla kamiennego oraz 120 min - dla antracytu. Po upływie tego czasu naczynko należy przykryć pokrywką, wyjąć z suszarki i ochłodzić przez  $2 \pm 3$  min na powietrzu. Następnie umieścić w eksykatorze i po ochłodzeniu do temperatury pokojowej zważyć. Po zważeniu należy wykonać suszenie kontrolne przez 30 min. Jeżeli różnica między dwoma ostatnimi ważeniami będzie większa niż 0,01 g, to suszenie kontrolne należy powtórzyć. Wazenia wykonuje się do 0,002 g.

### 6.3.1.3. Obliczanie wyniku oznaczenia

Zawartość wilgoci w węglu powietrznosuchym ( $W_h$ ) dla metody suszarkowej oblicza się za pomocą wzoru:

$$W_h = \frac{m_7 - m_8}{m_7 - m_9} \cdot 100 \quad (6.4)$$

gdzie:  $m_7$  - masa naczynka z odważką węgla przed suszeniem, g,

$m_8$  - masa naczynka z odważką węgla po suszeniu, g,

$m_9$  - masa naczynka, g.

Największa dopuszczalna różnica między wynikami równoległych oznaczeń, wykonanych w tym samym laboratorium z tej samej próbki laboratoryjnej o zawartości wilgoci do 10%, powinna wynosić 0,3% bezwzględnego; natomiast o zawartości powyżej 10% - 3% wyniku większego. Wynik końcowy jest średnią arytmetyczną wyników dwóch równoległych oznaczeń, wykona-

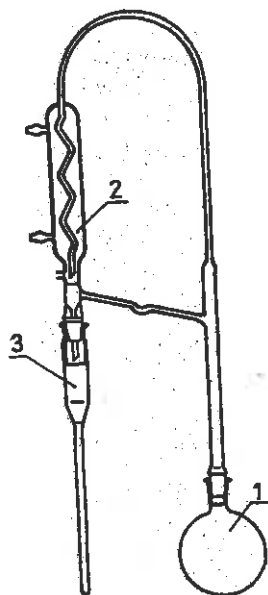
nych zgodnie z dopuszczalną różnicą, i zaokrąglony do 0,1.

### 6.3.2. Oznaczenie zawartości wilgoci w węglu powietrznosuchym metodą destylacyjną

Metoda ta polega na oddestylowaniu z toluenu wody, która zawarta jest w odwadze węgla, pomiarze objętości oddestylowanej wody po skropleniu par i obliczeniu zawartości wilgoci na podstawie masy odważki oraz objętości oddestylowanej wody.

#### 6.3.2.1. Odczynniki i przyrządy

- Toluen.
- Aparat destylacyjny, którego schemat przedstawia rys. 6.3. Odbieralnik aparatu powinien posiadać działkę elementarną  $0,1 \text{ cm}^3$  na całej swojej długości.



Rys. 6.3. Schemat aparatu destylacyjnego: 1 - kolba o pojemności  $500 \text{ cm}^3$ , 2 - chłodnica, 3 - odbieralnik pomiarowy o pojemności  $16 \text{ cm}^3$

#### 6.3.2.2. Wykonanie oznaczenia

Przed przystąpieniem do oznaczania należy odpowiednio przygotować przyrządy aparatu destylacyjnego poprzez wymycie ich środkiem odtłuszczającym (np. mieszaniną chromową), dokładnym przemyciu wodą zwykłą i destylowaną oraz wysuszeniu.

Dla każdego aparatu destylacyjnego wyznacza się poprawkę. Czyni się to poprzez próby kontrolne, wlewając do kolby:  $2,5$ ;  $7,5$  i  $15 \text{ cm}^3$  wody destylowanej i oddestylowując ją z toluenu. Otrzymane wyniki nanosi się na wykres, poprzez wyskalowanie jednej osi w objętościach wlanej wody, a na drugiej osi w objętościach otrzymanej wody.

Z pobranej próbki węgla przygotowuje się  $25 \div 50 \text{ g}$  odważkę, która jest zważona z dokładnością do  $0,01 \text{ g}$ . Tak przygotowaną odważkę wypuści się do kolby, zalewając  $200 \text{ cm}^3$  toluenu, tak aby ziarenka, które znajdują się na ściankach kolby, zostały epłukane. W celu nie przegrzania się cieczy, do kolby należy wrzucić kilka kawałków niepolewanej porcelany. Następnie zestawia się aparat destylacyjny, uszczelniając jego szlify klejem silikonowym, włącza dopływ wody do chłodnicy. Kolbę ogrzewa się na płytce elektrycznej grzejnej w ten sposób, aby uzyskać szybkość skraplania destylatu wynoszącą  $2 \div 4$  kropel w ciągu 1 sekundy. Jeżeli krople przestaną ściekać, to destykację należy jeszcze prowadzić przez okres 10 minut.

Po ochłodzeniu destylatu w odbieralniku do temperatury pokojowej, aparat destylacyjny należy rozmontować, odczytać objętość otrzymanej wody z dokładnością do  $0,05 \text{ cm}^3$ .

W przypadku otrzymania destylatu w odbieralniku, którego granica warstw jest niewyraźna, odbieralnik należy umieścić na łaźni wodnej o temperaturze  $333 \text{ K}$  ( $60^\circ\text{C}$ ) na okres  $20 \div 30$  minut. Po ponownym ochłodzeniu odbieralnika należy odczytać objętość wody. Otrzymaną objętość wody należy skorygować na podstawie wykresu wzorcowego.

#### 6.3.2.3. Obliczenie wyników oznaczenia

Zawartość wilgoci w węglu powietrznosuchym ( $W_h$ ), oznaczoną za pomocą metody destylacyjnej, oblicza się za pomocą wzoru:

$$W_h = \frac{V_1 \cdot 100}{m_{10}}, \% \quad (6.5)$$

gdzie:  $V_1$  - skorygowana objętość wody, która jest odczytana z wykresu,  $\text{cm}^3$ ,

$m_{10}$  - odważka węgla użyta do oznaczenia, g.

Największa dopuszczalna różnica między wynikami równoległych oznaczeń, wykonanych w tym samym laboratorium z tej samej próbki laboratoryjnej dla węgla kamiennego, dla zawartości wilgoci do 10%, powinna wynosić 0,3% bezwzględnego; dla zawartości wilgoci powyżej 10% - 3,0% wyniku większego. Wynik końcowy jest średnią arytmetyczną dwóch równoległych oznaczeń spełniających dopuszczalne różnice między tymi wynikami.

#### 6.4. OZNACZANIE ZAWARTOŚCI WILGOCI CAŁKOWITEJ

Oznaczenie zawartości wilgoci całkowitej można przeprowadzić następującymi metodami:

- dwustopniowe oznaczenie,
- jednostopniowe oznaczenie metodą suszarkową,
- jednostopniowe oznaczenie metodą destylacyjną.

##### 6.4.1. Oznaczenie dwustopniowe zawartości wilgoci całkowitej w węglu

Najpierw oznacza się zawartość wilgoci przemijającej zgodnie z punktem 6.2, a następnie zawartość wilgoci w otrzymanym węglu powietrzno-suchym, zgodnie z punktem 6.3.

Zawartość wilgoci całkowitej w węglu w stanie roboczym ( $W_c^r$ ) oblicza się za pomocą wzoru:

$$W_c^r = \frac{W_{ex} - W_h}{100 - W_h} \cdot 100, \% \quad (6.6)$$

gdzie:  $W_{ex}^r$  - końcowy wynik oznaczenia zawartości wilgoci przemijającej w węglu w stanie roboczym - wg wzoru (6.1), %.

$W_h$  - końcowy wynik oznaczenia zawartości wilgoci w węglu powietrzno-suchym - wg wzoru (6.4) lub wzoru (6.5), %.

Wynik końcowy oznaczenia obliczony w procentach według wzoru (6.6) zaokrągla się do 0,1.

##### 6.4.2. Oznaczenie jednostopniowe zawartości wilgoci całkowitej w węglu metodą suszarkową

Metoda ta polega na oznaczaniu wilgoci całkowitej w próbce węgla metodą suszarkową bez uprzedniego oznaczenia wilgoci przemijającej.

###### 6.4.2.1. Przyrządy i materiały

- Suszarka elektryczna spełniająca wymagania, takie jak w punkcie 6.3.1.1.
- Naczynka wagowe, takie jak w punkcie 6.3.1.1.

- Tace, takie jak w punkcie 6.2.1.
- Azot, tylko w przypadku suszenia w atmosferze azotu.

###### 6.4.2.2. Wykonanie oznaczenia

W zależności od tego, do jakich oznaczeń ma służyć próbka, przygotowuje się odważki węgla o różnej masie. Do oznaczania zawartości wilgoci całkowitej metodą suszarkową, w próbce węgla kamiennego, po dokładnym wymieszaniu, pobiera się odważkę o masie 500 g. Odważkę, po rozsypaniu równą warstwę na tacy, umieszcza się w suszarce i suszy w temperaturze  $378 \pm 383 \text{ K}$  ( $105 \pm 110^\circ\text{C}$ ) około 60 minut. Następnie, po wyciągnięciu z suszarki tacy z węglem i ochłodzeniu do temperatury pokojowej w ekykatorze, waży się.

Ponadto należy przeprowadzić przez 30 minut suszenie kontrolne. Jeżeli różnica pomiędzy dwoma ostatnimi wynikami będzie mniejsza od 1 g, to następnego badania kontrolnego nie należy już wykonywać. Waga należy wykonywać z dokładnością do 0,5 g.

###### 6.4.2.3. Obliczanie wyniku oznaczenia

Zawartość wilgoci całkowitej w węglu w stanie roboczym ( $W_c^r$ ), oznaczoną metodą suszarkową, oblicza się za pomocą wzoru:

$$W_c^r = \frac{m_{11} - m_{12}}{m_{11} - m_{13}} \cdot 100, \% \quad (6.7)$$

gdzie:  $m_{11}$  - masa naczynka (tacy) z odważką przed suszeniem, g,

$m_{12}$  - masa naczynka (tacy) z odważką po suszeniu, g,

$m_{13}$  - masa naczynka (tacy), g.

Największa dopuszczalna różnica między wynikami równoległych oznaczeń, wykonanych w tym samym laboratorium z tej samej próbki węgla o zawartości wilgoci do 10%, powinna wynosić 0,3% bezwzględnego; dla zawartości wilgoci powyżej 10% - 3% wyniku wyższego, lecz nie więcej niż 0,6% bezwzględnego.

Największa dopuszczalna różnica między wynikami końcowymi oznaczeń, wykonanych w różnych laboratoriach z tej samej próbki węgla o zawartości wilgoci do 10%, powinna wynosić 0,5% bezwzględnego; dla zawartości wilgoci powyżej 10% - 5% wyniku wyższego, lecz nie więcej niż 0,8% bezwzględnego.

Wynik końcowy oznaczenia jest średnią arytmetyczną wyników dwóch równoległych oznaczeń, zgodnych z dopuszczalnymi różnicami i zaokrąglony do 0,1.

### 6.4.3. Oznaczanie jednostopniowe zawartości wilgoci całkowitej metodą destylacyjną

Metoda ta polega na oznaczaniu wilgoci całkowitej w próbce węgla za pomocą destylacji bez uprzedniego oznaczenia zawartości wilgoci przebiegającej.

W metodzie tej wykorzystuje się aparat destylacyjny (tak jak w 6.3.2.1) oraz odczynnik - toluen. Po pobraniu próbki oraz przygotowaniu aparatu (tak jak w 6.3.2.2) i wyznaczeniu poprawki dla aparatu destylacyjnego (tak jak w 6.3.2.2) oznacza się zawartość wilgoci całkowitej (tak jak w 6.3.2.2). Zawartość wilgoci całkowitej w węglu kamiennym w stanie roboczym ( $W_r$ ) oznaczoną metodą destylacyjną oblicza się wg wzoru (6.5), przy założeniu, że masa 1 cm<sup>3</sup> wody w temperaturze pokojowej wynosi 1 g.

Największa dopuszczalna różnica między wynikami równoległych oznaczeń, wykonanych w tym samym laboratorium z tej samej próbki laboratoryjnej o zawartości wilgoci do 10%, powinna wynosić 0,3% bezwzględnego; o zawartości wilgoci powyżej 10% - 3,0% wyniku większego.

Największa dopuszczalna różnica między wynikami końcowymi oznaczeń, wykonanych w różnych laboratoriach z tej samej próbki laboratoryjnej o zawartości wilgoci do 10%, powinna wynosić 0,5% bezwzględnego; o zawartości wilgoci powyżej 10% - 5,0% wyniku większego.

Wynik końcowy jest średnią arytmetyczną dwóch równoległych oznaczeń spełniających warunek dopuszczalnej różnicy (opisany powyżej) zaokrągloną do 0,1.

## 6.5. OZNACZANIE ZAWARTOŚCI WILGOCI W PRÓBCE ANALITYCZNEJ WĘGLA

Zasada oznaczania polega na oznaczaniu zawartości wilgoci w próbce analitycznej węgla metodą suszarkową lub destylacyjną.

### 6.5.1. Przyrządy, materiały i odczynniki

- Suszarka elektryczna (patrz 6.2.1).
- Naczynka wagowe o średnicy około 50 mm (na 1 cm<sup>3</sup> powierzchni dna ma przypadać nie więcej niż 0,15 g węgla). Naczynka mogą być zarówno szklane, jak i aluminiowe.
- Azot (metoda suszarkowa w atmosferze azotu).
- Aparat destylacyjny (patrz 6.3.2.1) tylko dla metody destylacyjnej.
- Toluen - dla metody destylacyjnej.

## 6.5.2. Wykonanie oznaczenia

### 1. Metoda suszarkowa

Po pobraniu próbki analitycznej i dokładnym wymieszaniu, z różnych miejsc naczynia pobiera się około 1 g węgla do naczynka wagowego, które jest uprzednio wysuszone w suszarce w temperaturze 378 ± 383 K (105 - 110°C). Naczynko z odważką węgla kamiennego bądź antracytu suszy się około 30 minut. Należy także wykonać suszenie kontrolne, które powinno trwać około 30 minut. Jeżeli różnica pomiędzy dwoma ostatnimi ważeniami będzie większa od 0,001 g, to suszenie kontrolne należy powtórzyć. Do obliczenia wyniku należy przyjąć najniższą masę. Ważenie wykonuje się z dokładnością do 0,0002 g.

### 2. Metoda destylacyjna

Oznaczanie zawartości wilgoci w próbce analitycznej metodą destylacyjną wykonuje się tak samo jak w punkcie 6.3.2.

### 6.5.3. Obliczanie wyniku oznaczenia

Zawartość wilgoci w próbce analitycznej węgla ( $W^a$ ) oblicza się za pomocą wzoru (6.4), dla metody suszarkowej, bądź wzoru (6.5) dla metody destylacyjnej.

Największa dopuszczalna różnica między wynikami równoległych oznaczeń, wykonanych w tym samym laboratorium, z tej samej próbki analitycznej, dla metody suszarkowej o zawartości wilgoci do 10%, powinna wynosić 0,2% bezwzględnego, a dla metody destylacyjnej - 0,3% bezwzględnego; natomiast o zawartości wilgoci powyżej 10% - 2,0% wyniku większego dla metody suszarkowej oraz 3,0% wyniku większego dla metody destylacyjnej.

Wynik końcowy jest średnią arytmetyczną wyników dwóch równoległych oznaczeń, spełniających warunki dopuszczalnej różnicy, zaokrągloną do 0,1.

## 6.6. CIĄGŁY POMIAR ZAWARTOŚCI WILGOCI MIKROFALOWYM MIERNIKIEM WILGOCI WĘGLA

Promieniowanie mikrofalowe jest promieniowaniem elektromagnetycznym, którego długość fali mieści się w zakresie 0,3 ÷ 20 cm. Jest ono generowane w postaci monochromatycznej fali przez specjalne lampy [12].

Właścią mikrofal jest to, że można je przesyłać w falowodach, które eliminują wpływy zewnętrzne. Technika mikrofalowa znalazła szerokie zastosowanie do pomiarów wilgotności różnych materiałów. Pomiar



wilgoci polega na prześwietleniu badanej próbki wiązką promieniowania mikrofalowego. Wiązka tego promieniowania jest absorbowana przez wodę znajdującą się w próbce. Zaletami tej metody są: duża czułość pomiaru (do 0,1%), brak kontaktu z badanym materiałem, nieniszczący charakter pomiaru oraz natychmiastowe otrzymanie wyniku.

Pomiar zawartości wilgoci mikrofalowym miernikiem wilgotności węgla wykonuje się zgodnie z PN-81/G-04542. Węgiel kamienny ze względu na różne warunki geologiczne występujące w złożach i zróżnicowanie w budowie petrograficznej jest trudnym materiałem badawczym.

Przed dokonaniem pomiaru należy dokonać wzorcowania miernika. W związku z tym dokonuje się pomiaru 30 próbek ciągłych o zawartości wilgoci z całego zakresu zawilgocenia. Otrzymane wyniki ( $U_1$ ) zestawia się w tabeli. Z każdej próbki ciągłej pobiera się próbkę ogólną węgla, z której przygotowuje się próbkę analityczną. W próbkach analitycznych oznacza się zawartość wilgoci całkowitej (patrz 6.4.1). Otrzymane wyniki  $W_{t1}^r$  zestawia się w tabeli.

Chcąc wyznaczyć krzywą wzorcowania miernika należy obliczyć:

- średnią arytmetyczną wyników zawartości wilgoci całkowitej otrzymanych metodą klasyczną,
- średnią arytmetyczną wskazań miernika falowego.

Średnią arytmetyczną wyników zawartości wilgoci całkowitej  $W_t^r$  otrzymanych metodą klasyczną oblicza się za pomocą wzoru:

$$\bar{W}_t^r = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n W_{t1}^r, \% \quad (6.8)$$

gdzie:  $n$  - liczba próbek,

$W_{t1}^r$  - zawartość wilgoci całkowitej w  $i$ -tej próbce węgla, oznaczona metodą klasyczną, %.

Natomiast średnią arytmetyczną wskazań wilgotnościomierza mikrofalowego oblicza się wg wzoru:

$$\bar{U} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n U_1 \quad (6.9)$$

gdzie:  $n$  - liczba próbek,

$U_1$  - wskazania miernika dla  $i$ -tej próbki, V.

Korzystając z metody najmniejszych kwadratów (można stosować także inne metody statystyki matemat.) wyznacza się krzywą wzorcowania zależności zawartości wilgoci całkowitej (w stanie roboczym) od wskazań miernika, według wzoru:

$$W(U) = a_0 + a_1 U \quad (6.10)$$

gdzie:

$$a_1 = \frac{\sum_{i=1}^n (W_{t1}^r - \bar{W}_t^r) (U_1 - \bar{U})}{\sum_{i=1}^n (U_1 - \bar{U})^2} \quad (6.11)$$

$$a_0 = \bar{W}_t^r - a_1 \bar{U} \quad (6.12)$$

Oznaczenia jak we wzorach (6.8) i (6.9).

Mając wyliczone zawartości wilgoci z krzywej wzorcowania można przeprowadzić regulację z dokładnością do 0,1. Polega ona na tym, że odpowiadającym napięciom kontrolnym (podanym w instrukcji obsługi) ustala się wyliczone z krzywej wzorcowania zawartości wilgoci.

Po dokonaniu pomiarów należy obliczyć następujące rodzaje błędów:

- odchylenia średnie kwadratowe pojedynczego pomiaru od krzywej wzorcowania,

- błąd średni ciągłego pomiaru,

- błąd średni serii pomiarów.

Odchylenie średnie kwadratowe pojedynczego pomiaru od krzywej wzorcowania ( $s$ ) oblicza się za pomocą wzoru:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (W_{t1}^r)^2 - a_0 \sum_{i=1}^n (W_{t1}^r) - a_1 \sum_{i=1}^n W_{t1}^r \cdot U_1}{n - 2}}, \% \quad (6.13)$$

Objaśnienia jak we wzorach (6.8) i (6.9).

Błąd średni ciągłego pomiaru ( $s_M$ ) oblicza się za pomocą wzoru:

$$s_M = \sqrt{s^2 - \Delta_0^2}, \% \quad (6.14)$$

gdzie:  $s$  - odchylenia średnie kwadratowe, obliczone za pomocą wzoru (6.13),

$\Delta_0$  - dokładność pobrania i przygotowania próbki węgla do oznaczenia zawartości wilgoci całkowitej metodą klasyczną (PN-80/G-04502, podrozdz. 6.4).

Błąd średni serii pomiarów  $s_k$  oblicza się za pomocą wzoru:

$$s_k = \frac{s_M}{k} \quad (6.15)$$

gdzie:  $s_M$  - błąd średni ciągłego pomiaru, %.

$k$  - liczba próbek ciągłych w serii pomiarów.

Po przeprowadzeniu wzorcowania miernika dla danego węgla, można przystąpić do pomiaru zawartości wilgoci całkowitej dla próbki ciągłej.

Jako wynik pomiaru podaje się wskazanie miernika oraz błąd średni obliczony wg wzoru (6.14). Natomiast w przypadku partii węgla należy podać średnią arytmetyczną zawartość wilgoci w próbkach ciągłych i błąd średni serii pomiarów, który wylicza się ze wzoru (6.15), oraz zawartość wilgoci w poszczególnych próbkach.

Co najmniej raz na dobę należy przeprowadzić kontrolę poprawności mierzenia. W tym celu należy z próbki ciągłej pobrać ogólną próbkę kontrolną. Z tej próby przygotowuje się próbkę analityczną do oznaczania zawartości wilgoci całkowitej (patrz podrozdz. 6.4.1). Różnicę pomiędzy wynikami oblicza się wg wzoru:

$$\Delta = w_{tp}^r - w_p, \% \quad (6.16)$$

gdzie:  $w_{tp}^r$  - zawartość wilgoci całkowitej w próbce kontrolnej (stan roboczy) oznaczona metodą klasyczną, %.

$w_p$  - zawartość wilgoci całkowitej w próbce ciągłej, z której pobrano próbkę ogólną, %.

Jeżeli  $|\Delta| < 2s_M$ , to uzyskane wyniki należy powtórzyć. Natomiast gdy  $|\Delta| > 2s_M$ , to należy z 4 próbek ciągłych pomierzonych miernikiem pobrać dodatkowo 4 próbki ogólne (d) i oznaczyć w nich zawartość wilgoci całkowitej ( $w_{dj}^r$ ) metodą klasyczną. Następnie oblicza się średnią arytmetyczną bezwzględnych różnic między otrzymanymi wynikami, według wzoru:

$$\Delta_j = \sum_{j=1}^4 \left( \frac{w_{tdj}^r - w_{dj}}{4} \right), \% \quad (6.17)$$

gdzie:  $w_{tdj}^r$  - zawartość wilgoci całkowitej w j-tej próbce dodatkowej, oznaczona metodą klasyczną, %.

$w_{dj}$  - zawartość wilgoci całkowitej w j-tej próbce dodatkowej, wskazana przez miernik, %.

Wylicza się także średnią arytmetyczną bezwzględnych różnic  $\Delta_k$  między wynikami dla kolejnych 4 próbek kontrolnych, które zostały pobrane w dniach poprzednich, za pomocą wzoru:

$$\Delta_k = \sum_{k=1}^4 \left( \frac{w_{tpk}^r - w_{pk}}{4} \right), \% \quad (6.18)$$

gdzie:  $w_{tpk}^r$  - zawartość wilgoci w k-tej próbce kontrolnej oznaczona metodą klasyczną, %.

$w_{pk}$  - zawartość wilgoci całkowitej w k-tej próbce kontrolnej wskazana przez miernik, %.

Następnie porównuje się ze sobą średnie  $\Delta$  w grupie próbek obliczone za pomocą wzorów (6.17) i (6.18). W grupie, których średnia jest większa, należy policzyć liczbę próbek  $a$ , których bezwzględna wartość między wynikami  $\Delta$  jest większa od największej bezwzględnej wartości różnicy występującej w drugiej grupie. Natomiast w grupie, których średnia jest mniejsza, należy policzyć liczbę próbek  $b$ , których bezwzględna wartość różnicy między wynikami  $\Delta$  jest mniejsza od najmniejszej bezwzględnej wartości różnicy występującej w pierwszej grupie.

Jeżeli  $a + b < 7$ , wyniki uzyskane miernikiem mikrofalowym można uznać za dobre, w przypadku gdy  $a + b > 7$ , to należy przeprowadzić ponownie wzorcowanie wilgotnościomierza.

## 7. OZNACZANIE CIEPŁA SPALANIA I WARTOŚCI OPAŁOWEJ

Ilość energii cieplnej, jaką można uzyskać z węgla, jest obok stopnia uwęglenia najważniejszym parametrem określającym wartość użytkową węgla. Miarą tej wielkości jest ciepło spalania oraz wartość opałowa. Ciepło spalania paliwa stałego jest to ilość ciepła wydzielająca się przy całkowitym spalaniu jednostki paliwa stałego w bombie kalorymetrycznej, w atmosferze tlenu, w odniesieniu do temperatury 298 K (25°C) (PN-81/G-04813). Oznaczanie ciepła spalania w bombie kalorymetrycznej jest metodą szybką i bardzo dokładną. Znaczną ilość paliwa spala się w tlenie, pod zwiększonym ciśnieniem, a zawarta w węglu siarka spala się do trójtlenku i w połączeniu z wodą tworzy kwas siarkowy. Podobnie z azotu tworzy się kwas azotowy. Ciepło tworzenia się kwasów jest jednym, choć mało znaczącym, ze składników końcowego efektu cieplnego spalania węgla. Powstająca w czasie spalania woda pozostaje, przy spalaniu w kalorymetrze, w stanie ciekłym, natomiast w palenisku odparowuje. Stąd bierze się różnica między efektami cieplnymi spalania w kalorymetrze (ciepło spalania) i palenisku (wartość opałowa). Wartość opałowa paliwa stałego różni się od ciepła spalania, ponieważ o ciepło parowania wody wydzielonego podczas spalania z paliwa i powstałego z wodoru zawartego w paliwie (PN-81/04813).

Ciepło spalania węgla energetycznych w polskich złóż wynosi od 30 MJ/kg (7300 kcal/kg) do 34 MJ/kg (8100 kcal/kg). Najniższe mają węgle z rejonu krakowskiego, najwyższe z rejonu katowicko-chorzówskiego. Węgla gazowo-koksowe mają ciepło spalania od 33 MJ/kg (8000 kcal/kg) dla typu 37-38 do 36 MJ/kg (8700 kcal/kg) dla typu 35-36.

Dla węgla energetycznych wartość opałowa waha się od mniej więcej 15 MJ/kg (3700 kcal/kg) dla węgla o zawartości popiołu 20% z rejonu krakowskiego do 27 MJ/kg (6550 kcal/kg) dla węgla o 10% popiołu (rejon katowicko-chorzowski). Węgla gazowo-koksowe mają wartości opałowe z przedziału od 24 MJ/kg (5800 kcal/kg) - typ 33, do 30 MJ/kg (7800 kcal/kg) dla typu 35-36.

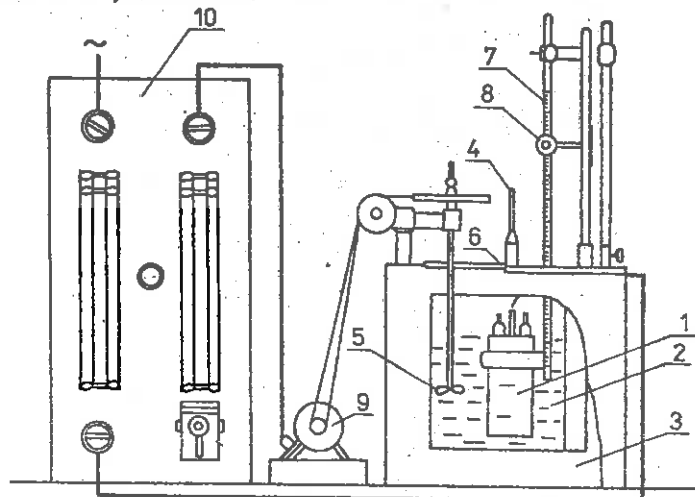
## 7.1. OZNACZANIE CIEPŁA SPALANIA

Ciepło spalania oznacza się według normy PN-81/04513. Pomiar polega na spalaniu odważki węgla w atmosferze tlenu, pod ciśnieniem, w bombie kalorymetrycznej, i pomiarze przyrostu temperatury wody w naczyniu kalorymetrycznym. Ponadto wyznacza się poprawki na ciepło wydzielające się przy spalaniu dodatkowych elementów użytych do zapłonu i mocowania próbki oraz ciepło tworzenia się i rozpuszczenia w wodzie kwasu siarkowego i azotowego.

### 7.1.1. Aparatura, przyrządy i materiały

- Zestaw kalorymetryczny (izotermiczny, statyczny lub adiabatyyczny) z bombą kalorymetryczną ze stali kwasoodpornej o pojemności 250 - 350 cm<sup>3</sup> i masie nie przekraczającej 3,25 kg (rys. 7.1).

- Urządzenie zapalające.
- Zegar wyposażony w sygnalizację świetlną lub dźwiękową albo sekundomierz.
- Butla z tlenem.
- Urządzenie do napełniania tlenem.
- Tygiel kwarcowy, platynowy lub ze stali kwasoodpornej.
- Prasa do brykietowania.



Rys. 7.1. Zestaw kalorymetryczny do oznaczania ciepła spalania paliw: 1 - bomba kalorymetryczna, 2 - naczynie kalorymetryczne, 3 - płaszcz ochronny kalorymetru, 4 - termometr do mierzenia temperatury w płaszczu, 5 - mieszkadło, 6 - pokrywa kalorymetru, 7 - termometr Becmana, 8 - lupa do odczytów temperatury, 9 - silnik napędowy mieszkadła, 10 - urządzenie zapalające.

- Bibułka papierosowa lub jedwabna z oznaczonym ciepłem spalania.
- Azbest włóknisty do wyściełania dna tygla.
- Drut stalowy (0,1 mm) do zapalania odważki paliwa.
- Nitka bawełniana o ciepłe spalania 16,33 J/g.
- Woreczek kolodionowy; do próbki wlać niewielką ilość 4% eterowego roztworu kolodionu i rozprowadzić roztwór po ściągach, po kilku godzinach wytworzy się woreczek, który należy ostrożnie wyjąć i wysuszyć na powietrzu i w eksykatorze.
- Waga analityczna.
- Waga techniczna.
- Kolba stożkowa o pojemności 250 ÷ 300 cm<sup>3</sup>.
- Biureta o działce elementarnej 0,1 cm<sup>3</sup>.

### 7.1.2. Odczynniki i roztwory

- Substancja wzorcowa (o znanym ciepłe spalania) do oznaczania pojemności cieplnej kalorymetru.
- Oranz metylowy wskaźnik, roztwór alkoholowy 0,1%.
- Fenoloftaleina wskaźnik, roztwór alkoholowy 0,1%.
- Kwas solny (HCl) cz.d.s., roztwór 0,1 N.
- Substancje osuszające (np. pięciotlenek fosforu (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) techniczny).
- Węglan sodowy (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) cz.d.s., roztwór 0,1 N.
- Wodorotlenek barowy (BaOH<sub>2</sub>) cz.d.s., roztwór 0,1 N.
- Wodorotlenek potasowy (KOH) cz.d.s., roztwór 0,1 N.
- Wodorotlenek sodowy (NaOH) cz.d.s., roztwór 0,1 N.

### 7.1.3. Przygotowanie próbek i przyrządów do badań

Dla oznaczania przygotowuje się próbki węgla i oznacza w nich zawartość wilgoci oraz popiołu. Z różnych miejsc próbki należy pobrać odważkę o łącznej masie 0,8 do 1,5 g. Pobraną odważkę waży się i wypuje luzem do tygla lub waży bezpośrednio w tyglu albo formuje w pastylkę. Przy formowaniu pastylki należy wprasować w nią środkowy odcinek 10 do 12 cm zwężonego drutu oporowego, a pastylkę waży się razem z drutem. Można także umieścić odważkę na bibule, opakować i związać uprzednio zwężonym drutem oporowym. Podobnie postępuje się przy umieszczaniu odważki w woreczku kolodionowym. Wagi należy wykonywać z dokładnością do 0,0002 g.

Jeżeli podczas pierwszej próby odważka nie spala się całkowicie, do dalszych badań należy dodać do niej pewną ilość (zależną od ilości paliwa i jego rodzaju) substancji o znacznym ciepłe spalania (np. kwas benzoowy), przy czym przy obliczaniu ciepła spalania należy od całkowitej ilości odjąć ciepło wytworzone podczas spalania tej substancji.

Tygiel należy oczyścić dokładnie i wyprażyć w temperaturze 1088 K

(815°C), a następnie ochłodzić w ekykatorze do temperatury pokojowej. Po napełnieniu wodą płaszczu kalorymetru, różnica temperatur wody i otoczenia nie powinna przekraczać 5 K (5°C), do naczynia kalorymetrycznego wlewa się odmierzoną ściśle z dokładnością do 0,5 g ilość wody, tę samą przy każdym pomiarze. Temperatura tej wody powinna być niższa o 0,5 do 1,5 stopnia od temperatury wody w płaszczu. Odważkę paliwa unieszcza się w tyglu, przy czym jeśli znajduje się ona w bibułce lub woreczku kalodionowym, należy ją ułożyć tak, aby drut oporowy znajdował się pod odważką. Końce drutu mocuje się na elektrodach bomby lub przywiązuje nitką bawełnianą o znanej wadze.

Do bomby wlewa się za pomocą pipety do 10 cm<sup>3</sup> wody destylowanej i zakłada szczelnie głowicę. Następnie należy napełnić bombę tlenem do ciśnienia 1,0 MPa, wypuścić tlen i napełnić tlenem ponownie do ciśnienia 3,0 do 3,5 MPa przy badaniu węgla o dużej zawartości popiołu.

Naczynia kalorymetryczne ustawia się centralnie w płaszczu kalorymetru, a w nim z kolei bombę kalorymetryczną. Elektrody bomby łączy się z urządzeniem zapalającym, do wody w naczyniu kalorymetrycznym wprowadza mieszadło, tak aby przy ruchu nie uderzało o ścianki, oraz termometr i zamyka się pokrywę.

#### 7.1.4. Wykonanie pomiaru

##### 7.1.4.1. Wykonanie pomiaru przy użyciu kalorymetru izotermicznego i statycznego

Po upływie 5 do 10 min od uruchomienia mieszadła należy rozpocząć odczytywanie temperatury w jednodominutowych odstępach czasu. Temperaturę należy odczytywać przez lupę ustawioną tak, że oś optyczna jest prostopadła do skali termometru i przechodzi przez szczyt słupka rtęci. Dokładność odczytu musi wynosić co najmniej 0,002 stopnia.

Pomiar kalorymetryczny składa się z trzech okresów: początkowego, głównego i końcowego.

Okres początkowy obejmuje 5 min począwszy od pierwszego pomiaru. Bezpośrednio po szóstym pomiarze należy zapalić odważkę paliwa w bombie. Lampka kontrolna powinna zaświecić się i zgasnąć. Jeżeli lampka nie zgaśnie, pomiar należy uznać za nieudany i zestawić od nowa aparaturę.

W okresie głównym (od momentu zapalenia się odważki paliwa) należy odczytywać temperaturę co 1 min. Okres ten kończy się na pierwszym odczytaniu najwyższej temperatury lub pierwszym z dwóch jednakowych odczytów.

W okresie końcowym (5 min) należy pięć razy, w odstępach jednodominutowych, odczytać temperaturę począwszy od pierwszej minuty po ostatnim odczytaniu okresu głównego.

Po zakończeniu odczytów należy rozobrać zestaw kalorymetryczny, po czym bombę wyjąć w pozycji pionowej, wytrzeć do sucha i wypuścić gazy spalinowe.

Po zdjęciu głowicy bomby sprawdza się, czy nastąpiło całkowite spalanie paliwa; jeżeli w tyglu pozostały niespalone resztki, pomiar należy powtórzyć od początku. Niespaloną część drutu należy wysuszyć i zważyć.

##### 7.1.4.2. Pomiar przy użyciu kalorymetru adiabatyicznego

Postępowanie jest takie samo jak w poprzednim rozdziale, z tym że przed zapaleniem próbki należy sprawdzić, czy temperatura nie waha się więcej, niż to przewidziano w instrukcji stosowania kalorymetru. Następnie odczytuje się temperaturę ( $t_0$ ) z dokładnością do 0,001 stopnia i zapala próbkę. Po 5 min odczytuje się temperaturę przez 10 min, w jednodominutowych przedziałach czasu. Jeżeli różnica temperatur w trzech kolejnych odczytach osiąga 0,001°C, należy zanotować średnią temperaturę i odpowiedni jej czas. Dalejsze postępowanie jest identyczne jak w poprzednim rozdziale.

##### 7.1.4.3. Oznaczenie zawartości kwasu siarkowego i azotowego

Za pomocą wody destylowanej o objętości do 200 cm<sup>3</sup> płucze się wewnętrzne części bomby, głowicy oraz tyglu. Wodę zbiera się w kolbie stożkowej i podgrzewa aż do wrzenia i w tym stanie utrzymuje przez 5 min. Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej miareczkuje się 0,1 N roztworem wodorogianku barowego w obecności fenoloftaleiny. Do roztworu dodaje się następnie 20 cm<sup>3</sup> 0,1 N roztworu węgla sodowego i podgrzewa do wrzenia. Po odłączeniu osadu i przemyciu go gorącą wodą powstały przebieg miareczkuje się 0,1 N roztworem kwasu solnego w obecności oranżu metylowego.

##### 7.1.5. Oznaczanie pojemności cieplnej kalorymetru

Oznaczenie pojemności cieplnej kalorymetru, w którym wykonano pomiar, jest konieczne dla obliczenia ciepła spalania paliwa. Oznaczenie to odbywa się w takich samych warunkach jak właściwy pomiar, a dokonuje się go co najmniej raz na pół roku oraz po każdej zmianie warunków pracy kalorymetru; to jest wymianie lub naprawie części albo zmianie pomiarowania.

Przy oznaczaniu pojemności cieplnej w kalorymetrze spala się substancję wzorcową. Wysuszoną w ekykatorze odważkę substancji wzorcowej przygotowuje się w takiej ilości, aby dla kalorymetru izotermicznego lub statycznego przyrost temperatury wynosił 1,5 do 2 stopni, a dla

kalorymetru adiabatyicznego 2 do 3 stopni. Odważkę należy uformować w pastylkę, wprasowując w nią lub owijając 10 do 12 cm drutu; pastylkę zważyć z dokładnością co najmniej do 0,0002 g.

Dalsze postępowanie różni się od opisanego uprzednio tylko w trzech następujących punktach:

- bombę należy wypełnić tlenem pod ciśnieniem 3 MPa,
  - roztwór otrzymany po opłukaniu bomby miareczkuje się 0,1 N roztworem wodorotlenku potasowego wobec fenoloftaleiny,
  - przy oznaczaniu pojemności kalorymetru adiabatyicznego ostatnią temperaturę zapisuje się po czasie ustalonym przy pomiarze ciepła spalania.
- Pojemność cieplna kalorymetru oblicza się wg wzoru:

$$C = \frac{Q \cdot m_3 + c_1 + V \cdot 6,0}{D_t - k}, \quad (J/^{\circ}C) \quad (7.1)$$

gdzie: C - pojemność cieplna kalorymetru, J/ $^{\circ}C$ ,

Q - ciepło spalania substancji wzorcowej, J/g,

$m_3$  - masa odważki substancji wzorcowej, g,

$c_1$  - poprawka na ciepło wydzielone podczas spalania drutu oporowego (i ewentualnie nitki bawełnianej), J, oblicza się ją ze wzoru:

$$c_1 = (m_1 - m_2) q_1 + m_5 \cdot q_3 \quad (7.2)$$

gdzie:  $m_1$  - masa drutu przed spalaniem, g,

$m_2$  - masa drutu pozostała po spalaniu, g,

$q_1$  - ciepło spalania drutu, J/g,

$m_5$  - masa nitki bawełnianej, J/g,

$q_3$  - ciepło spalania nitki bawełnianej, J/g,

V - objętość 0,1 N roztworu wodorotlenku potasowego użyta do miareczkowania,  $cm^3$ ,

6,0 - ciepło tworzenia 1  $cm^3$  0,1 N kwasu azotowego, J/ $cm^3$ ,

$D_t$  - ogólny przyrost temperatury okresu głównego,  $^{\circ}C$ ;

$$D_t = t_n - t_0 \quad (7.3)$$

gdzie:  $t_n$  - ostatni odczyt temperatury głównego okresu pomiarowego,  $^{\circ}C$ ,

$t_0$  - ostatni odczyt temperatury początkowego okresu pomiarowego, bezpośrednio przed włączeniem prądu,  $^{\circ}C$ ,

k - poprawka na wymianę ciepła kalorymetru z otoczeniem ( $^{\circ}C$ ); nie uwzględnia się dla kalorymetru adiabatyicznego;

$$k = 0,5 (d_M + d_K) + (n - 1) d_k \quad (7.4)$$

gdzie:  $d_M$  - średni przyrost temperatury na 1 min w okresie początkowym,  $^{\circ}C/min$ ,

$d_K$  - średni przyrost temperatury na 1 min w okresie końcowym,  $^{\circ}C/min$ ,

n - czas trwania głównego okresu pomiarowego, min.

Za pojemność cieplną kalorymetru przyjmuje się zaokrągloną do liczby całkowitej średnią arytmetyczną, co najmniej pięciu oznaczeń różniących się nie więcej niż o 42 J/ $^{\circ}C$ .

### 7.1.6. Obliczenie ciepła spalania paliwa

#### 7.1.6.1. Obliczenie wyniku w przypadku użycia kalorymetru statycznego lub izoenergetycznego

Jeżeli w pozostałości po spalaniu paliwa oznaczono zawartość kwasów, wówczas ciepło spalania oblicza się ze wzoru:

$$Q_n^a = \frac{C(D_t - k) - c}{m} \quad (7.5)$$

gdzie:  $Q_n^a$  - ciepło spalania paliwa w stanie analitycznym, J/g,

C - pojemność cieplna kalorymetru, J/ $^{\circ}C$ ,

$D_t$  - ogólny przyrost temperatury okresu głównego obliczony wg wzoru (7.3),  $^{\circ}C$ ,

k - poprawka na wymianę ciepła kalorymetru z otoczeniem (wzór (7.4)),  $^{\circ}C$ ,

m - masa odważki paliwa stałego, g,

c - suma poprawek na dodatkowe efekty cieplne, J;

$$c = c_1 + c_2 + c_3 + c_4 \quad (7.6)$$

gdzie:  $c_1$  - poprawka na ciepło wydzielone podczas spalania drutu oporowego i nitki bawełnianej, wg wzoru (7.2), J,

$c_2$  - poprawka na ciepło wydzielone podczas spalania bibułki lub kolodiu; jest to iloczyn masy bibułki lub kolodiu ( $m_4$ ); i ciepła spalania bibułki lub kolodiu ( $q_2$ ), J-

$$c_2 = m_4 \cdot q_2 \quad (7.7)$$

$c_3$  - poprawka na ciepło, powstające przy tworzeniu się kwasu azotowego, J;

$$c_3 = (20 - V_2) \cdot 6,0 \quad (7.8)$$

gdzie:  $V_2$  - objętość zużytego do miareczkowania 0,1 N roztworu kwasu solnego,  $\text{cm}^3$ ,

6,0 - ciepło tworzenia 1  $\text{cm}^3$  0,1 N kwasu azotowego,  $\text{J/cm}^3$ ,

20 - objętość 0,1 N roztworu węgla sodowego,  $\text{cm}^3$ ,

$c_4$  - poprawka na ciepło tworzenia kwasu siarkowego, J;

$$c_4 = (V_1 + V_2 - 20) \cdot 15,1 \quad (7.9)$$

gdzie:  $V_1$  - objętość zużytego w miareczkowaniu 0,1 N roztworu wodorotlenku barowego,  $\text{cm}^3$ ,

15,1 - ciepło tworzenia 1  $\text{cm}^3$  0,1 N kwasu siarkowego,  $\text{J/cm}^3$ .

Jeżeli znana jest zawartość siarki w badanej próbce paliwa, to ciepło spalania oblicza się ze wzoru:

$$Q_0^a = \frac{C \cdot (D_t - k) \cdot (-\frac{f}{m})}{m} - c_j \quad (7.10)$$

gdzie:  $f$  - współczynnik wynoszący dla węgla i brykietów z węgla 0,0015; dla antracytu, koksu i półkoksu 0,001,

$c_j$  - suma poprawek na dodatkowe efekty cieplne,  $\text{J/g}$ .

$$c_j = \frac{c_1 + c_2}{m} + 94,6 \cdot S_t^a \quad (7.11)$$

gdzie:  $S_t^a$  - zawartość siarki całkowitej w próbce analitycznej oznaczona metodą Eschki (rozdz. 5.2) lub prażenia w wysokiej temperaturze (rozdz. 5.3), %,

94,6 - ciepło tworzenia kwasu siarkowego, odpowiadające 1% siarki w paliwie,  $\text{J/g}$ .

#### 7.1.6.2. Obliczenia wyniku oznaczenia dla kalorymetru adiabatyicznego

Ciepło spalania paliwa oblicza się w tym przypadku ze wzoru (oznaczenia jak dla wzoru (7.5)):

$$Q_0^a = \frac{C \cdot D_t - c}{m} \quad (7.12)$$

#### 7.1.6.3. Dopuszczalne różnice między oznaczeniami i wyznaczenie wyniku końcowego

Największa dopuszczalna różnica między wynikami oznaczeń w jednym laboratorium wynosi 120  $\text{kJ/kg}$ , a między wynikami oznaczeń w różnych laboratoriach (każdy z wyników jest średnią arytmetyczną co najmniej dwu oznaczeń) - 330  $\text{kJ/kg}$ .

Za wynik końcowy oznaczenia należy przyjąć zaokrągloną do liczby całkowitej średnią arytmetyczną co najmniej dwóch oznaczeń spełniających podane warunki.

#### 7.2. OBLICZANIE WARTOŚCI OPAŁONEJ

Wartość opałową paliwa w stanie analitycznym oblicza się ze wzoru:

$$Q_1^a = Q_0^a - 24,42 (W^a + 8,94 H^a) \quad (7.13)$$

gdzie:  $Q_1^a$  - wartość opałowa paliwa w stanie analitycznym,  $\text{kJ/kg}$ ,

$Q_0^a$  - ciepło spalania paliwa,  $\text{J/g}$ ,

24,42 - ciepło parowania wody (przy  $25^\circ\text{C}$ ) odpowiadające 1% wody w paliwie,  $\text{J/g}$ ,

$W^a$  - zawartość wilgoci, %,

8,94 - współczynnik przeliczania zawartości wodoru na wodę,

$H^a$  - zawartość wodoru w paliwie, %.

Zawartość wodoru można w przybliżeniu wyznaczyć ze wzoru:

$$H^a = \frac{100 - W^a - A^a}{Z} \quad (7.14)$$

gdzie:  $A^a$  - zawartość popiołu w węglu (%), oznaczona jak w rozdz. 3.1,

$Z$  - współczynnik wynoszący 18,5 dla węgla kamiennego.

Na podstawie ciepła spalania można również wyliczyć wartość opałową dla innych stanów paliwa:

- stan rotoczy:

$$Q_1^r = Q_0^r - 24,42 (W_t^r + 8,94 H^r) \quad (7.15)$$

- stan suchy:

$$Q_1^d = Q_0^d - 218,31 \cdot H^d \quad (7.16)$$

- stan suchy i bezpopiołowy:

$$Q_1^{daf} = Q_9^{daf} - 218,31 \cdot H^{daf} \quad (7.17)$$

- stan organiczny:

$$Q_1^o = Q_9^o - 218,31 \cdot H^o \quad (7.18)$$

gdzie:  $W_c^r$  - zawartość wilgoci całkowitej w stanie roboczym, %.

$Q_9^r, Q_9^d, Q_9^{daf}, Q_9^o$  - ciepło spalania dla stanów odpowiednio: robocznego, suchego, suchego i bezpopiołowego, organicznego, kJ/kg,

$H^r, H^d, H^{daf}, H^o$  - zawartość wodoru, odpowiednio w stanie: roboczym, suchym, suchym i bezpopiołowym, organicznym, %.

## 8. WŁASNOŚCI KOKSOWNICZE

Węgle w trakcie koksowania (ogrzewane bez dostępu powietrza w specjalnych komorach) przy osiągnięciu pewnej temperatury przechodzą w stan plastyczny. Węgle w tym stanie przebywają w określonym interwale temperatur. Ogrzewane dalej dają części lotne, a także inne produkty oraz porowatą twardą pozostałość - koke. Zjawisko to nazywamy spiekaniem, a odpowiadające mu własności węgla - spiekalnością.

Z pojęciem spiekalności nie należy utożsamiać koksowności. Przez koksowność węgla należy rozumieć jego zdolność do formowania koksu takiej bądź innej jakości. Pojęcie to obejmuje całą szereg własności węgla, zapominających możliwość przebiegu procesów powstawania koksu, w których spiekalność jest tylko jednym z jego stadium [10,19].

Poniżej w poszczególnych podrozdziałach omówione zostaną własności węgla, które określają ich przydatność jako surowca do produkcji koksu. Są to: zawartość części lotnych, zdolność spiekania, wskaźnik wolnego wydymania, ciśnienie rozprężania oraz własności plastometryczne.

Oczywiście nie bez znaczenia są inne własności węgla, jak na przykład zawartość siarki i popiołu (rozdz. 3.1 i 5.1). Dokładne zbadanie własności węgla jako surowca niejednorodnego jest trudne. Badania te są jeszcze trudniejsze do wykonania w czasie ogrzewania, gdy struktura węgla ulega znacznym zmianom.

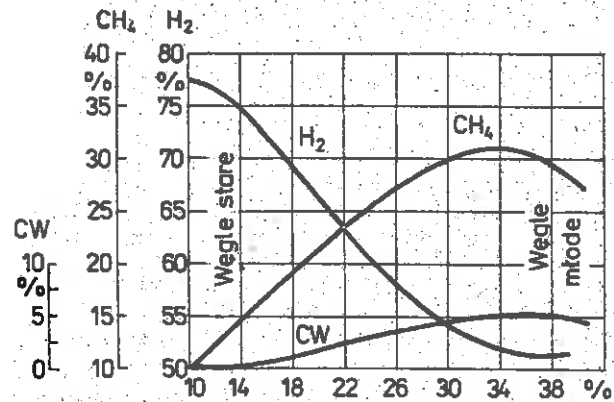
### 8.1. OZNACZANIE ZAWARTOŚCI CZĘŚCI LOTNYCH

Części lotne powstają w węglu wskutek jego rozkładu termicznego. A więc, ogólnie, części lotne można zdefiniować jako stratę, która następuje w trakcie ogrzewania próbki w zamkniętym naczyńku (tyglu), w ściśle określonej temperaturze i jednostce czasu, pomniejszoną o zawartość wilgoci. Na ilość wydzielonych części lotnych mają wpływ takie czynniki, jak: uziarnienie próbki, temperatura i dokładność jej pomiaru, materiał tygla i czas ogrzewania. Powtarzalność i odtwarzalność wymaga więc stosowania znormalizowanej metody.

Skład części lotnych przedstawiono na rysunku 8.1. Zawartość części lotnych zmienia się w sposób charakterystyczny ze stopniem metamorfizmu węgla. Ilość części lotnych obniża się przy przejściu od torfu poprzez



węgiel brunatny i węgiel kamienny do antracytu. W węglach brunatnych zawartość części lotnych wynosi 45 ÷ 55%, w węglach kamiennych 8 ÷ 50%, w antracytach - jest mniejsza od 8%.



Rys. 8.1. Skład części lotnych w węglu kamiennym [16]: V - zawartość części lotnych w czystym węglu, H<sub>2</sub> - wodór, CH<sub>4</sub> - metan, CW - ciężkie węglowodory

Ze względu na nieskomplikowany sposób oznaczania zawartości części lotnych, parametr ten stał się jednym z istotnych do określenia typów węgla we wszystkich klasyfikacjach. Oznaczanie zawartości części lotnych wykonuje się zgodnie z PN-81/G-04516.

Zapoznajmy się teraz z następującymi określeniami, które podejmuje powyższa norma.

**Części lotne** - jest to część bezwodnej masy węgla, która podczas prażenia bez dostępu powietrza przechodzi w stan lotny.

**Koksik (nieletnia pozostałość)** - część bezwodnej stałej masy węgla, która powstaje podczas prażenia bez dostępu powietrza.

W tabeli 8.1 przedstawiono zawartość części lotnych w typach węgla kamiennego występującego w Polsce.

Jak widać z tej tabeli, najczęściej części lotnych zawierają węgle energetyczne (31 ÷ 33), najmniej, węgle wysoko uwęglone, antracyty.

Wygląd koksiku po odgazowaniu jest charakterystyczny dla poszczególnych typów węgla. Węgle typu 31, 41 i 42 dają koksik, który rozpyluje się, węgle typu 32 i 38 - koksik, który jest lekko spieczony, węgle typu 33 i 37 - koksik, który jest spieczony i częściowo wzdęty, węgle typu 34, 35, 36 - koksik, który jest spieczony i silnie wzdęty.

Zawartość części lotnych w typach węgla kamiennego występującego w Polsce

|                            |           |           |           |           |           |     |
|----------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----|
| Typ węgla                  | 31        | 32        | 33        | 34        | 35        |     |
| Zawartość części lotnych % | > 28      | > 28      | > 28      | > 28      | > 20 ÷ 31 |     |
| Typ węgla                  | 36        | 37        | 38        | 41        | 42        | 43  |
| Zawartość części lotnych   | > 14 ÷ 20 | > 14 ÷ 28 | > 14 ÷ 28 | > 10 ÷ 14 | > 3 ÷ 10  | > 3 |

Literatura zachodnia [16,20] stosunek koks do części lotnych nazywa fuel ratio. Im większa jest wartość tego wskaźnika, tym wyższy jest stopień uwęglenia węgla. Dla antracytów wskaźnik ten wynosi od 10 do 50, natomiast dla pozostałych typów węgla kamiennych poniżej 5.

#### 8.1.1. Aparatura i przyrządy

- Piec elektryczny o znacznej pojemności cieplnej, pozwalający w ciągu 3 ÷ 4 minut po włożeniu do niego chłodnych tygli otrzymać ponownie temperaturę  $1123 \pm 15$  K ( $850 \pm 15$ °C). Ponadto w komorze żarzenia powinien być na stałe wbudowany termoelement, dla którego w przedniej komorze pieca powinien być otwór, dla okresowej kontroli sprawności termoelementu.

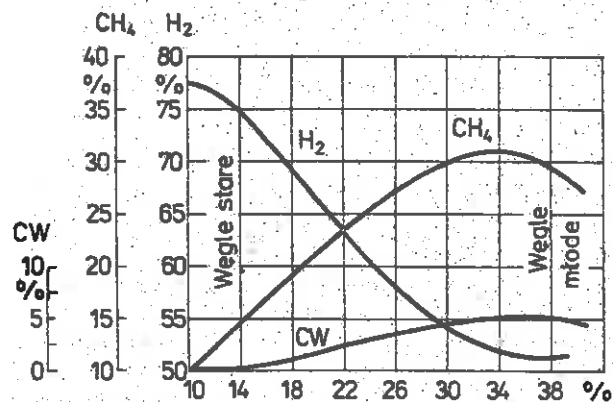
- Tygiel kwarcowy lub porcelanowy z pokrywką, oznaczony jednym znakiem lub kolorem (rys. 8.2). Powierzchnie styku pokrywy i tygla powinny być doszlifowane.

- Podstawa do tygli wykonana ze stali chromowej z tytanem. Podstawa umożliwi umieszczenie na niej 4 ÷ 8 tygli w ten sposób, aby ich dna znajdowały się około 20 mm od dna pieca. Przykładowe konstrukcje podstawek przedstawiono na rys. 8.3a,b.

#### 8.1.2. Przygotowanie próbek

W przypadku oznaczania zawartości części lotnych, dla potrzeb związanych z klasyfikacją węgla, należy pobrać próbkę analityczną o zawartości popiołu < 10%. Jeżeli w próbce zawartość popiołu jest > 10%, to należy przeprowadzić wzbogacenie w cieczach ciężkich; jeżeli uzięgnięcie próbki jest niższe od 3 mg, wówczas wzbogaca się w cieczach organicznych (czterochlorek węgla CCl<sub>4</sub> lub mieszanina CCl<sub>4</sub> z ksylenem). W prób-

węgiel brunatny i węgiel kamienny do antrycytu. W węglach brunatnych zawartość części lotnych wynosi 45 ÷ 55%, w węglach kamiennych 8 ÷ 50%, w antrycytach - jest mniejsza od 8%.



Rys. 8.1. Skład części lotnych w węglu kamiennym [16]: V - zawartość części lotnych w czystym węglu, H<sub>2</sub> - wodór, CH<sub>4</sub> - metan, CW - ciężkie węglowodory

Za względu na nieskomplikowany sposób oznaczania zawartości części lotnych, parametr ten stał się jednym z istotnych do określenia typów węgla we wszystkich klasyfikacjach. Oznaczanie zawartości części lotnych wykonuje się zgodnie z PN-81/G-04516.

Zapoznajmy się teraz z następującymi określeniami, które podaje powyższa norma.

**Części lotne** - jest to część bezwodnej masy węgla, która podczas prażenia bez dostępu powietrza przechodzi w stan lotny.

**Koksik (nieletna pozostałość)** - część bezwodnej stałej masy węgla, która powstaje podczas prażenia bez dostępu powietrza.

W tabeli 8.1 przedstawiono zawartość części lotnych w typach węgla kamiennego występującego w Polsce.

Jak widać z tej tabeli, najwięcej części lotnych zawierają węgle energetyczne (31 ÷ 33), najmniej, węgle wysoko uwęglone, antrycyty.

Wygląd koksiku po odgazowaniu jest charakterystyczny dla poszczególnych typów węgla. Węgla typu 31, 41 i 42 dają koksik, który rozypuje się, węgle typu 32 i 38 - koksik, który jest lekko spieczony, węgle typu 33 i 37 - koksik, który jest spieczony i częściowo wzdęty, węgle typu 34, 35, 36 - koksik, który jest spieczony i silnie wzdęty.

Zawartość części lotnych w typach węgla kamiennego występującego w Polsce

| Typ węgla                  | 31        | 32        | 33        | 34        | 35        |     |
|----------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----|
| Zawartość części lotnych % | > 28      | > 28      | > 28      | > 28      | > 20 ÷ 31 |     |
| Typ węgla                  | 36        | 37        | 38        | 41        | 42        | 43  |
| Zawartość części lotnych   | > 14 ÷ 20 | > 14 ÷ 28 | > 14 ÷ 28 | > 10 ÷ 14 | > 3 ÷ 10  | > 3 |

Literatura zachodnia [16,20] stosunek koksu do części lotnych nazywa fuel ratio. Im większa jest wartość tego wskaźnika, tym wyższy jest stopień uwęglenia węgla. Dla antrycytów wskaźnik ten wynosi od 10 do 50, natomiast dla pozostałych typów węgla kamiennych poniżej 5.

#### 8.1.1. Aparatura i przyrządy

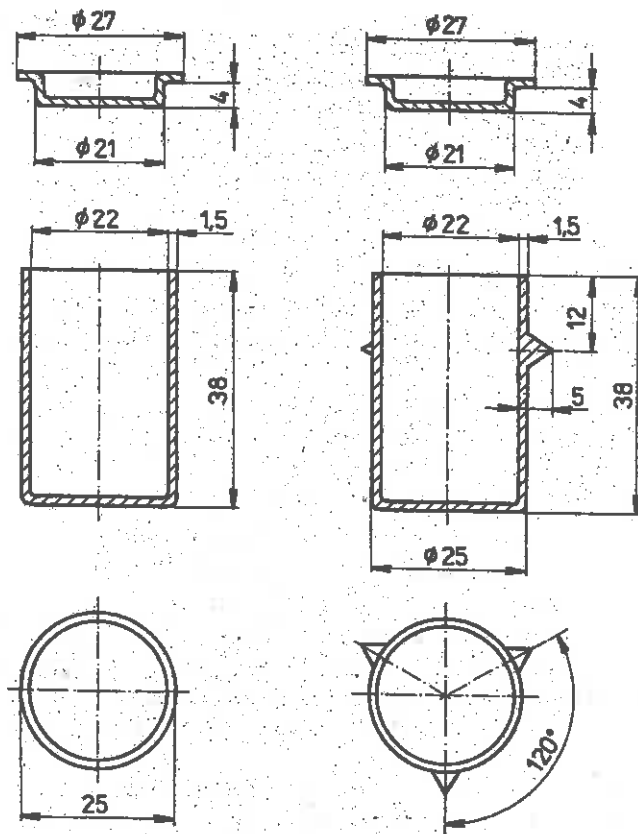
- Piec elektryczny o znacznej pojemności cieplnej, pozwalający w ciągu 3 ÷ 4 minut po włożeniu do niego chłodnych tygli otrzymać ponownie temperaturę  $1123 \pm 15$  K ( $850 \pm 15$  °C). Ponadto w komorze żarzenia powinien być na stałe wbudowany termoelement, dla którego w przedniej komorze pieca powinien być otwór, dla okresowej kontroli sprawności termoelementu.

- Tygiel kwarcowy lub porcelanowy z pokrywką, oznaczony jednym znakiem lub kolorem (rys. 8.2). Powierzchnie styku pokrywy i tygla powinny być doszlifowane.

- Podstawa do tygli wykonana ze stali chromowej z tytanem. Podstawa umożliwia umieszczenie na niej 4 ÷ 8 tygli w ten sposób, aby ich dna znajdowały się około 20 mm od dna pieca. Przykładowe konstrukcje podstawek przedstawiono na rys. 8.3a,b.

#### 8.1.2. Przygotowania próbek

W przypadku oznaczania zawartości części lotnych, dla potrzeb związanych z klasyfikacją węgla, należy pobrać próbkę analityczną o zawartości popiołu < 10%. Jeżeli w próbce zawartość popiołu jest > 10%, to należy przeprowadzić wzbogacenie w cieczach ciężkich; jeżeli uzięgnięcie próbki jest niższe od 3 mg, wówczas wzbogaca się w cieczach organicznych (czterochlorek węgla CCl<sub>4</sub> lub mieszanina CCl<sub>4</sub> z ksylenem). W prób



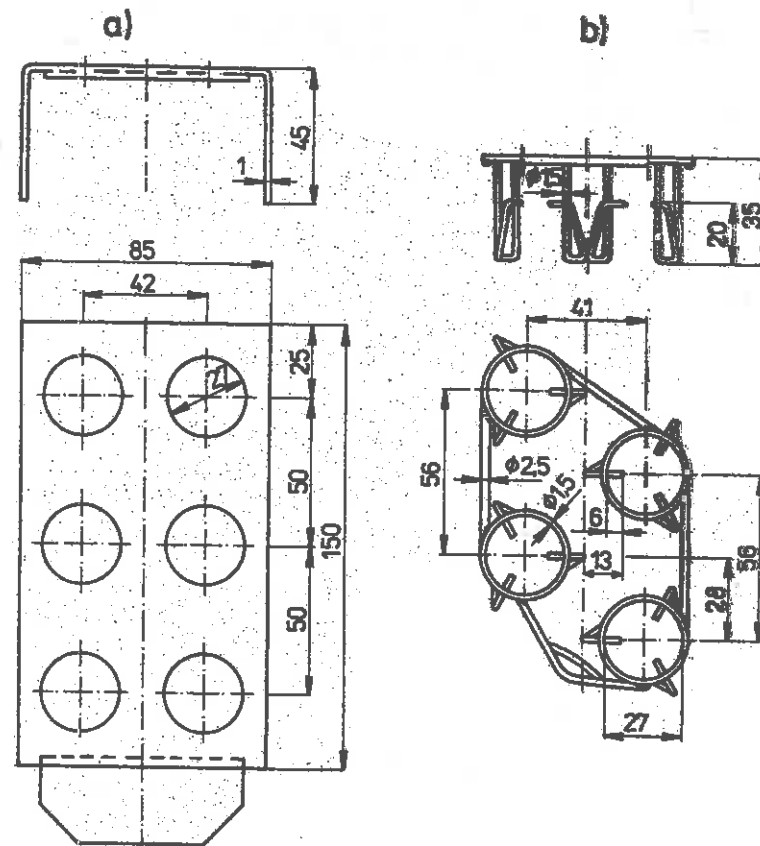
Rys. 8.2. Tygiel porcelanowy lub kwarcowy z pokrywką

ce oznacza się zawartość popiołu i zawartość wilgoci oraz dwutlenku węgla ( $\text{CO}_2$ ) w węglach.

### 8.1.3. Wykonanie oznaczenia

Przed dokonaniem oznaczenia należy wyznaczyć strefę jednostajnego żarzenia o temperaturze  $1123 \pm 15 \text{ K}$  ( $850 \pm 15^\circ\text{C}$ ). Wykonuje się to jednym z następujących sposobów:

- przez pomiar temperatury nieosłoniętym termoelementem w odległości  $10 \div 15 \text{ cm}$  od dna pieca,



Rys. 8.3a,b. Przykładowe konstrukcje podstawek

- przez wyznaczenie miejsc, dla których wyniki oznaczania zawartości części lotnych, dla  $4 \div 8$  odważek węgla z tej samej próbki, są zgodne z dopuszczalnymi wynikami.

Z kolei należy odpowiednio przygotować tygla. A więc puste tygla z pokrywkami na podstawce poddaje się prażeniu w temperaturze  $1123 \pm 15 \text{ K}$  ( $850 \pm 15^\circ\text{C}$ ) przez okres 15 minut. Następnie podstawkę z tygielkami wyciąga się i pozostawia przez 5 minut na wolnym powietrzu, a potem wstawia się do eksykatora celem ochłodzenia do temperatury pokojowej. Po czym tygiel z pokrywką waży się z dokładnością do  $0,0002 \text{ g}$  i wypuszcza się do niego odważkę węgla w ilości  $1 \pm 0,01 \text{ g}$ . Węgiel musi być po-

brany z co najmniej trzech miejsc z próbki analitycznej, a potem dokładnie wymieszany.

Powtórnie waży się tygiel z pokrywką i wyrównuje powierzchnię węgla w tyglu poprzez uderzenie nim o twarde podłoże. Po wykonaniu tych czynności, tygiel nakryty pokrywką umieszczony zostaje na podstawce, wcześniej ogrzanej do temperatury  $1123 \pm 15$  K ( $850 \pm 15^\circ\text{C}$ ). Zaleca się wypełnić wszystkie otwory w podstawce tyglami (mogą być nawet puste). Podstawkę z tyglami umieszcza się w strzale jednostajnego żarzenia w piecu ogrzanym do temperatury  $1123 \pm 15$  K ( $850 \pm 15^\circ\text{C}$ ). Wskutek wstawienia tygli do pieca temperatura obniża się i powinna być wyrównana w ciągu  $3 \div 4$  minut. Jeżeli piec nie osiągnie wymaganej temperatury  $1123 \pm 15$  K ( $850 \pm 15^\circ\text{C}$ ) w ciągu wyżej wymienionych minut, to oznaczenia należy powtórzyć.

Tygile, po prażeniu przez 7 minut, zostają wyciągnięte z podstawką z pieca i pozostawione na wolnym powietrzu przez 5 minut. Po tym czasie przenosi się je do eksykatora, gdzie zostają ochłodzone do temperatury pokojowej. Czas chłodzenia tygli nie powinien przekraczać 30 minut od chwili wyjęcia z pieca. Po ochłodzeniu, tygile z koksikami waży się z dokładnością do 0,0002 g.

Trzeba zaznaczyć, że jeżeli zawartość dwutlenku węgla ( $\text{CO}_2$ ) w węglanach w próbce analitycznej wynosi  $> 2\%$ , to wówczas należy oznaczyć zawartość  $\text{CO}_2$  w węglanach w koksiku (niepalnej pozostałości).

#### 8.1.4. Obliczanie wyników

Zawartość części lotnych w próbce analitycznej ( $V^a$ ), zawierającej do  $2\%$   $\text{CO}_2$  w węglanach, oblicza się za pomocą wzoru:

$$V^a = \frac{(m_2 - m_3) \cdot 100}{m_2 - m_1} - W^a, \% \quad (8.1)$$

gdzie:  $m_1$  - masa pustego tygla z pokrywką, g,  
 $m_2$  - masa tygla z pokrywką i odważką, g,  
 $m_3$  - masa tygla z pokrywką i koksikiem (niepalna pozostałość), g,  
 $W^a$  - zawartość wilgoci w próbce analitycznej, %.

W przypadku gdy próbka węgla zawiera ponad  $2\%$   $\text{CO}_2$  w węglanach, zawartość części lotnych ( $V^a$ ) oblicza się za pomocą wzoru:

$$V^a = \frac{(m_2 - m_3) \cdot 100}{m_2 - m_1} - W^a - (\text{CO}_2)_M + \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} (\text{CO}_2)_{M,NV}, \% \quad (8.2)$$

gdzie:  $m_1$ ,  $m_2$ ,  $m_3$  i  $W^a$  - jak we wzorze (8.1);

$(\text{CO}_2)_M^a$  - zawartość  $\text{CO}_2$  w węglanach w próbce analitycznej, %;

$(\text{CO}_2)_{M,NV}^a$  - zawartość  $\text{CO}_2$  w węglanach w koksiku, %.

Zawartość niepalnej pozostałości (NV)<sup>a</sup> należy obliczyć za pomocą wzoru:

$$(NV)^a = 100 - V^a - W^a, \% \quad (8.3)$$

Symbole - jak we wzorze (8.1).

Zawartość niepalnej pozostałości bezpopiołowej w przeliczeniu na stan suchy i bezpopiołowy (NV)<sub>c</sub><sup>daf</sup> oblicza się za pomocą wzoru:

$$(NV)_c^{daf} = [(NV)^a - A^a] \cdot \frac{100}{100 - (W^a + A^a)}, \% \quad (8.4)$$

gdzie:  $A^a$  - zawartość popiołu w próbce analitycznej, %.

Pozostałe symbole jak we wzorach (8.1) i (8.3).

Dopuszczalna różnica pomiędzy wynikami oznaczeń (wykonanych z tej samej próby i w tym samym laboratorium) dla stanu analitycznego ( $V^a$ ), o zawartości części lotnych  $< 10\%$ , powinna wynosić 0,3% bezwzględnego; o zawartości części lotnych  $10 \div 45\%$  -  $\leq 1,0\%$  bezwzględnego (3% względne); o zawartości części lotnych  $> 45\%$  - 1,0% bezwzględny.

Maksymalna dopuszczalna różnica pomiędzy wynikami oznaczeń (wykonanych z tej samej próby, ale w różnych laboratoriach) w przeliczeniu na stan suchy ( $V^d$ ), o zawartości części lotnych  $< 10\%$ , powinna wynosić 0,5% bezwzględnego; o zawartości części lotnych  $10 \div 45\%$  -  $\leq 1,5\%$  bezwzględnego (5% względnych); o zawartości części lotnych  $> 45\%$  - 1,5% bezwzględnego.

Jako wynik przyjmuje się średnią arytmetyczną wyników dwóch oznaczeń wykonanych w tych samych laboratoriach, zgodnych z wymaganiami opisanymi powyżej i zaokrąglony do 0,1.

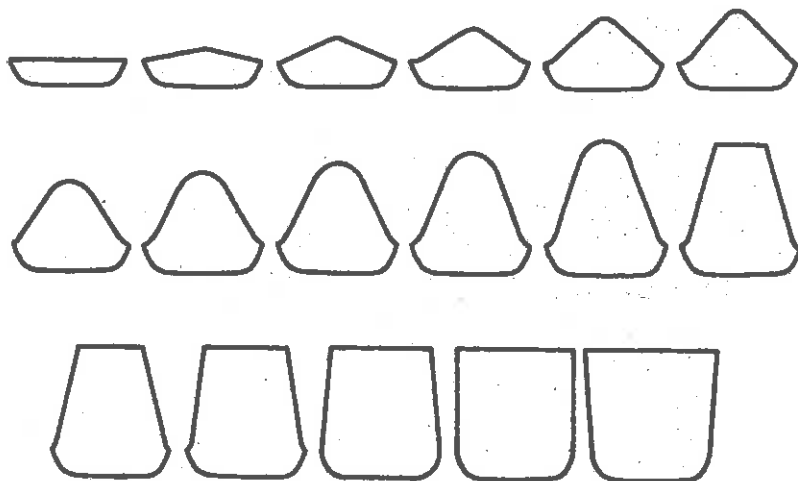
#### 8.2. OZNACZANIE WSKAŹNIKA WOLNEGO WYDYMANIA

Próbka węgla przechodząc przez stan plastyczny podlega wydymaniu; zjawisko to związane jest ze zwiększeniem się objętości, a w przypadku stawianego oporu ze strony ściany pieca również z wywieraniem ciśnienia przez próbkę na tę ścianę. Ciśnienie to nazywa się ciśnieniem rozprężania (patrz podrozdz. 8.5) i może być bardzo niebezpieczne dla ścian komór koksowniczych.

Dalsze ogrzewanie powoduje krzepnięcie tak powstałej warstwy plastycznej. Krzepnięcie, jak już wspomniano, poprzedzone jest większym lub mniejszym wzrostem objętości próbki.

Wskaźnik wolnego wydymania (SI) oznacza numer profilu koksiku wzorcowego najbardziej zbliżonego do zarysu otrzymanego koksiku.

Wskaźnik wolnego wydymania określa zachowanie się węgla w palenisku, ale jest niewystarczający, jeżeli chodzi o określenie przydatności węgla do koksowania. Oznaczanie wskaźnika wolnego wydymania wykonuje się zgodnie z PN-81/G-04515; polega ono na ogrzaniu próbki analitycznej węgla w temperaturze  $1083 \pm 5\text{K}$  ( $820 \pm 5^\circ\text{C}$ ), w ściśle określonych warunkach, oraz na porównaniu zarysu otrzymanego koksiku z zarysami wzorcowymi, rys. 8.4.



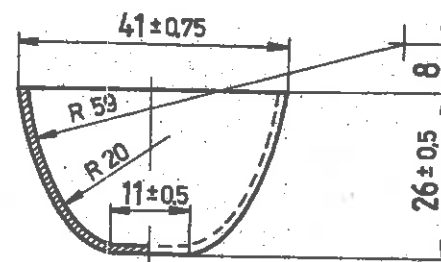
Rys. 8.4. Zarysy wzorcowe koksiku

### 8.2.1. Aparatura i przyrządy

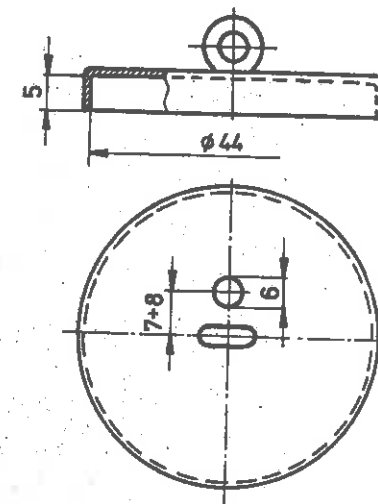
- Tygiel o pojemności około  $17\text{ cm}^3$  wykonany z kwarcu (rys. 8.5); tygiel z pokrywką nie posiadającą otworu (rys. 8.7). Tygiel można zastąpić porcelanowym, jeżeli uzyskane wyniki są równoważne.

- Pokrywka do tygla z otworem (rys. 8.6) dla termocementu i bez otworu (rys. 8.7).

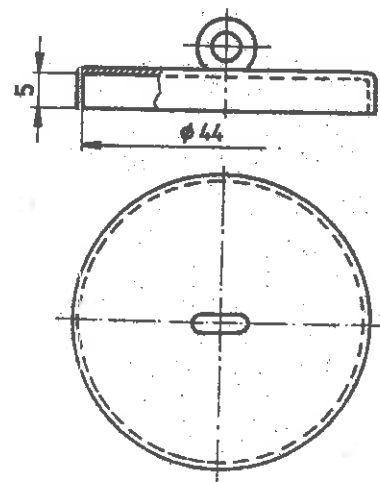
- Palnik gazowy typu Makera o średnicy zewnętrznej wylotu 30 mm lub palnik Teclu o średnicy wewnętrznej wylotu 12 mm. Można również stosować piec elektryczny, jeżeli wyniki końcowe otrzymane z tego pieca będą się różnić od wyników uzyskanych dla tego samego węgla przy użyciu palnika gazowego o 1/2 jednostki wskaźnika. Schemat pieca elektrycznego pokazano na rys. 8.8.



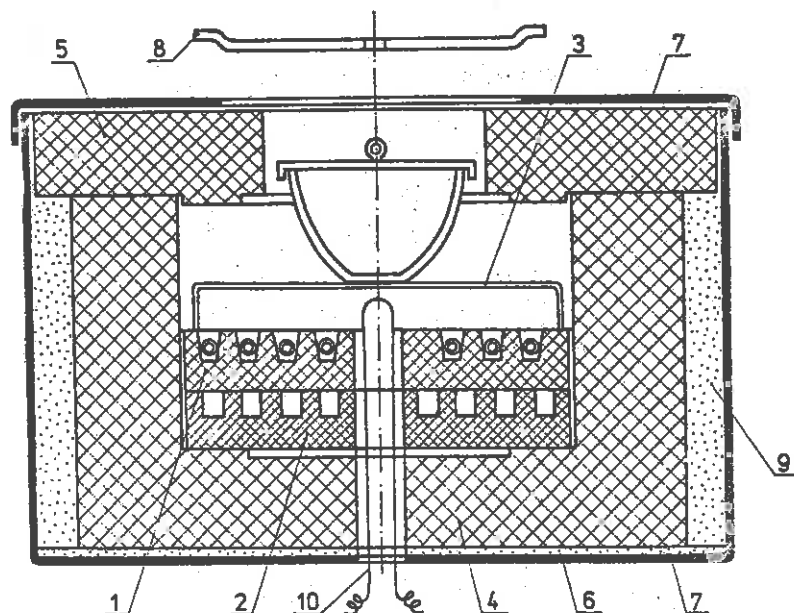
Rys. 8.5. Tygiel



Rys. 8.6. Pokrywka do tygla z otworem



Rys. 8.7. Pokrywka do tygla bez otworu

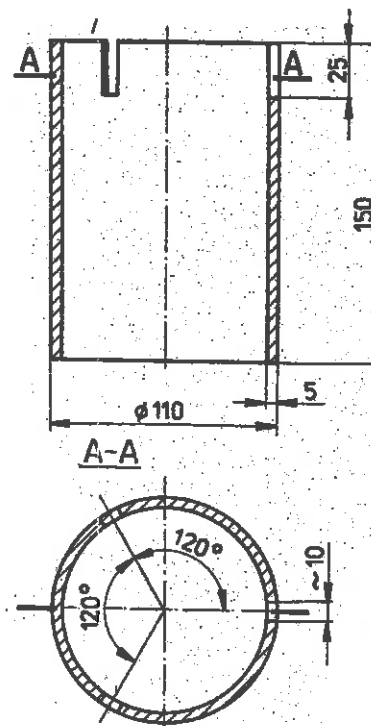


Rys. 8.8. Piec elektryczny: 1 - rowkowana ognioodporna płytka o średnicy około 88 mm i grubości 13 mm z elementem grzejnym w formie spirali, 2 - rowkowana ognioodporna płytka o średnicy około 88 mm i grubości 15 mm, 3 - podstawa kwarcowa o grubości 1 mm, średnicy zewnętrznej około 85 mm i wysokości 10 mm, 4 - osłona z ognioodpornego materiału o zewnętrznej średnicy około 140 mm z wycięciem o średnicy 90 mm i głębokości 60 mm, 5 - pokrywa z ognioodpornego materiału o grubości 20 mm z otworem o średnicy 50 mm, 6 - wkładka azbestowa o grubości  $3 \div 5$  mm, 7 - płaszcz aluminiowy, 8 - pokrywa aluminiowa, 9 - izolacja z azbestu i tlenku magnezu, 10 - termoelement do pomiaru temperatury podstawki kwarcowej

- Osłona azbestowa lub azbestowo-cementowa w kształcie rury, która umocowana jest na statywie z możliwością przesuwu w kierunku pionowym. Osłona ta jest konieczna w przypadku stosowania palnika gazowego (rys. 8.9).

- Trójkąt do podtrzymywania tygla, wykonany z rurek kwarcowych lub porcelanowych o długości boku  $\sim 65$  mm. Rurki te mają średnicę  $6 \div 6,5$  mm i nawleczone są na drut ze stali chromoniklowej.

- Przepływomierz do pomiaru ilości gazu spalanego w palniku.
- Termopara umożliwiająca pomiar temperatury 1093 K ( $820^{\circ}\text{C}$ ).
- Sekundomierz.



Rys. 8.9. Osłona palnika

- Rura szklana lub metalowa o długości 250 mm i średnicy wewnętrznej 40 mm, służąca do obserwacji koksików.
- Zarysy wzorcowe koksików (rys. 8.4).
- Ciężarek o masie 500 g.

#### 8.2.2. Przygotowanie przyrządów

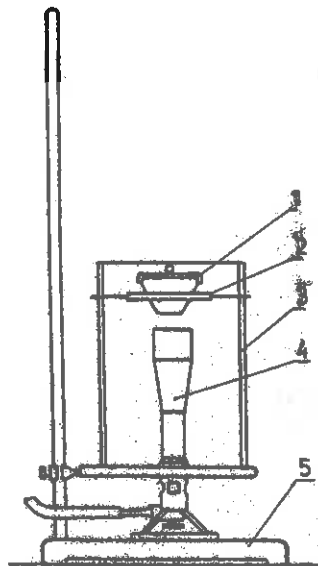
Przyrządy zestawia się w sposób pokazany na rysunku 8.10. Tygiel po osadzeniu w trójkącie umocowuje się w osłonie i przykrywa pokrywą z otworem, do którego wkłada się termoelement. Końcówki termoelementu mają dotykać środka tygla. Pod tygłem umieszcza się palnik, którego wylot znajduje się pod środkiem dna tygla.

Po zapaleniu palnika notuje się czas rozpoczęcia ogrzewania. Następnie reguluje się dopływ gazu i powietrza tak, ażeby w czasie 90 sekund temperatura dna tygla wynosiła  $1073 \pm 10$  K ( $800 \pm 10^{\circ}\text{C}$ ), a w ciągu

180 s -  $1093 \pm 5$  K ( $820 \pm 5^\circ\text{C}$ ). Jeżeli nie uzyska się takich warunków, wówczas należy badanie powtórzyć z następnym (zinnym) tygłem.

Gdy używa się palnika Mekara, jego wylot powinien się znajdować w odległości 1 cm od dna tygla, natomiast przy palniku Teclu - wierzchołek błękitnego płomienia powinien dotykać dna.

Po uzyskaniu wymaganej temperatury dna tygla, notuje się wskazania przepływomierza: odległość wylotu palnika od dna, wysokość płomienia błękitnego (przy palniku Teclu) oraz położenie regulatora powietrza. Warunki takie muszą być utrzymane przez cały okres prowadzenia oznaczenia.



Rys. 8.10. Zestaw przyrządów do ogrzewania gazowego: 1 - tygiel z pokrywką, 2 - trójkąt do tygli, 3 - osłona palnika, 4 - palnik gazowy, 5 - statyw laboratoryjny

Jeżeli chodzi o ogrzewanie w piecu elektrycznym (rys. 8.8), to po włożeniu tygla z termoelementem reguluje się natężenie prądu tak, aby na dnie tygla uzyskać stałą temperaturę, wynoszącą  $1123$  K ( $850^\circ\text{C}$ ). Tak ogrzany tygiel wymienia się na taki sam, ale zinnny. Dno zinnego tygla powinno w ciągu 90 s być ogrzane do temperatury  $1073 \pm 10$  K ( $800 \pm 10^\circ\text{C}$ ), a w ciągu 150 s (licząc od początku ogrzewania)  $1093 \pm 5$  K ( $820 \pm 5^\circ\text{C}$ ). Jeżeli w wymaganym czasie nie uzyska się wymienionych warunków, wówczas badanie należy powtórzyć. Po uzyskaniu żądanej temperatury, notuje się temperaturę wewnętrznej powierzchni podstawki (3) - rys. 8.8. W piecu temperaturę należy utrzymywać przez cały okres oznaczenia.

### 8.2.3. Wykonanie oznaczenia

Jeżeli oznaczenie ma dotyczyć klasyfikacji węgla, to węgiel powinien być wydobyty nie wcześniej niż 7 dni przed datą oznaczenia. Zawartość popiołu w próbce w stanie analitycznym powinna być  $< 10\%$ . Jeżeli zawartość popiołu jest wyższa, to próbkę należy wzbogacać w cieczy ciężkiej; przy granulacji  $> 3$  mm należy stosować cieczy organiczne, np. czterochlorek węgla ( $\text{CCl}_4$ ) bądź jego mieszaninę z ksylenem. Gęstość cieczy stosowanej do wzbogacenia powinna wynosić  $1,40 \pm 1,45$  g/cm<sup>3</sup>. Próbkę analityczną należy przygotować z próby na dwie godziny przed oznaczeniem. Gdy próbka jest przygotowana wcześniej, to należy ją przechowywać w próżni lub w szocie. W próbce analitycznej oznacza się zawartość popiołu. Z tej próbki do ważonego tygla daje się odważkę węgla w ilości  $1,00 \pm 0,01$  g. Odważkę wyrównuje się przez dwunastokrotne uderzenia tygla z wysokości około 5 mm o twardą powierzchnię, po czym nakrywa się go pokrywką bez otworu i unieszcza w trójkącie. Po zapaleniu palnika, tygiel pozostaje w płomieniu tak długo, aż znikną palące się produkty rozkładu termicznego węgla (nie krócej jednak niż 150 s). Po zgaszeniu palnika, tygiel z koksikiem zostaje wyjęty i ochłodzony na wolnym powietrzu do temperatury otoczenia.

Przy ogrzewaniu odważki węgla w piecu tak postępowania jest taki sam jak opisany powyżej, ta jest dla palnika gazowego.

### 8.2.4. Wyniki oznaczeń

Po ochłodzeniu tygla do temperatury pokojowej, wyjmuje się z niego koksik i daje się go pod rurę obserwacyjną w ten sposób, żeby był w polu widzenia, a oko obserwatora tuż przy wylocie rury. Obracając koksikiem znajduje się taki jego zarys, który będzie miał największą powierzchnię. Ten zarys koksiku porównuje się z zarysami wzorcowych koksików. Przyjmuje się zarys tego koksiku wzorcowego, który najbardziej jest zbliżony do badanego. Wówczas zarys koksiku wzorcowego jest wskaźnikiem wolnego wydymania.

Jeżeli badany koksik odpowiada zarysowi wzorcowemu 1, to na koksik kładzie się ciężarek o masie 500 g. Gdy koksik rozpadnie się na co najmniej 4 części, przyjmuje się wskaźnik wolnego wydymania równy 1/2. Jeżeli koksik nie rozpadnie się lub rozpadnie się na trzy kawałki, wówczas wskaźnik wolnego wydymania przyjmujemy równy 1. Gdy w tyglu pozostałość jest niespieczona, to wskaźnik wydymania przyjmuje się równy 0. Dopuszczalna różnica pomiędzy wynikami oznaczeń wykonanych w tym samym laboratorium nie powinna przekraczać jednej jednostki wskaźnika wolnego wydymania.

Za różnicę między wynikami oznaczeń wykonanych w jednym laboratorium należy przyjąć różnicę między wynikami pięciu oznaczeń wykonanych na odważkach z tej samej próbki analitycznej przez tę samą osobę.

Dopuszczalna różnica między wynikami oznaczeń, wykonanych w różnych laboratoriach, nie powinna przekraczać 0,5 jednostki wskaźnika wolnego wydymania.

Za różnicę między wynikami końcowymi oznaczeń, wykonanych w różnych laboratoriach, należy przyjąć różnicę między średnimi arytmetycznymi wyników pięciu oznaczeń wykonanych na odważkach z tej samej próbki analitycznej.

Za wynik końcowy oznaczeń przyjmuje się średnią arytmetyczną wyników pięciu oznaczeń, wykonanych w tym samym laboratorium z jednej próbki analitycznej.

### 8.3. OZNACZANIE ZDOLNOŚCI SPIEKANIA METODĄ ROGI

Bardzo ważnym wskaźnikiem węgla jest jego zdolność spiekania. Spiekalność jest wypadkową pewnych charakterystycznych własności węgla, warunkowaną przede wszystkim możliwością przechodzenia w stan plastyczny w wyniku ogrzewania bez dostępu powietrza [30].

Na spiekalność poza czynnikami naturalnymi (stopień uwęglenia, skład petrograficzny) mają wpływ także czynniki, jak:

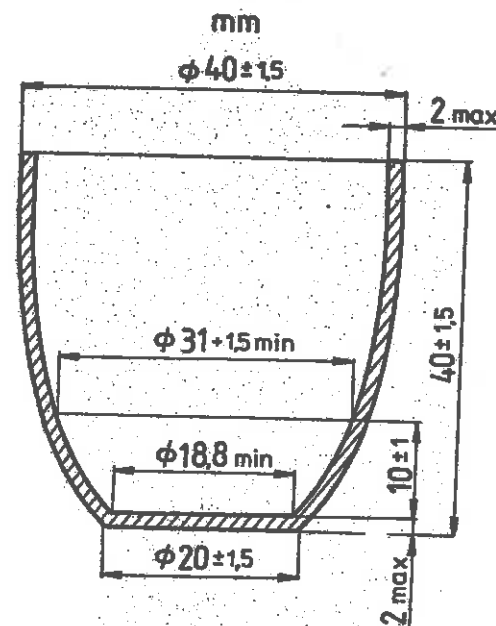
- uziarnienie węgla,
- szybkość ogrzewania,
- przebieg odgazowania,
- zmiany objętości węgla w czasie ogrzewania.

Spiekalność określa przydatność węgla do zastosowania w procesach koksowania, zgazowania i wytłewania, a także w procesach spalania, zwłaszcza w energetyce zawodowej. Dlatego też spiekalność stanowi jeden z istotnych parametrów klasyfikacji węgla. Do oznaczenia spiekalności węgla przyjęły się dwie metody: Rogi oraz Gray-Kinga. Oznaczenie spiekalności metodą Gray-Kinga zostanie omówione w rozdziale 8.4.

Oznaczenie spiekalności metodą Rogi polega na szybkim odgazowaniu mieszanki węgla z antracytem wzorcowym (jako dodatkiem schudzającym) pod stałym ciśnieniem i na oznaczeniu wytrzymałości mechanicznej otrzymanego koksiku metodą bębnowania - PN-81/G-04518.

#### 8.3.1. Aparatura i przyrządy

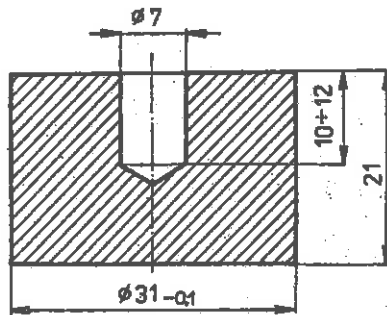
- Tygiel wykonany z porcelany lub kwarcu (rys. 8.11). Tygiel po ogrzaniu do wysokiej temperatury 1173 K (900°C) nie powinien po ochłodzeniu (do temperatury pokojowej) wykazywać żadnych rys, pęknięć, szczerb itp.



Rys. 8.11. Tygiel porcelanowy (kwarcowy)

- Pokrywa kwadratowa, wykonana ze stali ognioodpornej z otworkiem w środku o średnicy ~ 2 mm. Pokrywa powinna mieć następujące wymiary: długość boku - 55 mm, grubość 1,5 ÷ 2,0 mm. Może także być stosowana pokrywa wykonana z porcelany o średnicy 45 ÷ 60 mm, z obrzeżem 3 ÷ 5 mm.
- Mieszadełko wykonane z drutu o  $\varnothing$  1 ÷ 1,5 mm. Mieszadełko ma długość 110 mm i na jednym końcu ma zrobione uszko o średnicy około 8 mm.
- Obciążnik wykonany ze stali ognioodpornej o masie w granicach 110 ÷ 116 g (rys. 8.12).
- Urządzenie do prasowania mieszanki węgla i antracytu wzorcowego pod obciążeniem 69N (6 kg) - rys. 8.13.
- Piec elektryczny mufłowy z termostatem umożliwiającym utrzymanie stałej temperatury 1123 ± 15 K (850 ± 15°C).
- Urządzenie do badania wytrzymałości mechanicznej otrzymanego koksiku. Urządzenie to wyposażone jest w bęben stalowy - rys. 8.14, który umieszczony jest na poziomy wale. Wewnętrzna ściana bębna ma przyspawane żebra. Bęben obraca się z prędkością 50 ± 2 obr/min.





Rys. 8.12. Obciążnik ze stali ognioodpornej

- Sito laboratoryjne z otworami kwadratowymi o wymiarach: 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 mm oraz sito z otworami okrągłymi o średnicy 1 mm.
- Stoper.
- Płyta szbestosowa.
- Waga laboratoryjna o dokładności ważenia 0,01 g.

### 8.3.2. Wykonanie oznaczania

Jak już wspomniano, jako dodatek schudzający stosuje się antracyt wzorcowy, który w klasyfikacji międzynarodowej oznaczony jest typem 100 A. Antracyt ten charakteryzuje się następującymi parametrami:

- zawartość części lotnych  $V_{daf}$  (stan suchy i bezpopiołowy) -  $5 \div 6,5\%$ ,
- zawartość witrynu  $> 85\%$ ,
- zdolność odbicia światła witrynu -  $2,6 \div 3,0\%$ ,
- anizotropia odbicia światła powyżej 35%.

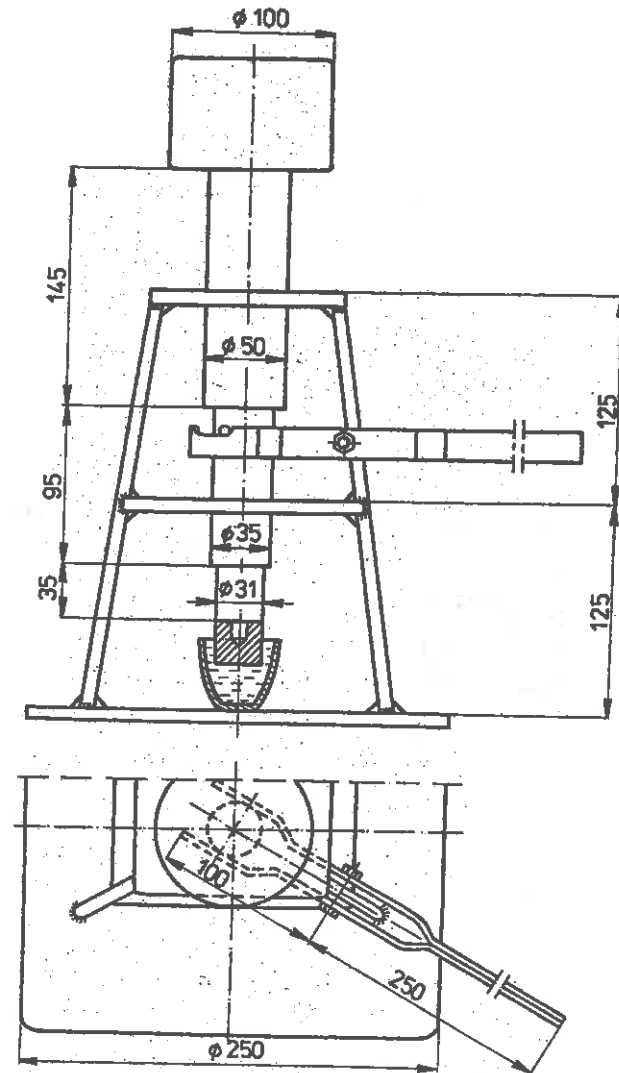
Anizotropię odbicia światła ( $A_R$ ) można obliczyć wg wzoru, %:

$$A_R = \frac{R_{max} - R_{min}}{0,5 (R_{max} + R_{min})} \cdot 100, \% \quad (8.5)$$

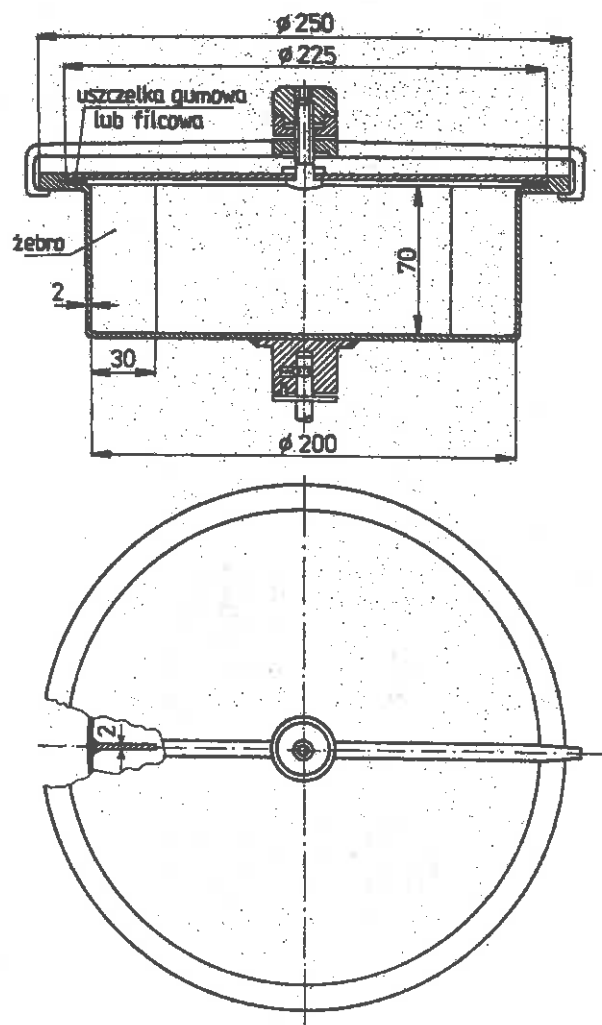
gdzie:  $R_{max}$  - maksymalna zdolność odbicia światła witrynu, %,

$R_{min}$  - minimalna zdolność odbicia światła witrynu, %.

Ze względu na to, że wielkość ziaren antracytu musi się mieścić w przedziale  $0,315 \div 0,4$  mm, wymaga on uprzedniego przygotowania. W tym celu po rozdrobieniu antracytu przesiewa się go przez sito o oczkach kwadratowych, o boku równym 0,4 mm. Rozdrobienie antracytu musi być takie, ażeby cała próbka przechodziła przez sito o oczku 0,4 mm. Następnie antracyt przesiewa się przez sito o oczku kwadratowym o boku równym 0,315 mm. Otrzymany przesiew usuwa się, natomiast odsiew należy traktować jako antracyt wzorcowy.



Rys. 8.13. Urządzenie do prasowania mieszanki węgla z antracytem



Rys. 8.14. Bęben ze stalową pokrywką

Jako antracyt wzorcowy stosuje się antracyt typu T, wydobywany w kopalni "Komunardzka" z pokładu K<sub>6</sub> (Zagłębie Donieckie). Można stosować również inny antracyt, pod warunkiem, że będzie odpowiadał cechom wymienionym powyżej i dawał wyniki nieznacznie się różniące jak przy zastosowaniu antracytu wzorcowego (patrz dopuszczalne różnice).

W pobranej próbce analitycznej oznacza się zawartość popiołu. Próbka musi być przygotowana w dniu wykonywania oznaczania. Jeżeli przygotowana jest wcześniej, wówczas należy ją przechowywać w próżni bądź w azocie.

Jeżeli oznaczanie wykonuje się dla celów klasyfikacji węgla, wówczas węgiel musi być urobiony 7 dni wcześniej. Próbka powinna zawierać < 10% popiołu. Jeżeli próbka zawiera > 10% popiołu, należy ją poddać wzbogaceniu w cieczy ciężkiej o gęstości  $1,40 \pm 1,45 \text{ g/cm}^3$ .

Do uprzednio wypróżnionego w temperaturze  $1123 \pm 15 \text{ K}$  ( $850 \pm 15^\circ\text{C}$ ) przez 15 minut, a następnie ochłodzonego do temperatury pokojowej i zwężonego tygla daje się 1 g węgla pobranego z próbki i 5 g antracytu. To wszystko waży się z dokładnością do 0,01 g. Zawartość tygla miesza się przez 2 minuty mieszadłem w ten sposób, że uszko jego dotyka dna tygla. W tym czasie wykonuje się około 200 wstrząsów tygielkiem.

Po wymieszaniu i wyrównaniu nakłada się na nią obciążnik. Po umieszczeniu w urządzeniu do prasowania, obciąża się siłą 59 N (6 kg) przez 30 sekund. Obciążnik powinien tak być usytuowany, żeby nie dotykał ścianek bocznych tygla.

Po wyjęciu z urządzenia do prasowania tygiel z mieszaną i obciążnikiem przykrywa się pokrywką kwadratową i wkłada się do pieca elektrycznego ogrzanego do temperatury  $1123 \pm 15 \text{ K}$  ( $850 \pm 15^\circ\text{C}$ ). Piec po zamknięciu powinien w ciągu 5 minut uzyskać pierwotną temperaturę, to jest 1123 K ( $850^\circ\text{C}$ ). Ogrzewanie prowadzi się przez 15 minut, po czym tygiel wyjmuje się na płytkę azbestową i chłodzi przez 45 minut w temperaturze pokojowej. Po ochłodzeniu mieszanek zdejmuje się obciążnik, oczyszczając go dokładnie z nielotnej pozostałości, a potem waży się z dokładnością do 0,01 g. Następnie zawartość tygla przenosi się na sito laboratoryjne z oczkami okrągłymi o średnicy 1 mm. Większe kawałki koksu (nielotnej pozostałości) przenosi się pincetą z powrotem do tygla, a resztę przesiewa ręcznie. Pozostałość na sicie (odsiew) także przenosi się do tygla i całość waży z dokładnością do 0,01 g.

Zawartość tygla poddaje się bębnowaniu przez 5 minut, uruchamiając równocześnie stoper. Po tym czasie zawartość bębna ponownie przesiewa się; otrzymany odsiew daje się do tygla i całość ponownie waży się. Postępując tak, jak to opisano powyżej, wykonuje się jeszcze dwa razy ten sam cykl czynności.

### 8.3.3. Obliczanie wyników

Zdolność spiekania węgla, wyrażoną liczbą Rogi (RI) oblicza się za pomocą wzoru:

$$RI = \frac{100}{3(m_1 - m)} \left( \frac{m_2 + m_5}{2} + m_3 + m_4 - 3m \right), \% \quad (8.6)$$

gdzie: RI - zdolność spiekania,

m - masa tygla, g,

m<sub>1</sub> - masa tygla z koksiem (niełatwą pozostałością), otrzymaną po odgazowaniu, g,

m<sub>2</sub> - masa tygla wraz z odsiewem koksiu (> 1 mm) przed pierwszym bębnowaniem, g,

m<sub>3</sub> - masa tygla wraz z odsiewem koksiu po pierwszym cyklu bębnowania, g,

m<sub>4</sub> - masa tygla wraz z odsiewem koksiu po drugim cyklu bębnowania, g,

m<sub>5</sub> - masa tygla wraz z odsiewem koksiu po trzecim cyklu bębnowania, g.

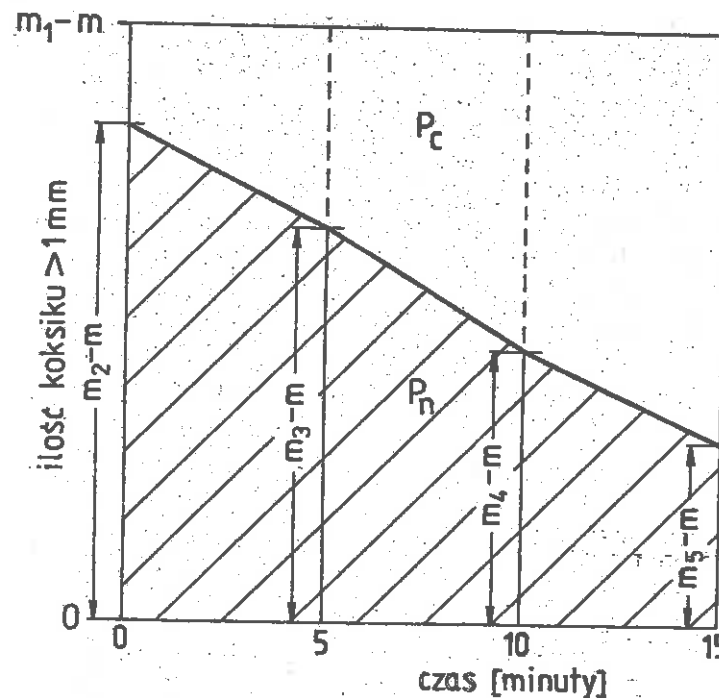
Dopuszczalna różnica pomiędzy wynikami oznaczeń wykonanych w jednym laboratorium z jednej i tej samej próbki analitycznej, przy wskaźniku spiekalności do 20, powinna wynosić 3 jednostki, przy wskaźniku spiekalności > 20 - 5 jednostek.

Dopuszczalna różnica pomiędzy wynikami oznaczeń wykonanych w różnych laboratoriach z jednej i tej samej próbki laboratoryjnej, przy wskaźniku spiekalności do 20, powinna wynosić 5 jednostek, a przy wskaźniku spiekalności > 20 - 7 jednostek.

Za wynik końcowy oznaczania przyjmuje się średnią arytmetyczną wyników dwóch oznaczeń, które nie różnią się więcej, niż wynosi dopuszczalna różnica.

W przypadku gdy różnice pomiędzy wynikami równoległych oznaczeń przekracza dopuszczalne wartości, należy wykonać trzecie oznaczenie i jako wynik końcowy przyjąć średnią arytmetyczną dwóch najbardziej zbliżonych wyników. W przypadku gdy trzeci wynik oznaczania znajduje się w zakresie dopuszczalnych różnic, wynik końcowy będzie średnią arytmetyczną wyników trzech oznaczeń.

Interpretację wzoru (8.6) przedstawiono na rysunku 8.15. Jak widać z tego rysunku, zdolnością spiekania nazywamy (wyrażony w procentach) stosunek powierzchni P<sub>n</sub>, zawartej pomiędzy osiami układu a krzywą ściekalności, do powierzchni całkowitej P<sub>c</sub>.

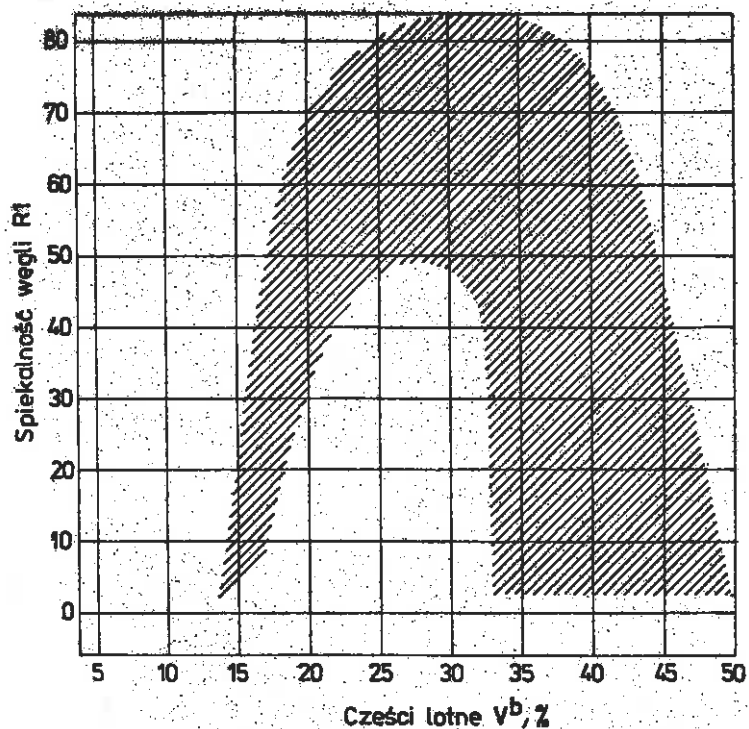


Rys. 8.15. Interpretacja graficzna wzoru (8.6)

Wartości RI dla poszczególnych węgli przedstawiono na rysunku 8.16, na którym zawartość części lotnych charakteryzuje typ węgla [25]. Z rysunku tego widać, że największą spiekalność wykazują węgle typu 34 i 35. Spiekalność węgli o niższym stopniu uwęglenia oraz węgli o wysokim stopniu uwęglenia zmniejsza się praktycznie do zera, co dodatkowo zostało przedstawione w tabeli 8.2.

A więc można przyjąć taki podział węgli wyrażony liczbą Rogi (RI) [24]:

- węgle niespiekalne 0
- węgle bardzo słabo spiekalne < 20
- węgle słabo spiekalne 20 ÷ 30
- węgle średnio spiekalne 30 ÷ 40
- węgle dobrze spiekalne 40 ÷ 60
- węgle bardzo dobrze spiekalne > 60



Rys. 8.16. Spiekalność węgla o różnym stopniu uwęglenia [ 37 ]

T a b e l a 8.2

Klasyfikacja węgla kamiennych ze względu na zdolność spiekania - liczba Rogi (RI), %

| Typ węgla   | 31  | 32       | 33        | 34   | 35   | 36   | 37  | 38  | 41              | 42 | 43 |
|-------------|-----|----------|-----------|------|------|------|-----|-----|-----------------|----|----|
| Liczba Rogi | < 5 | > 5 ÷ 40 | > 40 ÷ 55 | > 55 | > 45 | > 45 | ≥ 5 | < 5 | nie normuje się |    |    |

#### 8.4. OZNACZANIE SPIEKALNOŚCI METODĄ GRAY-KINGA

Inną metodę oznaczania spiekalności węgla jest metoda Gray-Kinga - PN-73/G-04519. Zasada jej polega na ogrzaniu węgla bez domieszek schudzających (gdy węgiel nie zwiększa lub nieznacznie zwiększa swoją objętość) albo z domieszkami schudzającymi (gdy węgiel znacznie zwiększa swoją objętość podczas ogrzewania). Następnie porównuje się wygląd i kształt otrzymanego koksiku z wzorcami, które są przedstawione na rysunku 8.17.

##### 8.4.1. Aparatura i przyrządy












- Piec rurowy, wyposażony w termostator, który umożliwia pomiar przyrostu temperatury o 5 K na minutę w przedziale 573 ÷ 873 K (300 ÷ 600°C), rys. 8.18. Piec jest umieszczony w osłonie izolacyjnej, która umożliwia utrzymanie temperatury 873 K (600°C) przez 15 minut. Stosuje się także piec wieloretortowy.
- Retorta wykonana z kwarcu lub szkła odpornego na wysoką temperaturę, rys. 8.19.
- Tłoczek wykonany ze szkła lub metalu, który zakończony jest krążkiem o średnicy mniejszej od średnicy wewnętrznej retorty.
- Odbieralnik wykonany ze szkła w kształcie U-rurki.

##### 8.4.2. Materiały

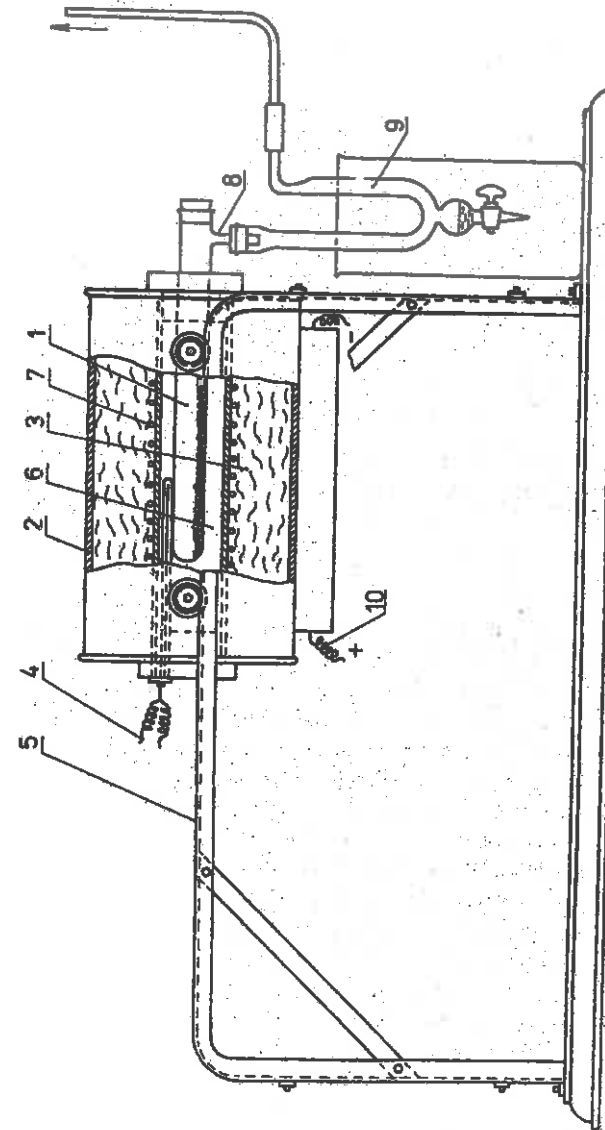
Węgiel elektrodowy, charakteryzujący się następującymi właściwościami:

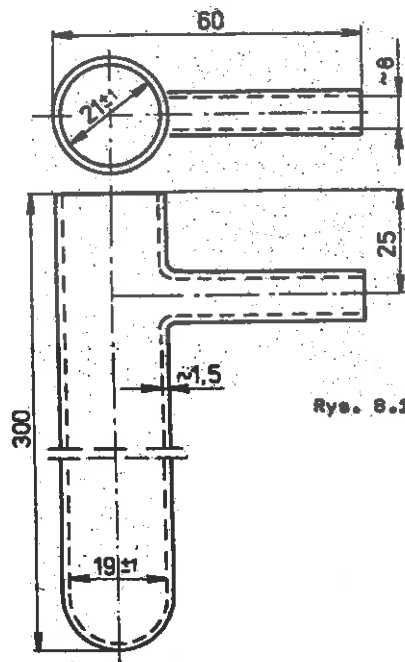
- zawartość wilgoci - < 1%.
- zawartość części lotnych - < 1,5%.
- zawartość popiołu - < 5%.
- zawartość ziarn - < 0,2 mm - 100%, w tym 60 ÷ 90% ziarn < 0,1 mm.

Można również stosować inny materiał wzorcowy, pod warunkiem, że otrzymane wyniki nie będą się znacznie różniły od wyników oznaczeń przy użyciu węgla przeznaczonego do produkcji elektrod. Takim materiałem może być przesiew wzorcowego antracytu, odpowiednio przygotowany, tak żeby skład granulometryczny był taki jak dla węgla elektrodowego, który się otrzymuje w trakcie przygotowania mieszanki schudzającej przy oznaczaniu zdolności spiekania metodą Rogi.

|                |  |  |  |
|----------------|--|--|--|
| A              |   | koks proszkowaty   |  |
| B              |   | koks lekko spieczony, który łatwo kruszy się przy dotknięciu | koksy o objętości równej objętości węgla wziętego do oznaczenia                |
| C              |   | koks spieczony, łatwo tamiwy                                 |  |
| D              |   | koks spieczony, średniej twardości                           | koksy o objętości znacznie mniejszej od objętości węgla wziętego do oznaczenia |
| E              |   | koks spieczony, zwykle spekany, twardy                       |  |
| F              |   | koks twardy, może być spekany                                | koksy o objętości znacznie mniejszej od objętości węgla wziętego do oznaczenia |
| G              |   | koks twardy nie skurczony (koks „wzorcowy”)                  | objętość koksu równa objętości węgla wziętego do oznaczenia                    |
| G <sub>1</sub> |   | koks lekko wydęty, twardy                                    | objętość koksu większa niż objętość węgla wziętego do oznaczenia               |
| G <sub>2</sub> |   | koks średnio wydęty, twardy                                  |  |
| G <sub>3</sub> |   | koks silnie wydęty   |  |
| G <sub>4</sub> |  | jak typ G  |  |

Rys. B.17. Wzorcowe kształty typu koksu według Gray-Kinga [ 37 ]

Rys. B.18. Piec jednorzutowy: 1 - retorta, 2 - osłona metalowa, 3 - seczka szmatowa lub magnezowo-  
-asbestowa, 4 - termoizolacja, 5 - szyny, 6 - szyny, 7 - uszczelnienie grzewcze, 8 - tubus,  
9 - odbieralnik, 10 - przewód elementu grzewczego



Rys. 8.19. Retorta Gray-Kinga

#### 8.4.3. Przygotowanie próbek i aparatury do badań

Gdy oznaczenie ma dotyczyć klasyfikacji węgla, to węgiel musi być wydobyty nie wcześniej niż 7 dni przed wykonaniem, a zawartość popiołu w próbce nie powinna przekraczać 10%. Jeżeli przekracza - wówczas należy próbkę wzbogacić w cieczy ciężkiej, z tą jednak uwagą, że do wzbogacenia próbki węgla o uziarnieniu < 3 mm należy używać cieczy organicznych (czterochlorek węgla lub jego mieszanina z ksylenem).

Do oznaczenia spiekalności pobiera się próbkę analityczną. Powinna być ona pobrana w dniu oznaczenia. Jeżeli została pobrana wcześniej, wówczas należy ją przechowywać w próżni bądź azocie. Przed przystąpieniem do oznaczenia należy wykonać sprawdzenie równomierności ogrzewania pieca. W tym celu, w trzech punktach retorty, oddalonych o  $30 \div 50$  mm od siebie i około 150 mm od zatopionego końca retorty, mierzy się temperaturę za pomocą termoelementu kontrolnego. Końcówka termoelementu musi przylegać do ścianki retorty w miejscu, gdzie będzie znajdować się próbka węgla. Po nałożeniu korka gumowego na termoelement i zamknięciu retorty, całość wkłada się do pieca ogrzanego do temperatury 573 K (300°C). Piec ogrzewa się dalej do temperatury 863 K (590°C), z przy-

rostem temperatury 5K na minutę, i co 10 minut odczytuje się temperaturę  $T_k$ , maksymalną przez termoelement umieszczony wewnątrz retorty, i temperaturę maksymalną przez termoelement umieszczony w piecu.

Dla każdego odczytu temperatury oblicza się temperaturę teoretyczną  $T_T$  za pomocą wzoru:

$$T_T = 573 + 5t, \text{ K} \quad (8.7)$$

gdzie:  $t$  - czas mierzony od chwili ogrzania retorty do 573 K (300°C) według wskazania termoelementu kontrolnego, min.

Piec może być używany wówczas, gdy temperatury maksymalne przez termoelement kontrolny w trzech punktach retorty nie różnią się więcej niż  $0 \pm 10$  K od temperatur maksymalnych przez termoelement umieszczony w piecu.

#### 8.4.4. Wykonanie oznaczenia

W próbce analitycznej określa się wskaźnik wolnego wydymania (patrz podrozdział 8.2), a następnie na podstawie tabeli 8.3, korelację tegoż wskaźnika ze wskaźnikiem Gray-Kinga.

Tabela 8.3

Orientacyjne oznaczenia typu koksu według Gray-Kinga [37]

| Wskaźnik wolnego wydymania           | 0 - $\frac{1}{2}$ | 1 - $1\frac{1}{2}$ | 2 - $2\frac{1}{2}$ | 3 - $3\frac{1}{2}$ | 4 - $4\frac{1}{2}$ | 5 - 6                          | $6\frac{1}{2}$ - 8 | $8\frac{1}{2}$ - 9 |
|--------------------------------------|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------------------|--------------------|--------------------|
| Orientacyjny typ koksu wg Gray-Kinga | A-B               | C-D                | D-E                | D-G                | G <sub>2</sub>     | G <sub>3</sub> -G <sub>4</sub> | G <sub>5</sub>     | G <sub>7</sub>     |

#### 8.4.4.1. Oznaczenia typu koksa A ÷ G<sub>2</sub> (rys. 8.17)

Z próbki analitycznej, mieszanej przez 1 minutę, pobiera się odważkę  $20 \pm 1$  g węgla z 10 różnych punktów. Odważkę daje się do retorty, którą ustawi się poziomo tubusem w dół, i wkłada się do niej tłoczek, umieszczając go w odległości 150 mm od zatopionego końca retorty. Z kolei rozprowadza się równą warstwę węgla w przestrzeni ograniczonej tłoczkiem. Czyni się to przez wahadłowe poruszenie retorty. Węgiel, który przedostał się przez tłoczek, należy dosunąć powtórnie do warstwy odważki. Po ujęciu tłoczka, pomiędzy warstwę odważki i tubusa, umieszcza się krążek azbestowy z otworem umożliwiającym ujście gazów. Drugi krążek,

bez otworu, umieszcza się pomiędzy ujściem tubusa i otworem retorty, który to otwór należy zamknąć korkiem wykonanym z gumy. Tubus retorty łączy się z odbieralnikiem produktów ciekłych, połączonym uprzednio z przewodem do odprowadzania gazów. Pomiedzy odbieralnikiem i przewodem odprowadzającym gazy zaleca się umieszczanie odbieralnika z rudą darniową dla pochłaniania siarkowodoru  $H_2S$ .

W pozycji poziomej wkłada się retortę do ogrzanego uprzednio pieca do temperatury 598 K ( $325^{\circ}C$ ). Po złożeniu retorty do pieca należy tak regulować ogrzewanie, ażeby w ciągu  $3 \frac{1}{2}$  7 minut osiągnął on początkową wartość temperatury, to jest 598 K ( $325^{\circ}C$ ). W dalszym ciągu ogrzewa się piec w ten sposób, żeby przyrost temperatury był stały i wynosił 5 K na minutę, aż do osiągnięcia 863 K ( $590^{\circ}C$ ). Po osiągnięciu temperatury 873 K ( $600^{\circ}C$ ), retortę w piecu pozostawia się przez 15 minut, a następnie wyciąga się ją w celu ochłodzenia. Po odłączeniu odbieralnika od tubusu retorty i wyjęciu korka oraz krążków azbestowych, wyjmuje się koksik i porównuje z kształtami wzorcowymi.

Jako typ koksu badanego węgla przyjmuje się symbol literowy, który odpowiada kształtowi wzorcowemu najbardziej zbliżonemu do otrzymanego koksiku.

#### 8.4.4.2. Oznaczenie typu koksu powyżej $G_2$ (rys. 8.17)

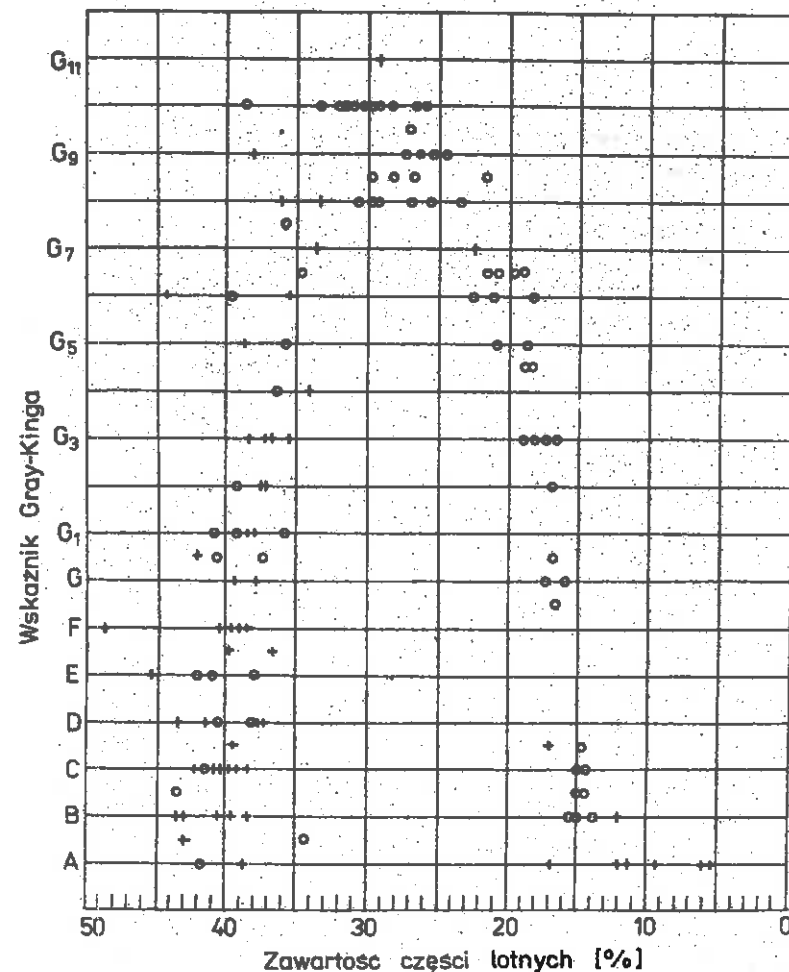
Po odważeniu całkowitej liczby gramów koksu elektrodowego  $x$  (równą liczbie przy symbolu literowym  $G$ ), przenosi się go do szczelnie zamykanego słoika. Następnie pobiera się 1 waży (20 -  $x$ ) g węgla i umieszcza w słoiku z odważką węgla elektrodowego. Po zamknięciu słoika miesza się przez 5 minut jego zawartość poprzez poruszanie w różnych kierunkach. Tak otrzymaną mieszaninę przenosi się do retorty. Dalej wykonanie oznaczenia wykonuje się tak, jak to opisano powyżej. Jeżeli otrzymany koksik ma kształt zbliżony do koksu wzorcowego  $G$ , wówczas oznaczenie powtarza się przy użyciu mieszaniny zawierającej o 1 g mniej węgla elektrodowego. Gdy otrzymany koks ma kształt zbliżony do kształtu koksu pod typem  $G$ , wówczas oznaczenie powtarza się przy użyciu mieszaniny zawierającej większą liczbę (całkowitą) gramów węgla elektrodowego.

Natomiast gdy otrzymany kształt koksiku jest zbliżony do kształtu koksu wzorcowego nad typem  $G$ , to oznaczenie powtarza się przy użyciu mieszaniny zawierającej mniejszą liczbę (całkowitą) gramów węgla elektrodowego.

Po zakończeniu oznaczenia przyjmuje się typ koksu oznaczony literą  $G$ . Litera ta jest uzupełniona cyfrą równą najniższej liczbie gramów węgla elektrodowego zawartego w badanym węglu. A więc symbol koksu będzie miał postać  $G_x$ . Wyniki dwóch oznaczeń koksu, otrzymanego z tej samej próby, w tym samym laboratorium (bądź też innym) winny być sobie

równe. Za wynik przyjmuje się typ koksu otrzymany z co najmniej dwóch wyników.

Wartość wskaźnika Gray-Kinga dla poszczególnych węgli przedstawiono na rysunku 8.20, na którym zawartość części lotnych charakteryzuje typ węgla (porównaj tab. - podrozdział 8.1). Jak widać z tego rysunku, spiekalność zmienia się w szerokich granicach; jest to związane z uwęglaniem.



Rys. 8.20. Zależność pomiędzy zawartością części lotnych a wskaźnikiem Gray-Kinga

### 8.5. OZNACZANIE CIŚNIENIA ROZPRĘŻANIA

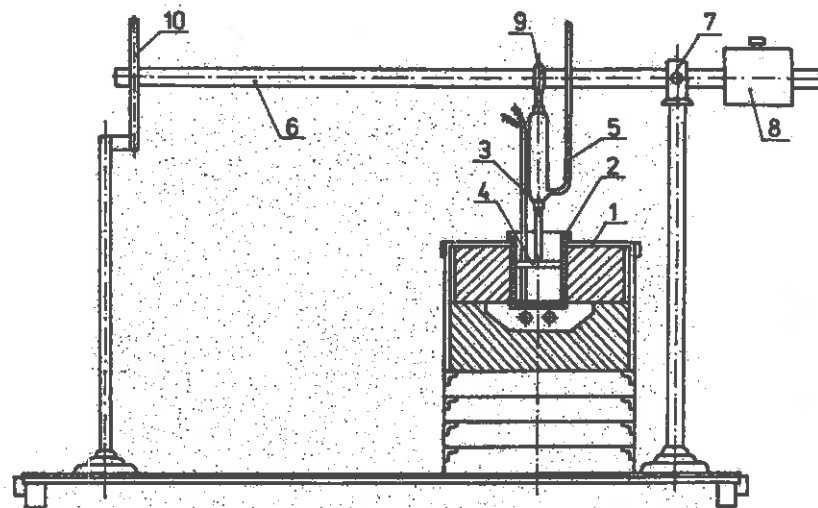
W temperaturach  $623 \pm 793$  K ( $350 \pm 520^\circ\text{C}$ ) węgiel przechodzi w stan plastyczny. Przed przejściem w stan plastyczny topniejące składniki substancji organicznej wypełniają wszelkie pory i dlatego następuje zmniejszenie objętości ogrzewanego węgla. W stanie plastyczności następuje wzrost wydzielania się gazów. Gazy rozkładowe gromadzą się wewnątrz masy plastycznej, tworząc pory (kawerny), w których ciśnienie wzrasta do pewnego stopnia, po czym gazy te uchodzą na zewnątrz. Ciśnienie to nazywamy ciśnieniem rozprężania [31].

Ciśnienie rozprężania jest to maksymalne ciśnienie ( $P_{\text{max}}^p$ ), które występuje podczas ogrzewania próbki węgla w stałej objętości w ściśle określonych warunkach. Ciśnienie rozprężania jest cechą charakterystyczną węgla, dającą w przybliżeniu ocenę zachowania się tegoż węgla w trakcie koksowania. Oznaczanie ciśnienia rozprężania wykonuje się zgodnie z PN-73/G-04522. Zasada tej metody polega na pomiarze zmian poziomu rtęci w manometrze rtęciowym, wywołanych ciśnieniem powstałym w wyniku ogrzewania węgla, i na odczytaniu z wykresu cechowania manometru siły wywieranej na tłoczek, umieszczony na badanej węglu, oraz na obliczeniu na tej podstawie ciśnienia rozprężania.

#### 8.5.1. Aparatura i przyrządy

- Aparatura do oznaczenia ciśnienia rozprężania od  $0 \pm 0,4$   $\text{kg/cm}^2$  (39 kPa) - rysunek 8.21. W skład tej aparatury wchodzi:

- piec elektryczny (1) - rys. 8.21 - składający się z dwóch kształtek szamotowych: górnej - o wymiarach  $230 \times 230 \times 79$  mm z otworem o średnicy 72 mm, i dolnej -  $230 \times 230 \times 90$  mm z wgłębieniem na pręty grzejne. Regulację ogrzewania przeprowadza się za pomocą opornika, który w obwód włączony jest szeregowo z prętami grzejnymi;
- tygiel wykonany ze stali żaroodpornej (2) - rys. 8.21 i rys. 8.22, z wymiennym dnem dziurkowanym. W dnie tygla znajduje się wgłębienie do umieszczenia końcówki termoelementu,
- termoelement PtRh 10 - Pt(3) - rys. 8.21, który znajduje się w osłonie ceramicznej o średnicy zewnętrznej poniżej 12 mm. Termoelement połączony jest z przyrządem, który wskazuje bądź rejestruje temperaturę,
- tłoczek wykonany ze stali żaroodpornej (4) - rys. 8.21 i rys. 8.23,
- manometr rtęciowy (5) - rys. 8.21 i rys. 8.24. Główną częścią tego manometru jest cylinder stalowy o  $\varnothing$  wewnętrznej 22,5 mm. Cylinder składa się (rys. 8.24) ze zbiorniczka (1), który napełniony jest rtęcią. Na zbiorniczek nakręcona jest tulejka (2). Membrana (3) z elastycznej gumy o grubości  $1 \pm 2$  mm znajduje się pomiędzy zbiorniczkiem i tulejką. Za-



Rys. 8.21. Aparatura do oznaczania ciśnienia rozprężania od  $0$  do  $0,4$   $\text{kg/cm}^2$  (39 kPa): 1 - piec elektryczny, 2 - tygiel żaroodporny, 3 - termoelement, 4 - tłoczek, 5 - manometr rtęciowy, 6 - dźwignia dwuramienna, 7 - oś obrotu dźwigni, 8 - obciążnik, 9 - gniazdko, 10 - przewód

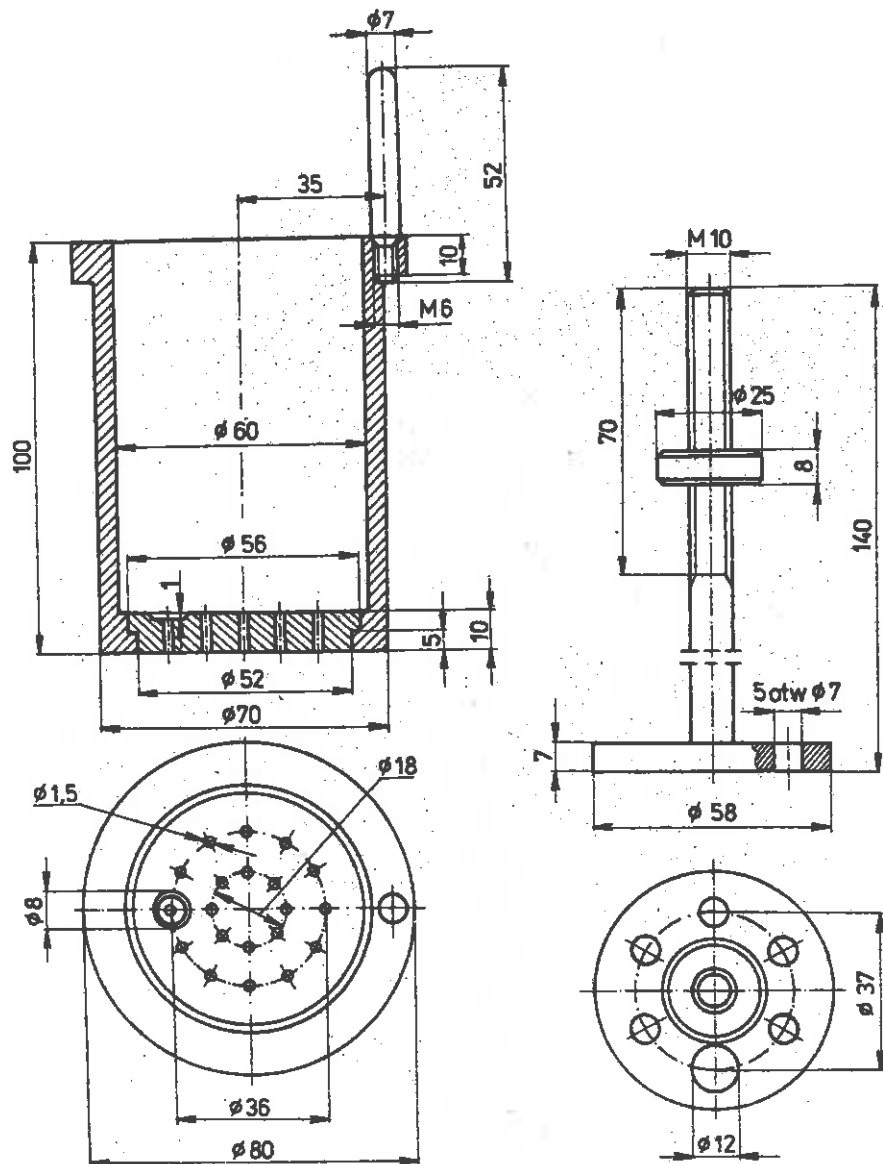
kręcając tulejkę dociskamy membranę do zbiorniczka, co przyczynia się do jego oddzielenia od górnej części cylindra. Dolna część zbiorniczka połączona jest za pomocą wkrętki (4) z kapilarą szklaną (5), która u góry jest zamknięta. W tulejce (2) znajduje się tłoczek (6) o średnicy 0,5 mm, mniejszej od średnicy wewnętrznej tulejki. W zależności od siły wywieranej na tłoczek zmienia się poziom słupka rtęci w kapilarze,

- dźwignia dwuramienna (6) - rys. 8.21 - o długości 750 mm, której oś obrotu znajduje się w punkcie (7), przesuwająca się w przewodzie (10),
- obciążnik (8), który ma na celu równoważyć masę dźwigni (6).

- Aparatura do oznaczania ciśnienia rozprężania powyżej  $0,4$   $\text{kg/cm}^2$  (39 kPa) - rys. 8.25. W skład tej aparatury wchodzi:

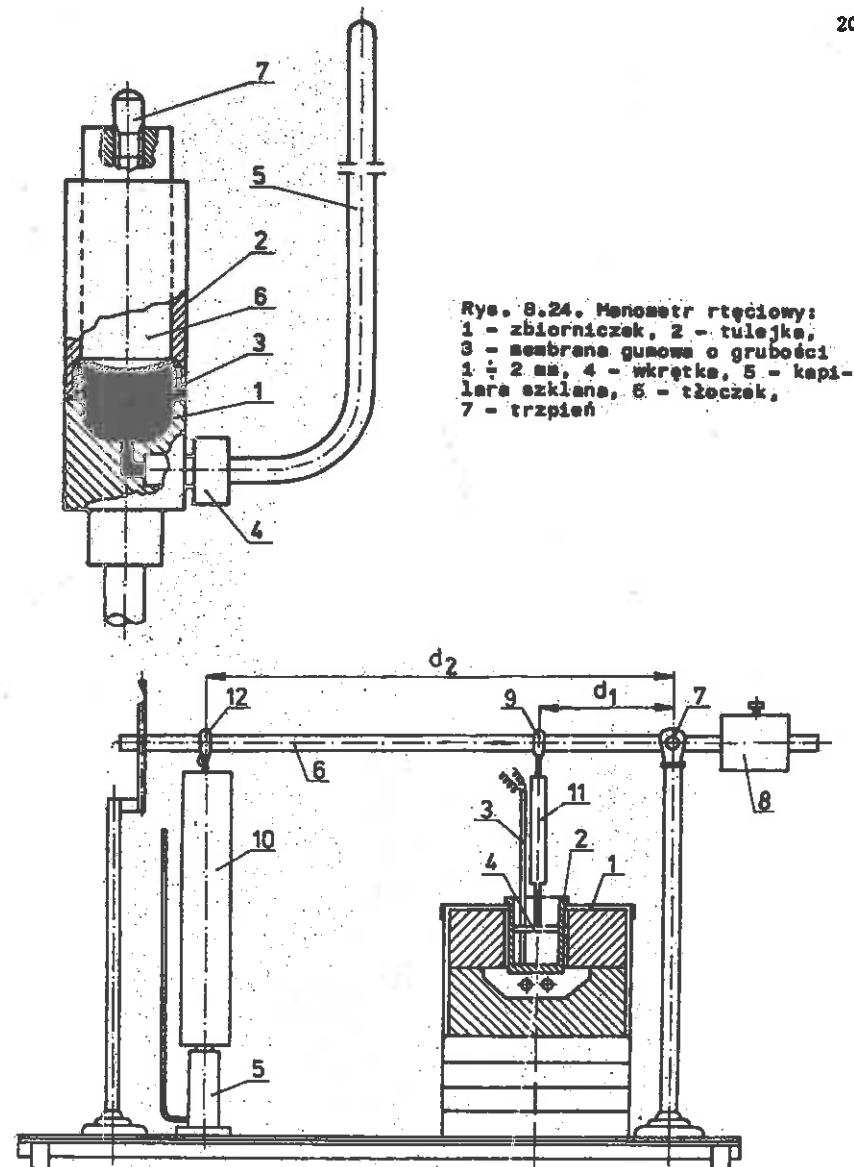
- piec (1),
- tygiel (2),
- termoelement (3),
- tłoczek (4),
- nasadka (11), która połączona jest z tłoczkiem (4); średnica zewnętrzna nasadki (d - rys. 8.26) powinna być taka, aby masa tłoczka z nasadką wynosiła około 440 g,





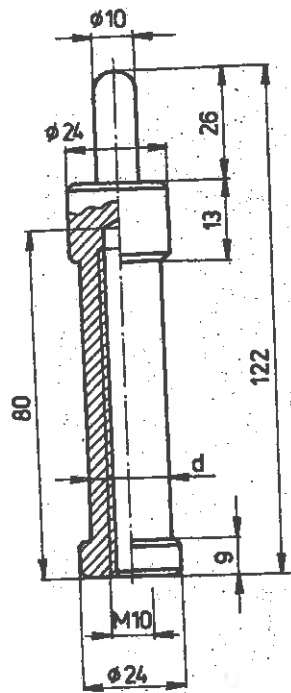
Rys. 8.22. Tygiel ze stali żaroodpornej

Rys. 8.23. Tłoczek ze stali żaroodpornej

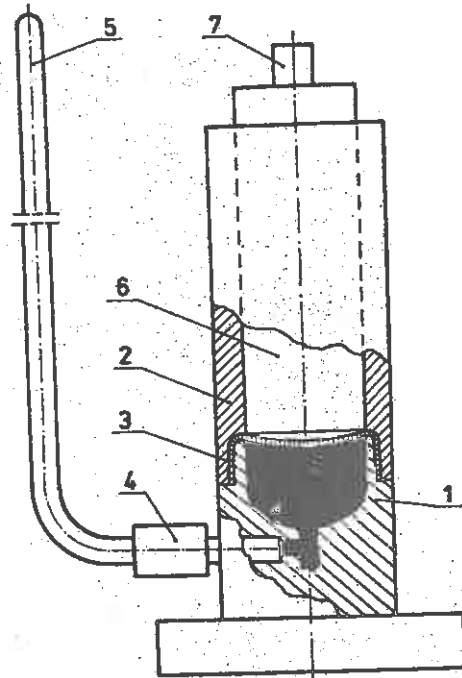


Rys. 8.24. Manometr rtęciowy:  
1 - zbiorniczek, 2 - tulejka,  
3 - membrana gumowa o grubości  
1 - 2 mm, 4 - wkrętka, 5 - kapila-  
rka szklana, 6 - tłoczek,  
7 - trzpień

Rys. 8.25. Aparatura do oznaczenia ciśnienia rozprężania  $> 0,4 \text{ kg/cm}^2$ :  
1 - piec elektryczny, 2 - tygiel, 3 - termoelement, 4 - tłoczek, 5 - ma-  
nometr rtęciowy, 6 - dźwignia dwuramienna, 7 - oś obrotu dźwigni,  
8 - obciążnik, 9 - gniazdko, 10 - obciążniki, 11 - nasadka, 12 - unoco-  
wanie obciążnika

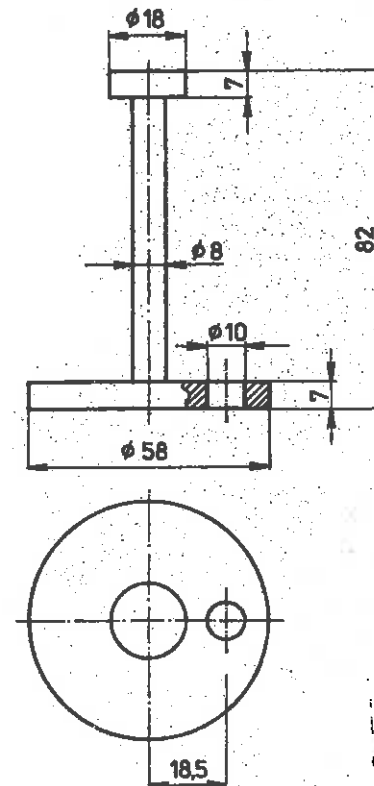


Rys. 8.26. Nasadka

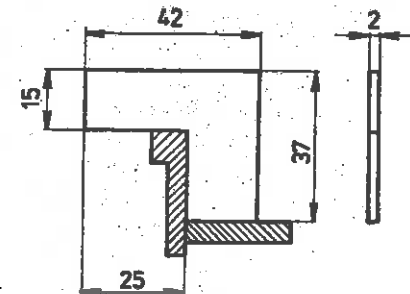
Rys. 8.27. Manometr do oznaczenia ciśnienia rozprężania powyżej  $0,4 \text{ kg/cm}^2$  ( $39 \text{ kPa}$ ); oznaczenie takie samo jak na rys. 8.24

- manometr rtęciowy (6) - rys. 8.25 i rys. 8.27, o średnicy zewnętrznej cylindra  $35,7 \text{ mm}$ ,
  - dźwignia dwuramienna (6), taka sama jak przy pomiarze ciśnienia rozprężania do  $2,4 \text{ kg/cm}^2$  ( $239 \text{ kPa}$ ) lub dźwignia o długości około  $1300 \text{ mm}$ ,
  - obciążnik (8),
  - obciążniki o masie  $10 \text{ kg}$  i  $20 \text{ kg}$ .
- Oraz inne urządzenia, takie jak:
- przyrząd do ubijania węgla wykonany ze stali - rys. 8.28,
  - szablon metalowy - rys. 8.29,

- krążek metalowy o masie  $0,5 \text{ kg}$  z otworem w środku o średnicy takiej, żeby mógł wejść trzpień manometru (7) - rys. 8.27.



Rys. 8.28. Przyrząd do ubijania odważki węgla w tyglu



Rys. 8.29. Szablon metalowy

### 8.5.2. Przygotowanie aparatury

Do oczyszczonego zbiorniczka manometru przymocowuje się za pomocą glejty i gliceryny przemytą kwasem solnym kapilarę. Przy otwartej u góry kapilarze napełnia się rtęcią zbiorniczek, usuwając pęcherzyk powietrza ze ścianek za pomocą drutu. Następnie na zbiorniczek z rtęcią nakręca się cylinder z umieszczoną w nim membraną. Po sprawdzeniu poziomu rtęci w kapilarze z poziomą rtęcią w cylindrze i w przypadku, gdy poziom jest równy, kapilarę zamyka się pakiem lub lakian. Jeżeli poziom rtęci w kapi-

larze jest wyższy, to po nałożeniu tłoczka (8) - rys. 8.24 i naciśnięciu go doprowadza się do przelania nadciśnienia rtęci przez górny otwór kapilarny tak, aby po zdjęciu tłoczka poziom rtęci w kapilarze znajdował się na poziomie rtęci w cylindrze manometru. Do kapilary przycocowuje się skalę milimetrową w ten sposób, aby poziom rtęci odpowiadał punktowi zerowemu skali. Następnie sprawdza się szczelność manometru, obciążając jego tłoczek krążkiem metalowym i odważnikiem o masie 10 kg. Manometr jest szczelny wówczas, jeżeli przez okres 30 minut poziom rtęci nie zmienia się.

Dalszą czynnością jest wycechowanie manometru przez obciążenie tłoczka kolejnymi odważnikami o masie 0,5; 1; ...; 10 kg i notowanie odpowiednich poziomów rtęci w kapilarze. Z otrzymanych wartości sporządza się wykres zależności poziomu rtęci w kapilarze od obciążenia tłoczka manometru.

Następnie przygotowuje się tygiel z odważką węgla. Na dno tygla daje się krążek azbestowy, o grubości 1 mm, z otworem dla osłony termoelementu. Ścianki tygla przy dnie wykłada się bibułą do suszenia, o wymiarach 55 x 200 mm. W odległości 18,5 mm od środka tygla umieszcza się pręt metalowy z tulejką papierową, której średnica wewnętrzna powinna odpowiadać zewnętrznej średnicy termoelementu.

Do tygla daje się w czterech porcjach 80 g węgla, odważonego z dokładnością do 0,01 g. Każdą porcję, po wypoianiu do tygla, wyrównuje się przyrządem do ubijania - rys. 8.28 - bądź przez nacisk lub uderzenie młotkiem. W trakcie ubijania pręt z tulejką papierową powinien wystawać przez otwór w przyrządzie do ubijania. Wysokość warstwy węgla ustala się za pomocą szablonu - rys. 8.29, opartego na kołnierzu tygla i na powierzchni przyrządu do ubijania. Po wypoianiu ostatniej porcji i ubiciu jej, na powierzchnię węgla kładzie się krążek azbestowy z otworem na osłonę termoelementu. Bibużkę wystającą zagina się na krążek azbestowy.

#### 8.5.3. Wykonanie oznaczenia

Do oznaczenia ciśnienia rozprężania stosuje się próbkę analityczną węgla o wielkości ziarn poniżej 1,4 mm. Jeżeli węgiel zawiera ponad 15% popiołu, wówczas próbkę węgla wzbogaca się, w celu obniżenia zawartości popiołu.

Oznaczenie wykonuje się za pomocą aparatury - rys. 8.21. Na krążek azbestowy daje się tłoczek (4), który połączony jest z manometrem rtęciowym. Pręt z tulejką powinien przejść przez otwór w tłoczku. Po uruchomieniu ogrzewania pieca i osiągnięciu 523 K (250°C), wstawia się do niego tygiel z manometrem. W miejsce po wysunięciu pręta metalowego z tulejki papierowej daje się termoelement. Ramię dźwigni jest unieru-

chomione w położeniu poziomym poprzez zasłeczkę, która przechodzi przez prowadnicę (10). Trzpień (7) - rys. 8.24 - manometru musi być połączony z gniazdkiem (9) - rys. 8.21 - tak, aby poziom rtęci w kapilarze nie uległ zmianie. Ogrzewanie pieca należy tak regulować, aby w czasie 30 minut od wstawienia tygla do pieca temperatura przy jego dnie wynosiła 523 K (250°C). Jeżeli zostanie osiągnięta ta temperatura, wówczas opornikiem reguluje się dopływ prądu do pieca w ten sposób, aby otrzymać przyrost temperatury 10 K/min. Co 5 minut należy odczytywać poziom rtęci w kapilarze.

W celu uniknięcia tworzenia się grafitu w czasie ogrzewania, przestrzeń pomiędzy prętami grzejnymi i dnem tygla przedmuchuje się sprężonym powietrzem. Oznaczenie należy uznać za zakończone, jeżeli rtęć po osiągnięciu najwyższego poziomu zaczyna się obniżać.

#### 8.5.4. Oznaczenie ciśnienia rozprężania powyżej 0,4 do 1,4 kg/cm<sup>2</sup> (39 ÷ 137 kPa)

Należy je wykonać za pomocą aparatury pokazanej na rysunku 8.25, przy zastosowaniu dźwigni (6). Na odważkę węgla w tyglu nakłada się krążek azbestowy, a na nim tłoczek (4) z nasadką (11). Pręt z tulejką powinien przejść przez otwór dla termoelementu w tłoczku. Po włączeniu ogrzewania pieca i otrzymaniu temperatury 523 K (250°C), w miejscu, gdzie będzie się znajdować dno tygla, wstawia się do pieca tygiel z tłoczkiem i nasadką. W miejsce pręta, po wysunięciu, daje się termoelement. Z kolei doprowadza się tłoczek z nasadką do zetknięcia z gniazdkiem (9) - rys. 8.25, które znajduje się na dźwigni.

Na tłoczek daje się obciążenie o masie 10 kg, które umocowane jest na dźwigni tak, że cały ciężar spoczywa na tłoczku manometru. Punkt (12) umocowania obciążnika na ramieniu dźwigni od osi obrotu dźwigni powinien mieć odległość 4 razy większą niż punkt (4) zetknięcia tłoczka z ramieniem dźwigni i jej osi obrotu ( $d_2 > 4d_1$ ). Dależe postępowanie jest takie samo jak przy oznaczaniu ciśnienia rozprężania od 0 ÷ 0,4 kg/cm<sup>2</sup> (39 kPa).

#### 8.5.5. Oznaczenie ciśnienia rozprężania powyżej 1,4 do 2,4 kg/cm<sup>2</sup> (137 ÷ 235 kPa)

Wykonuje się je za pomocą aparatury pokazanej na rysunku 8.25, przy użyciu dźwigni (6) i stosując obciążnik (10) o masie 20 kg. Można też stosować dźwignię o długości około 1300 mm i obciążnik o masie 10 kg umocowany w odległości  $d_2 > 4d_1$ . Dależe postępowanie jest takie samo jak przy oznaczaniu ciśnienia rozprężania powyżej 0,4 do 1,4 kg/cm<sup>2</sup> (39 ÷ 137 kPa).

### 8.5.6. Oznaczanie ciśnienia rozprężania powyżej $2,4 \text{ kg/cm}^2$ (235 kPa)

Wykonuje się za pomocą aparatury przedstawionej na rys. 8.25, przy zastosowaniu dźwigni (6), o długości 1300 mm, oraz obciążnika (10) o masie 20 kg. Ciąg wykonuje się tak samo jak przy oznaczaniu rozprężania powyżej  $0,4$  do  $1,4 \text{ kg/cm}^2$  (39 + 137 kPa).

### 8.5.7. Obliczanie wyników oznaczeń

#### 8.5.7.1. Obliczanie wyników oznaczania ciśnienia rozprężania od 0 do $0,4 \text{ kg/cm}^2$ (39 kPa)

Ciśnienie rozprężania węgla ( $P_{\max}$ ) oblicza się za pomocą wzoru:

$$P_{\max} = 0,0395 (q + a), \text{ kg/cm}^2 \quad (8.8)$$

gdzie: 0,0395 - odwrotność powierzchni tłoczka,  $\text{cm}^{-2}$ ,

$q$  - siła wywierana na tłoczek (odczytana z wykresu wycechowania manometru i odpowiadająca najwyższemu poziomowi rtęci w kapilarze), kg,

$a$  - ciężar tłoczka łącznie z manometrem rtęciowym, kg.

W celu wyrażenia wyniku ( $P_{\max}$ ) w jednostkach SI (kPa) należy otrzymany wynik pomnożyć przez 98.

#### 8.5.7.2. Obliczanie wyników oznaczania ciśnienia rozprężania powyżej $0,4 \text{ kg/cm}^2$ (39 kPa)

Ciśnienie rozprężania oblicza się za pomocą wzoru:

$$P_{\max} = \frac{0,0395 d_2}{d_1} (q_1 - q_2) + 0,0395 b, \text{ kg/cm}^2 \quad (8.9)$$

gdzie: 0,0395 - jak we wzorze (8.8),

$d_1$  - odległość (rys. 8.25) punktu zetknięcia tłoczka z nasadką z gniazdkiem (8) na ramieniu dźwigni od osi obrotu dźwigni (7), cm,

$d_2$  - odległość (rys. 8.25) punktu (12) umocowania obciążnika (10) na ramieniu dźwigni od osi obrotu dźwigni (7), cm,

$q_1$  - ciężar obciążnika umieszczonego na manometrze, kg,

$q_2$  - siła wywierana na tłoczek (odczytana z wykresu cechowania manometru, odpowiadająca najwyższemu poziomowi rtęci w kapilarze), kg,

$b$  - ciężar tłoczka z nasadką, kg.

W celu wyrażenia wyniku ( $P_{\max}$ ) w jednostkach SI (kPa) należy otrzymany wynik pomnożyć przez 98.

Dopuszczalna różnica pomiędzy wynikami dwóch oznaczeń (wykonanych w tym samym laboratorium, przez tę samą osobę, na odważkach z tej samej próby) nie powinna przekraczać 10% wyniku wyższego.

Dopuszczalna różnica pomiędzy wynikami dwóch oznaczeń (otrzymanych w różnych laboratoriach, z tej samej próby) nie powinna przekraczać 10% wyniku wyższego.

Za wyniki przyjmuje się średnią arytmetyczną wyników dwóch oznaczeń z zaokrągleniem do 0,01.

### 8.6. WŁASNOŚCI PLASTYCZNE (DYLATOMETRIA)

W wyniku ogrzewania węgla bez dostępu powietrza otrzymuje się stałą pozostałość, którą stanowi koks. Trzeba jednak zaznaczyć, że niektóre tylko węgle (węgle kokeujące) same lub w mieszankach posiadają zdolność przechodzenia w stan plastyczny w obszarze temperatur  $623 \div 793 \text{ K}$  ( $350 \div 520^\circ\text{C}$ ), co jest niezbędnym warunkiem otrzymania koksu metalurgicznego.

Oznaczenie własności plastycznych (kontrakcji dylatacji) węgla służy do określenia jego przydatności technologicznej.

Hoffmann i Moehne [32] z punktu widzenia własności dylatometrycznych rozróżniają węgle kamienne:

#### 1. Euplastyczne:

- paraplastyczne o dużej dylatacji,
- ortoplastyczne o średniej dylatacji,
- metaplastyczne o ujemnej dylatacji.

Węgłe tej grupy cechują się dużą zawartością wiatrynytu, a obecność egzynitu powoduje u nich dużą dylatację (np. węgle paraplastyczne).

2. Subplastyczne; należą do nich węgle mało węglone i węgle, które zawierają inertynit. Charakteryzują się tylko kontrakcją.

3. Fluidoplastyczne, które charakteryzują się szybkim spadkiem krzywej dylatacji po osiągnięciu maksimum. Są to węgle zawierające dużo egzynitu.

4. Parplastyczne, które są kombinacją typów 1 i 3. Węgłe tego typu są bogate w klaryt. Otrzymany z nich koksik ma strukturę piankową.

Można wyróżnić cztery metody badań plastycznych:

- Metody oparte na pomiarach płynności węgla w stanie plastycznym (m. Gieslera; Davisa, Foxwella).
- Metody oparte na zasadzie penetrometru (m. Gregera).
- Metody oparte na pomiarach zmiany objętości wsadu i grubości warstwy plastycznej (m. Sapożnikowa).

- Metody oparte na określeniu własności dylatacyjnych w stanie plastycznym (m. Arnu-Audiberta).

Tutaj zajmujemy się ostatnią grupą, a więc określeniem własności dylatacyjnych metodą Arnu-Audiberta.

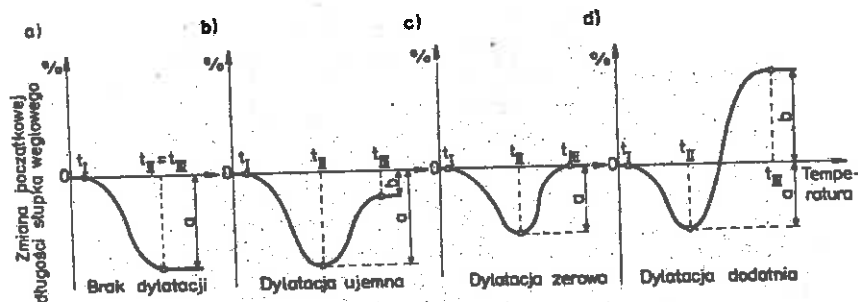
### 8.6.1. Oznaczanie własności dylatometrycznych

Metoda ta polega na pomiarze zmian długości słupek węglowych, zachodzących w trakcie powolnego ogrzewania, i wyznaczaniu wartości liczbowych skurczu oraz wydymania węgla. Poważecznie przyjętą metodą do oznaczania wskaźników dylatometrycznych jest metoda opracowana przez Francuzów Audiberta i Arnu.

Wskaźniki dylatometryczne węgla służą ocenie jego przydatności do procesu koksowania. Oznaczanie to wykonuje się zgodnie z normą PN-81/G-04517.

Przed omówieniem normy zapoznajmy się z pewnymi określeniami, które są niezbędne dla zrozumienia zjawiska dylatometrii.

Krzywa dylatometryczna - krzywa, która przedstawia zmiany długości słupek uformowanego z węgla pod wpływem temperatury (ogrzewania) rys. 8.30a,b,c,d.



Rys. 8.30a,b,c,d: Krzywe dylatometryczne

Kontrakcja a - stosunek różnicy między pierwotną (początkową) i najmniejszą długością słupek węglowych, uzyskaną w czasie ogrzewania do jego pierwotnej długości, %.

Dylatacja b - stosunek różnicy między największą długością słupek węglowych, uzyskaną po kontrakcji w czasie dalszego ogrzewania, i pierwotną długością, do jego pierwotnej długości, %.

Brak dylatacji - zjawisko, przy którym po kontrakcji nie następuje żadna wydymanie słupek węglowych pod wpływem dalszego ogrzewania.

Dylatacja ujemna - jest to taka dylatacja, przy której końcowa (ostatyczna) długość słupek węglowych jest mniejsza od jego długości pierwotnej - rys. 8.30b.

Dylatacja zerowa - przy której końcowa długość słupek węglowych równa się pierwotnej długości - rys. 8.30c.

Dylatacja dodatnia - to dylatacja, przy której końcowa długość słupek węglowych jest większa niż jego pierwotna długość - rys. 8.30d.

Temperatura mięknięcia (początku stanu plastycznego  $t_I$ ) - jest to temperatura, przy której tłoczek dylatometru obniża się od położenia początkowego nie więcej jak 0,5 mm.

Temperatura kontrakcji  $t_{II}$  - temperatura, przy której tłoczek dylatometru osiąga najniższe położenie, wskutek maksymalnego skurczu słupek węglowych.

Temperatura dylatacji  $t_{III}$  - temperatura, przy której tłoczek dylatometru, po obniżeniu się, osiąga swoje maksymalne położenie wskutek największego wydymania słupek węglowych.

### 8.6.2. Aparatura i przyrządy

- Dylatometr wykonany ze stali chromoniklowej składający się z odpowiedniej rurki i tłoczka - rys. 8.31. Rurka ma jeden koniec zamknięty nagwintowanym korkiem - rys. 8.31a. Tłoczek posiada masę  $150 \pm 5$  g i wymiary podane jak na rys. 8.31b,c; ponadto zakończony jest rysikiem lub wskazówką.

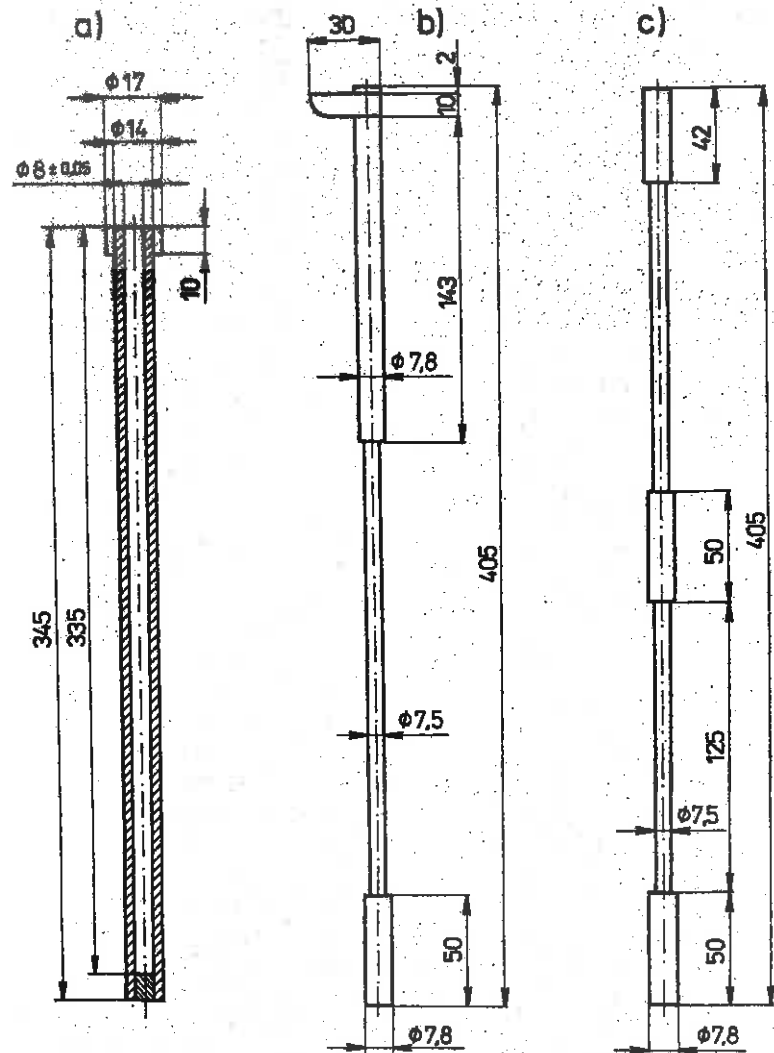
- Piec elektryczny (rys. 8.32), w walcu którego powinny być minimum dwa otwory, o średnicy 16 mm i głębokości 350 mm na dylatometry oraz otwór o średnicy 9 mm i głębokości 320 mm na termoelement.

- Skala (rys. 8.32) o długości około 180 mm, wyznaczona w milimetrach lub procentach początkowej długości słupek węglowych. Zamiast skali może być stosowane urządzenie, które będzie samoczynnie wykreślać krzywą dylatometryczną (samopis).

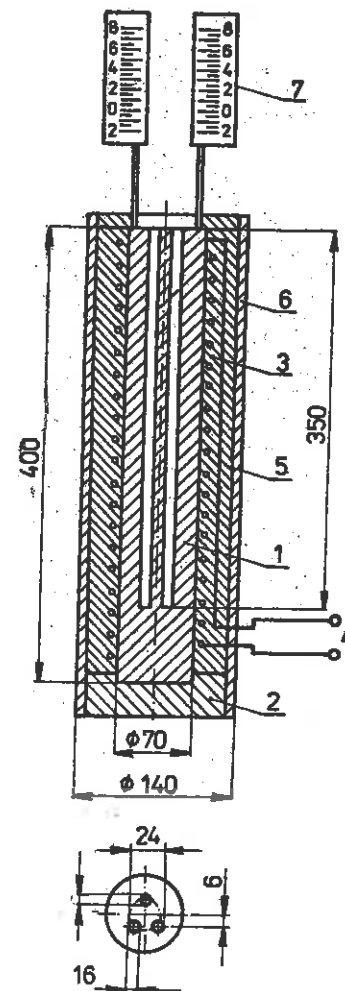
- Termoelement NiCr - Ni lub termometr rtęciowy o dokładności pomiaru temperatury  $\pm 1\%$ , w granicach  $573 \div 873$  K ( $300 \div 600^\circ\text{C}$ ).

- Zestaw do ubijania słupek węglowych, przedstawiony na rys. 8.33.

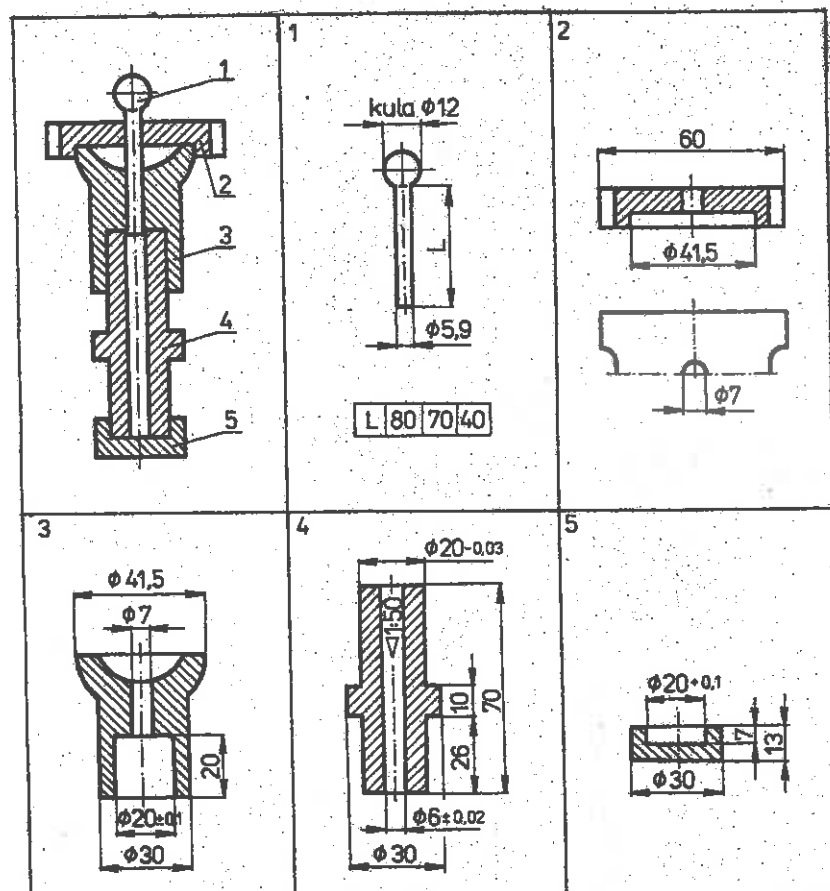
- Zestaw do wypychania słupek węglowych, przedstawiony na rys. 8.34. W przypadku użycia zestawu złożonego z formy (rys. 8.35) należy stosować odbieralnik (rys. 8.36).



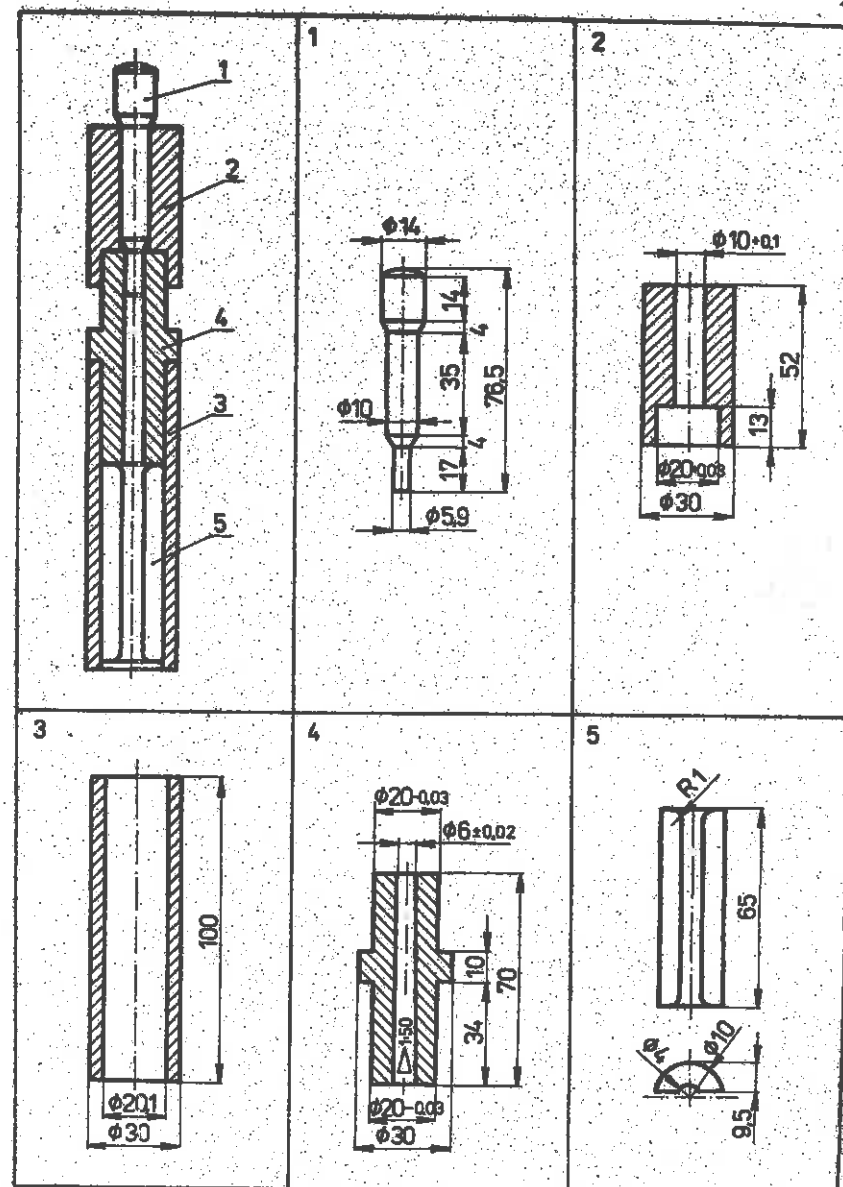
Rys. 8.31. Dylatometr z tłoczkami: a - dylatometr, b i c - tłoczki



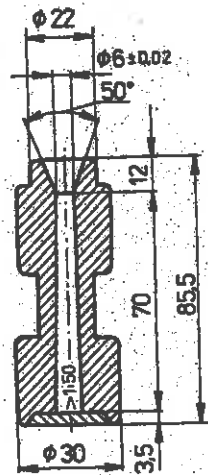
Rys. 8.32. Piec elektryczny: 1 - walec wykonany z brązu lub mosiądzu odporny na wysoką temperaturę i utlenianie, 2 - podstawka z metalu ognioodpornego, 3 - warstwa izolacyjna z węgla, 4 - elektryczna spirala grzewcza, 5 - mieszanka izolacyjna z tlenku magnezowego i azbestu, 6 - osłona z eternitu, 7 - skala



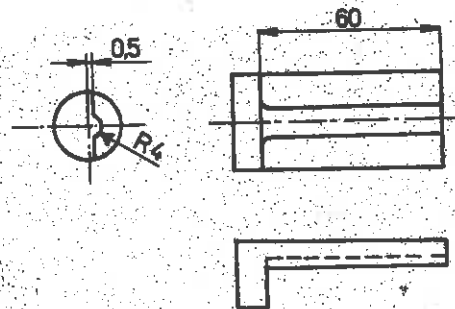
Rys. 8.33. Zestaw do ubijania szupka węglowego: 1 - tłoczek do ubijania wykonany z wanadu, 2 - prowadnica tłoczka wykonana z (twardego) brązu, 3 - lejek z brązu, 4 - forma z brązu, 5 - podstawka z brązu



Rys. 8.34. Zestaw do wypychania szupka węglowego: 1 - tłoczek do wypychania wykonany ze stali wanadowej, 2 - prowadnica tłoczka wykonana z brązu (twardego), 3 - prowadnica odbieralnika z brązu, 4 - forma z brązu, 5 - odbieralnik z brązu



Rys. 8.35. Forma

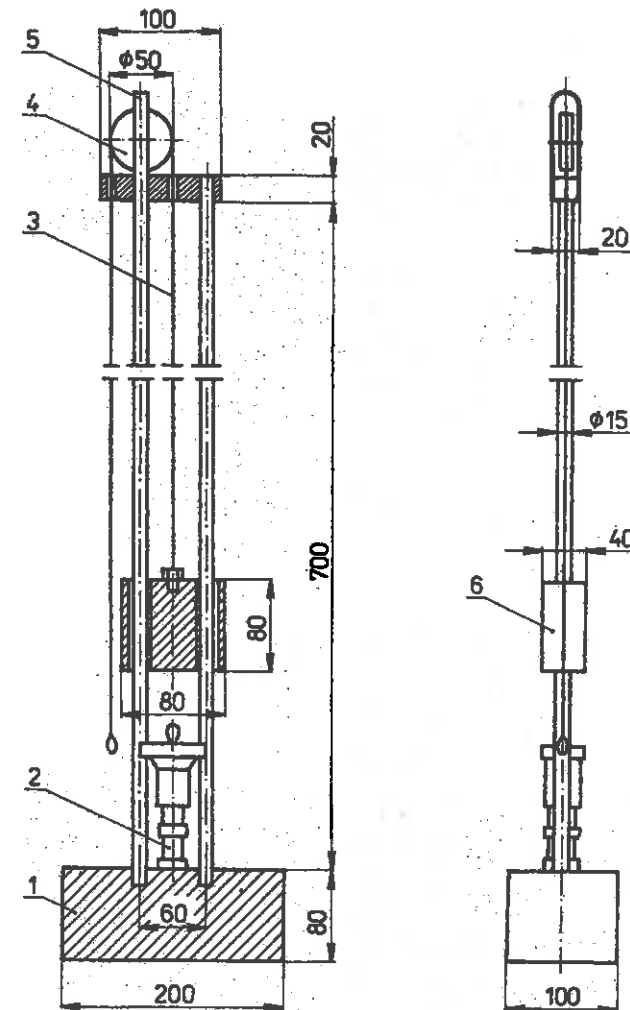


Rys. 8.36. Odbieralnik

- Przyrząd do ubijania - rys. 8.37, można również stosować przyrząd według rys. 8.38.
- Prasa do wypychania słupek węglowych - rys. 8.39. W przypadku użycia formy (rys. 8.35) należy stosować prasę (rys. 8.40).
- Przybory do czyszczenia dylatometru, w skład których wchodzi: miar-tło o  $\phi$  7,8 mm, rozmiertak o  $\phi$  7,95 mm, szczotka z drutu mosiężnego o  $\phi$  > 8 mm.
- Sprawdzian formy - rys. 8.41.
- Benzen.
- Biureta lub pipeta.

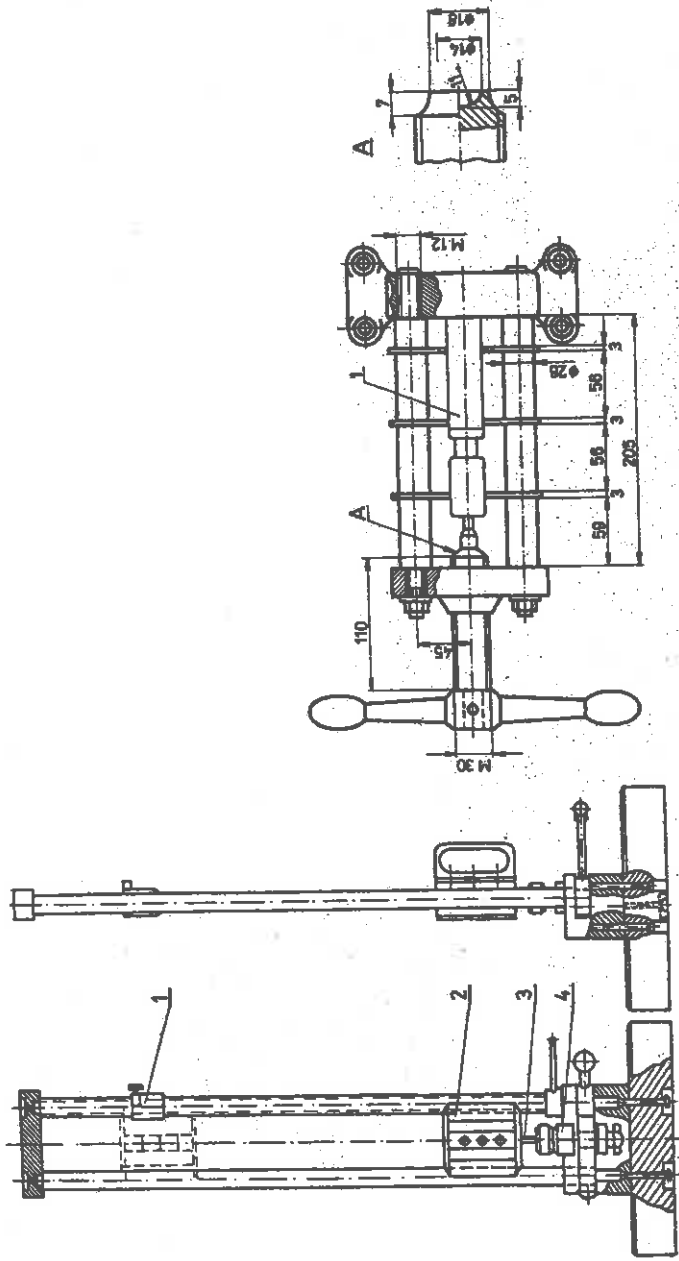
### 8.6.3. Przygotowanie aparatury

Przed wykonaniem oznaczenia należy dokonać sprawdzianu wymiarów otworów w formie do ubijania słupek węglowych. Do wyczyszczonego otworu formy, która ustawiona jest pionowo, wkłada się sprawdzian. Forma jest przydatna do użytku wtedy, gdy widoczna jest tylko górna linia kontrolna. Z kolei przeprowadza się sprawdzian równomierności ogrzewania w otworach pieca. Czynność taką wykonuje się raz na 3 miesiące. Do otworów pieca wkłada się rurki dylatometrów z termoelementem lub termometrem. Piec, po uprzednim nagrzeniu do temperatury 573 K (300°C), ogrzewa się dalej z przyrostem temperatury 5 K/min do 723 K (450°C). W zakresie temperatur



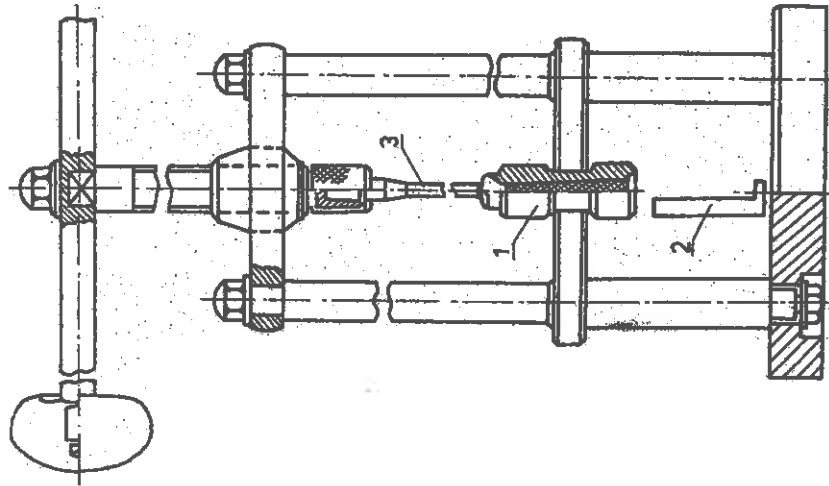
Rys. 8.37. Przyrząd do ubijania słupek węglowych: 1 - podstawa wykonana ze stali, 2 - zestaw do ubijania słupek węglowych, 3 - linka o średnicy 5 mm, 4 - krążek, 5 - prowadnica krążka, 6 - ciężarek o masie 1700 ± 1800 g



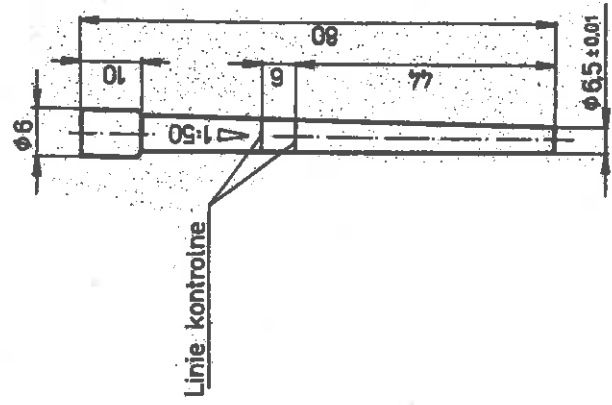


Rys. 8.38. Przyrząd do ubijania słupki węglowego: 1 - ustalecz, 2 - ciężarek stalowy, 3 - tłoczek do ubijania, 4 - forma

Rys. 8.39. Prasa do wypychania słupki węglowego: 1 - zestaw do wypychania słupki węglowego



Rys. 8.40. Prasa do wypychania słupki węglowego: 1 - forma, 2 - odbieralnik, 3 - tłoczek do wypychania



Rys. 8.41. Sprężyzian formy

573 ± 723 K (300 ± 450°C) systematycznie mierzy się temperaturę w rurkach dylatometrów w co najmniej dwóch punktach, przy czym jeden powinien się znajdować w odległości do 120 mm, drugi natomiast powyżej 120 do 180 mm od dna rurek dylatometrycznych. Piec pracuje prawidłowo, jeżeli różnice pomiędzy wskazaniem termoelementu (termometru) pieca i wskazaniem kontrolnego termoelementu (termometru) umieszczonego w rurkach dylatometrycznych nie przekraczają ± 2 K na odcinku rurki do 120 mm od dna i ± 5 K powyżej 120 do 180 mm od dna.

Ponadto należy także wyznaczyć poprawki temperatury dla otworów pieca. W jeden otwór wkłada się termoelement (termometr), w pozostałe zaś rurki dylatometrów z termoelementami (termometrami) kontrolnymi na wysokości 30 mm od dna, dotykającymi ścianek rurek. Przyjmując za podstawę wskazania termoelementu (termometru) pieca, począwszy od 573 K (300°C) odczytuje się co 5 minut wskazania temperatury na termoelementach (termometrach) kontrolnych. Po zestawieniu wyników w tabeli, oblicza się poprawki temperatury dla każdego otworu pieca.

Przed użyciem dylatometru należy najpierw rurkę wyczyścić wiertłem, następnie szcztoką i przemyć benzolem. Z kolei sprawdza się za pomocą rozwiertaka, czy nie zostały resztki spieczonego węgla na wewnętrznej ściance rurki. Tłoczek czyści się drobnoziarnistym papierem ściernym w ten sposób, aby nie zostały zaokrąglone krawędzie. Następnie tłoczek wkłada się do oczyszczonej rurki i sprawdza, czy porusza się on swobodnie. Przed wprowadzaniem słupka węglowego rurkę należy kilkakrotnie wyczyścić szcztoką.

#### 8.6.4. Wykonanie oznaczenia

Próbkę analityczną węgla przygotowuje się w miarę możliwości nie wcześniej niż 2 godziny przed oznaczeniem. Próbki, które zostały przygotowane wcześniej, należy przechowywać w próżni lub azocie.

Po wymieszaniu próbki przez okres 1 minuty i pobraniu odważki węgla w ilości 10 g umieszcza się ją w parownicy, gdzie dodaje się wody destylowanej ( $H_2O_2$ ) w ilości 1 ÷ 3  $cm^3$ . Po wymieszaniu, mieszaninę dzieli się na 6 porcji, które kolejno wypuże się do formy za pomocą lejki rys. 8.33. Po wyspaniu porcji węgla, na formę nakłada się prowadnicę tłoczka, wkłada tłoczek i umieszcza się to wszystko w przyrządzie do ubijania. Na tłoczek opuszcza się czterokrotnie ciężarek, który podniesiony jest do skrajnego górnego położenia. Formę, gdy już jest napełniona do górnej krawędzi, umieszcza się z kolei w zestawie do wypychania w taki sposób, aby odbieralnik znajdował się od strony większego otworu formy. Długość słupka powinna wynosić  $60 \pm 0,25$  mm. Tak przygotowany słupek węglowy szerszym końcem wprowadza się do rurki dylatometru. Po

wkładaniu tłoczka do rurki dylatometru całość wkłada się do pieca już uprzednio ogrzanego do temperatury 603 K (330°C). Gdy temperatura sięgnięcia  $t_I$  badanego węgla jest niższa od 613 K (340°C), to dylatometr z próbką węgla należy włożyć do pieca, którego temperatura jest niższa o 20 K od temperatury sięgnięcia. Zaleca się wprowadzenie do pieca tyle dylatometrów, ile posiada on otworów (dylatometry mogą być puste). Po około 5 minutach (czas na uregulowanie temperatury po wkładaniu dylatometrów) ustawi się wskazówki dylatometru w położeniu zerowym skali bądź urochnie się bęben do samoczynnego wykresowania krzywej dylatometrycznej i dokonuje się pierwowzoru odczytu temperatury.

Piec ogrzewa się w ten sposób, aby przyrost temperatury był stały i wynosił 3 K/min z dokładnością do ± 3% wartości kolejnych przyrostów. Co 1 minutę należy odczytywać i notować temperaturę, a w przypadku skali - położenie dylatometru. Jeżeli w ciągu 5 minut tłoczek nie zmienił położenia, to oznaczenie należy uważać za zakończone.

#### 8.6.5. Obliczanie wyników

Jeżeli skala wycechowana jest w procentach początkowej długości słupka węglowego, to kontrakcję  $a$  i dylatację  $b$  odczytuje się bezpośrednio. W przypadku wycechowania skali w milimetrach, kontrakcję  $a$  oblicza się za pomocą wzoru:

$$a = \frac{l - l_1}{l} \cdot 100, \% \quad (8.10)$$

a dylatację  $b$  za pomocą wzoru:

$$b = \frac{l_2 - l}{l} \cdot 100, \% \quad (8.11)$$

gdzie:  $l$  - początkowa długość słupka węglowego, mm,

$l_1$  - najmniejsza długość słupka węglowego, mm,

$l_2$  - końcowa długość słupka węglowego, mm.

Maksymalna dopuszczalna różnica między wynikami oznaczeń wykonanych w jednym laboratorium nie powinna przekraczać dla dylatacji wartości:  $7 \left(1 + \frac{b}{100}\right)$ , dla kontrakcji:  $7 \left(1 + \frac{a}{100}\right)$ , a dla zakresu temperatury stanu plastycznego  $t_{III} - t_I \pm 5$  K. W przypadku oznaczeń wykonanych w różnych laboratoriach dopuszczalna różnica nie powinna przekraczać dla dylatacji:  $10 \left(\frac{b}{100}\right)$ , dla kontrakcji:  $10 \left(1 + \frac{a}{100}\right)$ , a dla zakresu temperatury stanu plastycznego  $t_{III} - t_I \pm 7$  K.

Za wynik końcowy kontrakcji i dylatacji należy przyjąć średnią arytmetyczną wskaźników co najmniej dwóch pomiarów. Wynik kontrakcji i dylatacji zaokrągla się do liczby całkowitej. Ponadto przy wynikach kontrak-

o jej i dylatacji należy podać: temperatury  $t_I$ ,  $t_{II}$ ,  $t_{III}$ , które są zaokrąglone do 8 K, zawartość popiołu w próbce w stanie analitycznym, zakres stanu plastycznego  $t_{III} - t_I$ , temperaturę pierwszego odczytu, temperaturę ostatniego odczytu (powinna wynosić około  $t_{III} = 288 \text{ K}$  ( $15^\circ\text{C}$ )), wykres krzywej dylatometrycznej, datę urobienia węgla i datę pobrania próbki.

Po wykonaniu 100 oznaczeń sprawdza się zużycie dylatometru, oznaczając w starym oraz w nowym dylatometrze cztery razy wskaźniki dylatometryczne dla różnych typów węgla (w tych samych warunkach). Następnie dla każdej próbki oblicza się wielkość zużycia za pomocą wzoru:

$$Z = \frac{b_o - b_n}{1 + 0,01 \frac{b_o}{b_n}} \quad (8.12)$$

gdzie:  $b_o$  - dylatacja uzyskana w sprawdzanym dylatometrze, %

$b_n$  - dylatacja uzyskana w nowym dylatometrze, %

Wynik zaokrągla się do 0,1. Gdy otrzymany wynik jest większy od 3,5% to dylatometr nie nadaje się do użytku; natomiast gdy nie przekracza 3,5% - dylatometr może być użyty 25 razy i następnie musi być ponownie sprawdzony.

## 8.7. DZINACZANIE WSKAŹNIKÓW STANU PLASTYCZNEGO WEDŁUG METODY GIESELE-RA-HOEHNENGO

### 8.7.1. Wiadomości ogólne

Wskaźniki stanu plastycznego charakteryzują przydatność węgla do kokosowania oraz jego stopień uwęglenia. Przed dalszym zapoznaniem się z materiałami zdefiniujemy określenia wskaźników stanu plastycznego.

Temperatura początku plastyczności  $t_p$  jest to temperatura, przy której zaczyna zmieniać się stan węgla w plastometrze. Jest to widoczne poprzez przesunięcie się wskaźówki na tarczy plastometru o 1 K - przyjęcie umowne.

Temperatura maksimum plastyczności  $t_{max}$  jest to temperatura, w której próbka osiąga największy stan plastyczny. Widoczne jest to na tarczy plastometru, gdy wskaźówka osiągnie największą prędkość kątową  $\omega_{max}$ .

Wskaźnik maksimum plastyczności  $\omega_{max}$  jest to najwyższa prędkość kątowa, mierzona w  $^\circ/\text{min}$ , którą przy  $t_{max}$  osiąga wskaźówka plastometru.

Temperatura końca plastyczności  $t_k$  to najniższa temperatura, przy której w wyniku przejścia próbki węgla ze stanu plastycznego w półkokę następuje zatrzymanie się wskaźówki na tarczy plastometru.

Obszar plastyczności jest to zakres temperatur ( $t_k - t_p$ ), gdzie próbka węgla jest w stanie plastycznym.

Oznaczenie wskaźników polega na ogrzewaniu próbki węgla w plastometrze Gieselera-Hoehnena, zgodnie z PN-82/G-04536, odczytaniu w okresach 1-minutowych temperatury i położenia wskaźówki na tarczy plastometru oraz na wyznaczeniu na tej podstawie wymienionych powyżej wskaźników stanu plastycznego, a więc:  $t_p$ ,  $t_{max}$ ,  $t_k$  i  $\omega_{max}$ .

### 8.7.2. Aparatura i przyrządy

- Plastometr Gieselera-Hoehnena - rys. 8.42. Składa się on z następujących części:

- tygła (1), wykonanego ze stali żaroodpornej do temperatury 873 K ( $600^\circ\text{C}$ ) - rys. 8.42 i rys. 8.43.

- nakrętki tygła (2), wykonanej również ze stali żaroodpornej - rys. 8.43.

- siatka (3), wykonanego ze stali ST 37 lub miedzi M 70 o  $\varnothing 20 \text{ mm}$  i zawierającego  $60 \div 80$  otworków, które służą do odpływu części lotnych w trakcie rozkładu próbki węgla - rys. 8.43.

- czujnika (4) w kształcie mieszadełka (mieszadziśko), wykonanego ze stali żaroodpornej - rys. 8.43.

- tulejki (5) wykonanej ze stali ST 37, która ma za zadanie centrować osł mieszađełko - rys. 8.43.

- rurki (6) wykonanej ze stali ST 37, która odprowadza lotne produkty rozkładu próbki węgla - rys. 8.43.

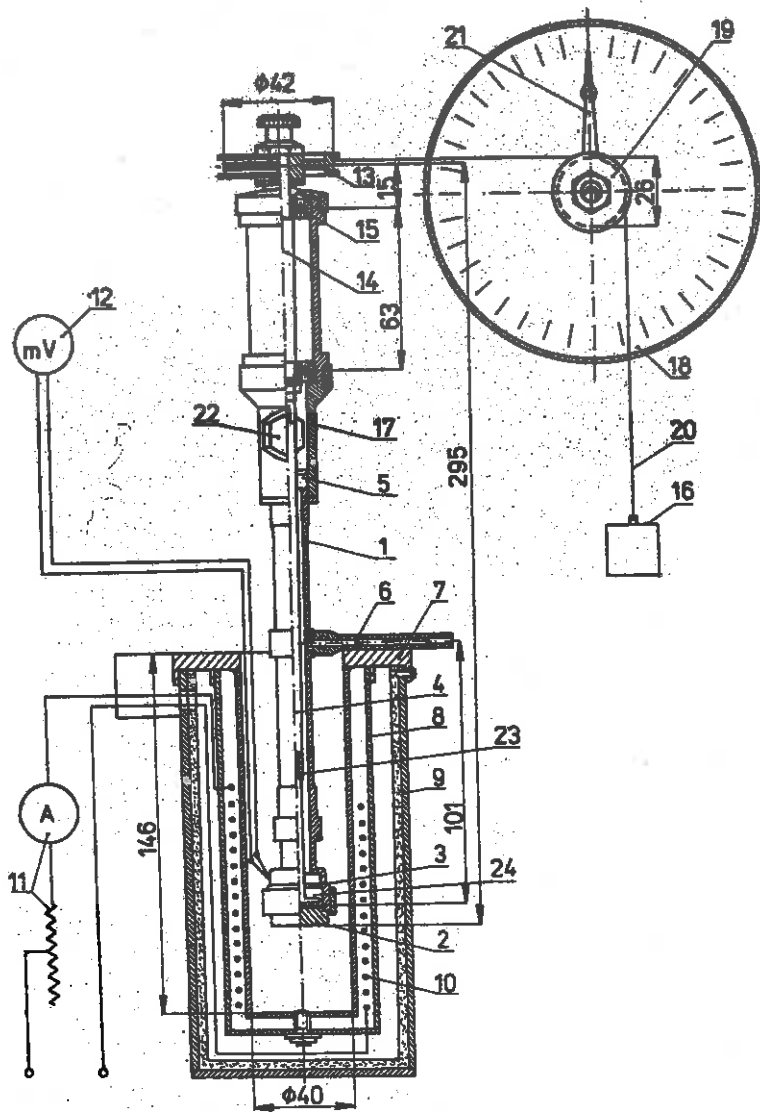
- pieca elektrycznego, którego pokrywa (7) i osłona uzwojenia (8) wykonane są ze stali ST 37; zewnętrzna osłona (9) wykonana jest także z tej samej stali i wyłożona azbestem.

- uzwojenia pieca (10), nałożonego na 2 warstwy miki (o grubości 0,3 cm każda) i wykonanego z drutu oporowego do wysokości  $83 \pm 3 \text{ mm}$  od dna tygła oraz pokrytego warstwą mączki szamotowej.

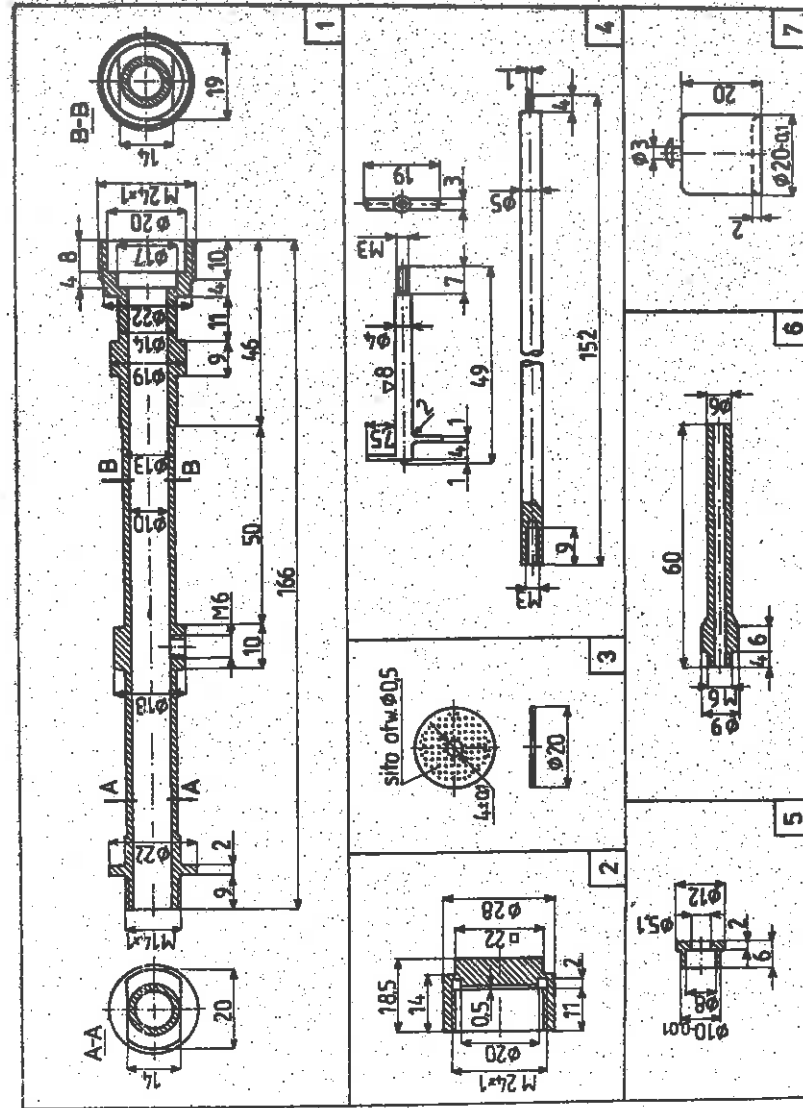
- urządzenia do regulacji prądu elektrycznego (11), składającego się z opornika suwakowego o regulacji oporności w zakresie  $0 \div 100 \Omega$  (3 A) lub autotransformatora oraz amperomierza o zakresie  $0 \div 5 \text{ A}$  z podziałką elementarną 0,2 A.

- termoelementu (12) Ni-NiCr lub Fe - Konstantyn w osłonie kwarcowej bądź ceramicznej, połączonego z miliwoltomierzem klasy 0,5 % dla zakresu temperatur  $0 \div 873 \text{ K}$  ( $0 \div 600^\circ\text{C}$ ).

- urządzenia przekazującego ruch obrotowy mieszadziśko, składającego się ze szpuli (13), która jest osadzona na osi (14) za pomocą dwóch łożysk tocznych (15). Szpula pod ciężarem 75 G obciążnika (16) obraca się



Rys. 8.42. Plastometr Gieselera-Hoehnego: 1 - tygiel plastometru, 2 - nakrętka tygla, 3 - sitko tygla, 4 - mieszadko, 5 - tulejka centrująca oś mieszadka, 6 - rurka odprowadzająca lotne produkty rozkładu węgla, 7 - tygiel i pokrywa piase, 8 - osłona uzwojenia piase, 9 - zewnętrzna osłona piase, 10 - uzwojenie piase, 11 - regulacja piase, 12 - termoisolacja, 13 - szpulka, 14 - oś szpulki, 15 - łożysko toczne, 16 - obciążnik, 17 - łącznik zapetrzony w gwintowany otwór do wkręcenia tygla plastometru, 18 - wskaźnik tarczowy, 19 - krętek, 20 - nitka, 21 - wskazówka, 22 - okienko, 23 - połączenie gwintowe, 24 - badana próbka



Rys. 8.43. Wybrane części plastometru Gieselera-Hoehnego: 1 - tygiel plastometru, 2 - nakrętka tygla, 3 - sitko tygla, 4 - mieszadko, 5 - tulejka centrująca oś mieszadka, 6 - rurka odprowadzająca lotne produkty rozkładu węgla, 7 - obciążnik o masie 45.9

w okresie plastyczności. Ponadto urządzenie posiada łącznik (17), który ma nagwintowany otwór do wkręcania tygla.

- wskaźnika tarczowego, składającego się z tarczy z podziałką (18) co 1°, krążka (19) obracającego się w czasie rozwijania się nici (20), ze szpuli (13) i wskaźniczki (21). Nici (20) o  $\varnothing$  0,13 cm jest bardzo mocna i nie ślizga się na krążku (19) w czasie opadania obciążnika (16).
- obciążnika (7) o ciężarze  $45 \pm 0,2$  g wykonanego z mosiądzu M70, służącego do formowania ładunku węglowego w tyglu plastometru - rys. 8,39.
- Statyw składający się z poziomej płyty żelaznej z osadzonymi na niej pionowo, w odległości 200 cm od siebie, 2 prętami stalowymi o  $\varnothing$  20 mm i długości 800 mm. Jeden pręt (lewy) służy do zamocowania pieca elektrycznego i urządzenia przekazującego ruch mieszadełki. Drugi pręt - do umocowania i regulacji położenia wskaźnika tarczowego.
- Sekundomierz.
- Sita laboratoryjne o oczkach kwadratowych 0,5 i 0,32 mm.
- Szczotka druciana z miękkiego metalu (zdzierak).
- Szczotka okrągła z drutu mosiężnego o  $\varnothing$  12 mm (wycior).
- Igła z miękkiej stali.
- Szpachelka z miękkiego metalu.
- Imadło.
- Klucze maszynowe o rozwarości 14 i 20 mm.
- Statyw laboratoryjny.
- Rurka szklana o długości 25 cm.

### 8.7.3. Odczynniki

- Benzol.
- Gliceryna, roztwór wodny 3 : 1.
- Mieszanina stopionych azotanów sodowego i potasowego w stosunku wagowym 8,5 : 10.

### 8.7.4. Przygotowanie próbki i przyrządów do oznaczenia

Z próbki analitycznej, metodą kwatrowania, pobiera się około 50 g węgla. Pobraną odważkę rozdrabnia się do takiego stopnia, aby wszystkie ziarna przeszły przez sito o oczkach kwadratowych o wymiarze 0,5 mm. W odważce powinno się znajdować co najmniej 30% ziarna o wymiarach  $0,50 \pm 0,32$  mm. Z tak przygotowanej odważki węgla pobiera się właściwą próbkę w ilości 1,8 g, która posłuży do wyznaczenia wskaźników stanu plastycznego.

Przed wykonaniem oznaczenia tygiel z nakrętką przemywa się wodą, ażeby usunąć osadzone na nich azotany, a następnie się suszy. Następnie po

odkręceniu nakrętki czyści się wewnątrz szerszej części tygla z półkoku za pomocą szpachelki i papieru ściernego. Sitrę tygla czyści się zdzierakiem, a zatkałe oczka przekłuwają igłą, natomiast rurkę - wyciorą. Po wykonaniu tych czynności wszystkie części przemywa się benzolem.

Przed napełnieniem tygla węglem rozkręca się gwintowe połączenie osi mieszadełki i na cieńszą część osi nakłada się sitko (3) - rys. 8.42 i 8.43, po czym obie części skręca się razem.

Mieszadełko z sitkiem daje się do tygla plastometru w ten sposób, ażeby w szerszej części znalazły się skrzydełki. Tygiel mocuje się na pomocniczym statywie szerszą częścią do góry, a od dołu mocuje się tulejkę, która ma za zadanie centrować osi mieszadełki (5) - rys. 8.42 i 8.43. Na wystającą osi mieszadełki zakłada się rurkę szklaną, następnie opuszcza się ramię statywu tak, aby tygiel oparł się na rurce. W takim położeniu skrzydełki mieszadełki są w odległości  $1 \pm 1,5$  cm od powierzchni sitka. Nie ruszając skrzydełek zwilżamy sitko roztworem gliceryny po to, ażeby ziarenka węgla nie przesywały się przez oczka sitka. Do tak przygotowanego tygielka wpytuje się małymi porcjami węgla w ilości 1,8 g. Na utworzony przez węgiel stożek nakłada się obciążnik (22) w ten sposób, żeby nie dotykał krawędzi tygla. Ziarenka węgla, która znajdują się na górnym brzegu tygla, lekko zdmuchuje się, następnie zdejmuje się obciążnik i tygiel zamyka.

Po wyjęciu tygla z łapy statywu mocuje się go w imadle i za pomocą klucza mocno dokręca nakrętkę, w celu uzyskania odpowiedniego stopnia sprasowania próbki węgla.

W trakcie napełniania tygla węglem należy uważać, ażeby mieszadełko nie przesunęło się, co mogłoby być powodem jego uszkodzenia lub otrzymanie błędnych wyników.

Napełniony plastometr wkręca się do urządzenia przekazującego ruch obrotowy mieszadełki, w ten sposób, aby górna jego część osi dochodziła do wycięcia osi szpuli (13). Nitkę, która jest napięta przez obciążnik (16), nawija się zwojami na szpulę; dalej tygiel wkręca się całkowicie do złączenia szpuli z mieszadełką. Przy tej manipulacji należy uważać, ażeby płasek występ mieszadełki nie wchodził w wycięcie osi szpuli, gdyż może to hamować jego ruch w trakcie pomiaru. Następnie plastometr zostaje umieszczony w tyglu pieca elektrycznego tak, aby rurka (6) była oparta o piec. W piecu znajduje się mieszanina azotanów ogrzana do temperatury 623 K (350°C), która sięga  $3 \pm 4$  cm poniżej brzegów tygla. Końcówka termoelementu w trakcie pomiaru musi dotykać bocznej powierzchni nakrętki tygla na wysokości próbki węgla. Wskaźniczkę na tarczy z podziałką kątową (18) ustawia się na 273 K (0°C).

### 8.7.5. Wykonanie oznaczenia

Po zanurzeniu plastometru w mieszaninie azotanów uruchamia się sekundomierz i reguluje temperaturę mieszaniny za pomocą opornika suwakowego, aby w ciągu  $8 \div 10$  minut osiągnąć ponownie temperaturę  $523 \text{ K}$  ( $350^\circ\text{C}$ ). Dalej ogrzewanie prowadzi się tak, aby przyrost temperatury wynosił  $3 \text{ K/min}$ . Jeżeli wskazówka na tarczy osiągnie położenie odpowiadające  $1^\circ$ , wówczas odczytuje się temperaturę i uruchamia sekundomierz, notując co minutę położenie wskazówki na tarczy oraz temperaturę mieszaniny azotanów.

Może się zdarzyć, że przy próbie węgla o wysokiej wartości wskaźnika (maksimum plastyczności  $d_{\text{max}}$ ), nitka, odwijając się ze szpulki (13), dotknie ciężarkiem (16) podłogi. Wówczas należy zanotować liczbę sekund od ostatniego odczytu oraz położenie wskazówki na tarczy i szybko nawinąć nitkę oraz ustawić wskazówkę w położeniu zerowym. Czynność taką należy wykonać w czasie nie dłuższym niż 1 minuta.

Jeżeli się nie zdąży z nawinięciem nitki w czasie 1 minuty, wówczas należy zanotować czas obracania się mieszadełka, co umożliwi po pomiarze obliczenie szybkości obrotu mieszadełka w danej minucie.

W przypadku wypchnięcia mieszadełka do góry, co może się zdarzyć wskutek silnego parcia gazów w półciekłej masie węgla, należy opuścić mieszadełko ku dołowi, np. nożem, a w przestrzeń pomiędzy krawędziami osi mieszadełka a krawędziami osi szpulki wstawić podkładkę o grubości  $1 \text{ mm}$ .

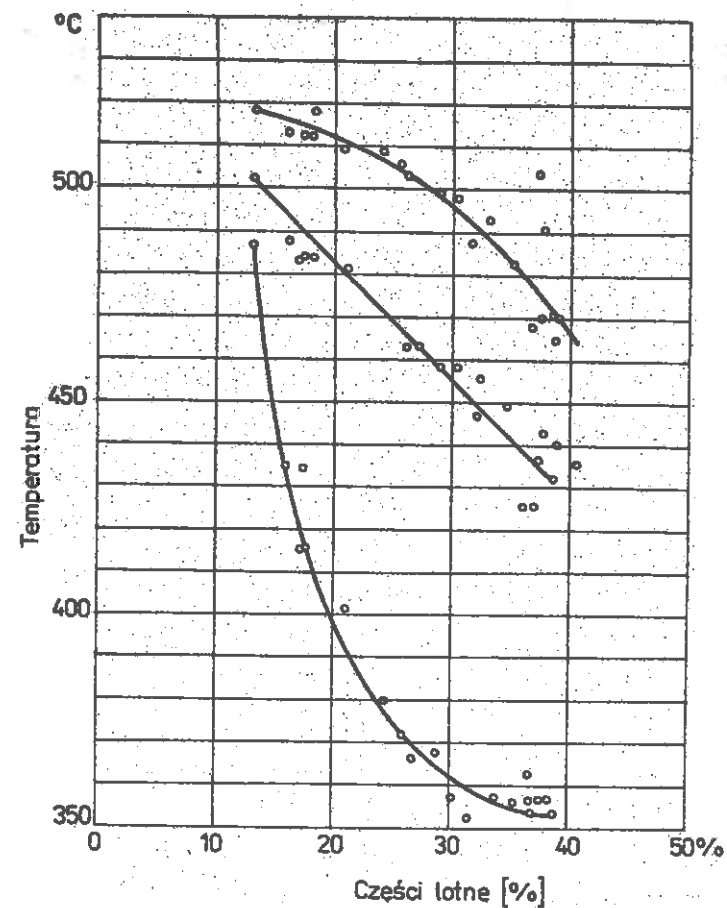
Po zakończeniu pomiaru ogrzewanie wyłącza się, osłonę z termoelementem wyjmuje, tygiel z górną częścią po podniesieniu do odpowiedniej wysokości odkręca się za pomocą odpowiednich kluczy maszynowych. Następnie wykręca się górną część osi mieszadełka i wyjmuje łożysko centrujące z tygla. Nakrętki tygla odkręca się w inadle. Czynności te wykonywać należy w miarę szybko, żeby uniknąć krzepnięcia azotanów, które mogły się dostać do gwintowanej części tygla.

Po 100 oznaczeniach wykonuje się oznaczenie kontrolne i otrzymany wynik porównuje się z wynikiem otrzymanym z plastometru wzorcowego. Plastometr nadaje się do dalszego oznaczenia, jeżeli różnica między wynikami nie przekracza wartości podanych poniżej.

Za wynik przyjmuje się średnią arytmetyczną z oddzielnych oznaczeń, różniących się między sobą najwyżej o:

- $3 \text{ K}$  - dla temperatur  $t_{\text{max}}$  i  $t_k$ ,
- $10 \text{ K}$  - dla temperatur  $t_p$ ,
- $5\%$  wartości  $\log d_{\text{max}}$ .

Na rys. 8.44 przedstawiono obzary plastyczności węgla różnych typów. Świętosławski [35] udowodnił, że plastyczność występuje u takich węgla,



Rys. 8.44. Obzary plastyczności węgla różnych typów [37]

które spiekają się. Węgla spiekające zachowują się różnie. Jedne węgle w stanie maksimum plastyczności są tak płynne, że prędkość kątowna wskazówki przekracza nawet  $10\ 000$  stopni kątowych na minutę. Inne węgle posiadają  $d_{\text{max}}$  nadto przekraczające  $600^\circ$   $\text{K/min}$ . Dla wielu węgla wartość  $d_{\text{max}}$  mieści się w zakresie od zera do kilkunastu  $^\circ$   $\text{K/min}$ .

Istnieje bardzo wiele innych metod oznaczenia plastyczności, np. Szpozniakowa, Grjaznowa-Zaskowa, Davisa, Macura, Agde-Linkera, Gablera i innych [10,36].

## Załącznik 1

### WYKAZ CZĘŚCIEJ STOSOWANYCH ODCZYNNIKÓW

- Z.4.1 - molibdenian amonowy  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{27}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  cz.d.a. Roztwór przygotowuje się następująco: w kolbie pomiarowej o pojemności  $1000\text{ cm}^3$  rozpuścić w  $75\text{ cm}^3$  wody destylowanej  $7,5\text{ g}$  molibdenianu amonowego i dodać  $5\text{ cm}^3$  kwasu siarkowego ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) cz.d.a. (1,84). Roztwór uzupełnić wodą destylowaną do kreski i wymieszać. Roztwór należy przechowywać w naczyniu z polietylenu.
- Z.4.2 - odczynnik redukujący. Przygotowanie:  $0,7\text{ g}$  siarczynu sodowego ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) cz.d.a. rozpuścić w  $10\text{ cm}^3$  wody destylowanej, dodać  $0,15\text{ g}$  kwasu 1-amino-2-naftalo-4-sulfonowego cz. 1 mieszać do rozpuszczenia. Osobno rozpuścić  $9,0\text{ g}$  pirosiarczanu sodowego ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ) cz.d.a. w  $90\text{ cm}^3$  wody destylowanej. Sporządzone roztwory wymieszać razem i przechowywać w naczyniu z polietylenu w temperaturze ok.  $323\text{ K}$  ( $50^\circ\text{C}$ ) przez okres co najwyżej 6 dni.
- Z.4.3 - dwutlenek krzemu  $\text{SiO}_2$  cz.d.a., roztwór wzorcowy podstawowy. Sporządzenia roztworu: odważyć  $0,1\text{ g}$ , uprzednio wyprażonego w temperaturze  $1373\text{ K}$  ( $1100^\circ\text{C}$ ) do stałej masy, dwutlenku krzemu (z dokładnością do  $0,0002\text{ g}$ ) i stopić z wodorotlenkiem sodowym w niklowym lub srebrnym tyglu z  $5\text{ g}$  wodorotlenku sodowego. Stop w tyglu srebrnym rozpuścić w  $25\text{ cm}^3$  wody destylowanej oraz  $0,5\text{ cm}^3$  roztworu kwasu solnego 1 + 1 i pozostawić na kilka minut. Jeśli stop nie rozpuści się całkowicie, dodać około  $30\text{ cm}^3$  roztworu kwasu solnego 1 + 1. Stop w tyglu niklowym rozpuszcza się po dodaniu do niego  $25\text{ cm}^3$  wody destylowanej i pozostawieniu na kilka godzin. Otrzymany w obu wypadkach roztwór przeniesić ilościowo do kolby pomiarowej o pojemności  $1000\text{ cm}^3$ , dopełniając wodą do kreski. Roztwór przechowywać w naczyniu z polietylenu.  $1\text{ cm}^3$  tak przygotowanego roztworu wzorcowego podstawowego odpowiada  $0,1\text{ mg SiO}_2$ .
- Z.4.4 - dwutlenek krzemu  $\text{SiO}_2$ , cz.d.a., roztwór wzorcowy roboczy. Do kolby pomiarowej o pojemności  $500\text{ cm}^3$  pobrać pipetą  $50\text{ cm}^3$  roztworu wzorcowego podstawowego i uzupełnić wodą destylowaną do kreski.  $1\text{ cm}^3$  tego roztworu odpowiada  $0,01\text{ mg SiO}_2$ .

Z.4.5 - glin, roztwór wzorcowy: 0,5292 g glinu metalicznego, zawierającego co najmniej 99,9% Al, rozpuścić w 15 cm<sup>3</sup> roztworu kwasu solnego (1 + 1), przenieść do kolby miarowej o pojemności 1000 cm<sup>3</sup>, dopełnić wodą destylowaną do kreski i wymieszać. 1 cm<sup>3</sup> tak przygotowanego roztworu odpowiada 1 mg Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Można również stosować jako roztwór wzorcowy glinu roztwór siarczanu glinowo-potasowego: w kolbie miarowej o pojemności 1000 cm<sup>3</sup> rozpuścić w wodzie destylowanej 9,3070 g siarczanu glinowo-potasowego (AlK/SO<sub>4</sub>/2 · 12H<sub>2</sub>O) cz.d.a., dodać 5 cm<sup>3</sup> kwasu siarkowego cz.d.a., uzupełnić wodą do kreski i wymieszać. Roztwór jest trwały około 3 miesiące.

Z.4.6 - fluorek sodowy (NaF), roztwór nasycony: 60 g fluorku sodowego cz.d.a. rozpuścić w 1000 cm<sup>3</sup> wrzącej wody i przasączyć roztwór po ochłodzeniu.

Z.4.7 - oranż kaylenolowy (C<sub>31</sub>H<sub>28</sub>O<sub>1</sub>N<sub>2</sub>SN<sub>4</sub>), wskaźnik. 0,1 g oranżu kaylenolowego rozetrzeć w moździerzu agatowym z 10 g chlorku sodowego cz.d.a. lub chlorku potasowego cz.d.a. Mieszaninę przechowywać w szczelnie zamkniętym naczyniu z ciemnego szkła.

Z.4.8 - roztwór buforowy o pH 5,5 ÷ 6. 500 g octanu amonowego cz.d.a. rozpuścić w wodzie w kolbie pomiarowej o pojemności 1000 cm<sup>3</sup>, dodać 20 cm<sup>3</sup> kwasu octowego cz.d.a., dopełnić wodą do kreski i wymieszać.

Z.4.9 - wersenian dwusodowy (sól dwusodowa kwasu etylenodwusaminoczworoctowego (C<sub>10</sub>H<sub>314</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>Na<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O)), 0,05 M roztwór. W kolbie pomiarowej 1000 cm<sup>3</sup> rozpuścić w wodzie 18,6120 g wersenianu dwusodowego cz.d.a., uzupełnić wodą do kreski i wymieszać.

Z.4.10 - octan cynkowy (Zn/CH<sub>3</sub>COO/2 · 2H<sub>2</sub>O) roztwór 0,05 M. W kolbie pomiarowej 1000 cm<sup>3</sup> rozpuścić 10,972 g octanu cynkowego cz.d.a. w 100 cm<sup>3</sup> wody, dodać 2 cm<sup>3</sup> kwasu octowego cz.d.a., dopełnić wodą do kreski i wymieszać.

Miano tego roztworu oznacza się w następujący sposób: do kolby stożkowej o pojemności 500 cm<sup>3</sup> odmierzyć pipetą 20 cm<sup>3</sup> roztworu wzorcowego glinu i dodać 90 cm<sup>3</sup> wody. Po dodaniu 20 cm<sup>3</sup> 0,05 M roztworu wersenianu sodowego oraz około 0,05 g oranżu kaylenolowego wkraplać roztwór wody amoniakalnej do zmiany barwy roztworu z żółtej na różową. Następnie wkraplać roztwór kwasu solnego aż do zmiany barwy roztworu na lekko żółtą. Po dodaniu 10 cm<sup>3</sup> roztworu buforowego ogrzać roztwór do wrzenia i utrzymywać go tak 2 ÷ 3 min, ochłodzić, dodać 0,05 g oranżu kaylenowego, a następnie odmiareczkować nadmiar wersenianu dwusodowego roztworem octanu cynkowego do zmiany barwy z żółtej na różową (wyniku tego miareczkowania nie uwzględnia się przy obliczaniu miana).

Powstały w roztworze związek kompleksowy wersenianu dwusodowego z glinem rozkłada się za pomocą 40 cm<sup>3</sup> roztworu fluorku sodowego i ogrzanie mieszaniny do wrzenia (utrzymywać 2 ÷ 3 min). Po ochłodzeniu odmiareczkuje się wersenian sodowy roztworem octanu cynkowego aż do zmiany barwy z żółtej na różową. Miano 0,05 M roztworu octanu cynkowego w przeliczeniu na tlenek glinowy oblicza się wg wzoru:

$$f = \frac{20}{V} \cdot 2,549$$

gdzie: f - miano roztworu octanu cynkowego (mg/cm<sup>3</sup>), 20 - objętość 0,05 M roztworu wzorcowego glinu (cm<sup>3</sup>), 2,549 - masa tlenku glinowego równoważna 1 cm<sup>3</sup> ściśle 0,05 M roztworu octanu cynkowego (mg), V - objętość 0,05 M roztworu octanu cynkowego użytego do miareczkowania po dodaniu roztworu fluorku sodowego (cm<sup>3</sup>).

Z.4.11 - chlerek wapniowy (CaCl<sub>2</sub>), roztwór. W zlewce o pojemności 250 cm<sup>3</sup> odważyć 7,0 g węglanu wapniowego CaCO<sub>3</sub> cz.d.a., dodać około 50 cm<sup>3</sup> wody i wkraplać roztwór kwasu solnego (1 + 1) aż do całkowitego rozłożenia węglanu wapniowego. Następnie ogrzać roztwór do wrzenia i utrzymywać tak przez około 2 min, po czym ochłodzić i rozcieńczyć wodą do objętości 500 cm<sup>3</sup>.

Z.4.12 - glin, roztwór wzorcowy roboczy. Do kolby pomiarowej o pojemności 1000 cm<sup>3</sup> odmierzyć 10 cm<sup>3</sup> roztworu wzorcowego podstawowego glinu, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać. 1 cm<sup>3</sup> tak przygotowanego roztworu odpowiada 0,01 mg Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Jeśli roztwór wzorcowy podstawowy przygotowano z siarczanu glinowo-potasowego, to roztwór roboczy przygotowuje się w następujący sposób: odmierzyć 10 cm<sup>3</sup> roztworu siarczanu glinowo-potasowego, umieścić w kolbie o pojemności 1000 cm<sup>3</sup>, dodać 5 cm<sup>3</sup> kwasu siarkowego cz.d.a. (1,84), uzupełnić wodą do kreski i wymieszać. Roztwór taki ma trwałość 1 miesiąc.

Z.4.13 - kwas tioglikolowy (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S) cz.d.a., roztwór 5 cm<sup>3</sup> kwasu tioglikolowego rozcieńczyć wodą do 100 cm<sup>3</sup> (przygotowywać bezpośrednio przed użyciem).

Z.4.14 - roztwór buforowy pH około 4,5. 140 g bezwodnego octanu sodowego (CH<sub>3</sub>COO Na) cz.d.a. rozpuścić w około 500 cm<sup>3</sup> wody w kolbie pomiarowej o pojemności 1000 cm<sup>3</sup>, dodać 60 cm<sup>3</sup> kwasu octowego (CH<sub>3</sub>COOH) cz.d.a. (1,05), uzupełnić wodą do kreski i wymieszać.



Z.4.15 - wersenian dwusodowy soli sodowa kwasu stylenodwuaminoczworoocowego ( $C_{10}H_{14}O_8N_2Na_2 \cdot 2H_2O$ ), 0,01 M roztwór. W kolbie pomiarowej o pojemności 1000  $cm^3$  rozpuścić w wodzie destylowanej 3,72 g wersenianu dwusodowego cz.d.a., uzupełnić wodą do kreski i wymieszać. Miasto tego roztworu oznacza się następująco: w kolbie o pojemności 1000  $cm^3$  rozpuścić w wodzie z dodatkiem 4  $cm^3$  kwasu siarkowego ( $H_2SO_4$ ) cz.d.a. (1,84) 3,921 g siarczanu żelazawo-amonowego [ $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ] cz.d.a., świeżo przekryształizowanego i wysuszonego w temperaturze pokojowej do stałej masy. Objętość roztworu uzupełnić wodą destylowaną do kreski i wymieszać. Do kolby stożkowej o pojemności 200  $cm^3$  pobrać pipetą 10  $cm^3$  przygotowanego roztworu siarczanu żelazawo-amonowego, dodać około 40  $cm^3$  wody i kilka kropli wody utlenionej. Roztwór doprowadzić do wrzenia i utrzymywać tak do 1 min. Po ochłodzeniu dodać roztwór wody amoniakalnej aż do wystąpienia lekkiego zmętnienia. Następnie wkraplać, mieszając, roztwór kwasu solnego do zaniku zmętnienia, po czym dodać jeszcze 6 kropli roztworu kwasu, celem doprowadzenia pH roztworu do wartości  $1,4 \div 1,8$ . Do roztworu dodać 3  $cm^3$  roztworu kwasu sulfosalicylowego i ogrzać do temperatury  $328 \div 333$  K ( $55 \div 60^\circ C$ ). W tej temperaturze miareczkować roztworem wersenianu dwusodowego aż do zmiany barwy roztworu z czerwono-fioletowej na szamkowo-żółtą. Miasto 0,01 M roztworu wersenianu dwusodowego (f) obliczyć w  $mg Fe_2O_3/cm^3$ , wg wzoru:

$$f = \frac{10 \cdot 0,7985}{V}$$

gdzie: V - objętość 0,01 M roztworu wersenianu dwusodowego, zużytego do miareczkowania ( $cm^3$ ), 10 - objętość roztworu siarczanu żelazawo-amonowego pobranego do miareczkowania ( $cm^3$ ), 0,7985 - masa tlenku żelazowego, równoważna 1  $cm^3$  roztworu siarczanu żelazawo-amonowego (mg).

Z.4.16 - cytrynian sodowy ( $C_6H_5O_7Na_3 \cdot 2H_2O$ ), roztwór 10%, 114 g cytrynianu sodowego cz.d.a. rozpuścić w 886  $cm^3$  wody,

Z.4.17 - 2,2-dwupirydyli ( $C_{10}H_8N_2$ ) cz.d.a., roztwór 0,1%: 0,1g 2,2-dwupirydyli rozpuścić w 10  $cm^3$  wody zawierającej 1  $cm^3$  kwasu solnego cz.d.a. (1,18), uzupełnić wodą do objętości 100  $cm^3$  i wymieszać.

Z.4.18 - 1,10-fenantrolina ( $C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$ ), roztwór 0,1% . 0,12 g chlorowodoru 1,10-fenantroliny ( $C_{12}H_8N_2 \cdot HCl \cdot H_2O$ ) cz.d.a. rozpuścić w 100  $cm^3$  wody. Roztwór można również przygotować z 1,10-fenantroliny: 0,1 g 1,10-fenantroliny cz.d.a. rozpuścić w jednej lub dwóch kroplach kwasu solnego cz.d.a. (1,18) i dodać 100  $cm^3$  wody.

Z.4.19 - żelazo, roztwór wzorcowy  $0,4910 \pm 0,0005$  g siarczanu żelazawo-amonowego [ $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ] cz.d.a., świeżo przekryształizowanego i wysuszonego do stałej masy w temperaturze pokojowej, rozpuścić w wodzie, dodać 3  $cm^3$  kwasu siarkowego cz.d.a. (1 + 1), dopełnić wodą do kreski w kolbie pomiarowej o pojemności 1000  $cm^3$  i wymieszać. 1  $cm^3$  tak przygotowanego roztworu odpowiada 0,1 mg  $Fe_2O_3$ .

Z.4.20 - roztwór wzorcowy porównawczy, przygotowany jak poprzedni, lecz bez użycia siarczanu żelazawo-amonowego.

Z.4.21 - roztwór buforowy: 135 g octanu amonowego ( $CH_3COONH_3$ ) cz.d.a. rozpuścić w wodzie, w kolbie pomiarowej 1000  $cm^3$ , dodać 50  $cm^3$  kwasu octowego ( $CH_3COOH$ ) cz.d.a. (1,05), dopełnić wodą do kreski i wymieszać. Roztwór taki przechowywany w naczyniu z ciemnego szkła jest trwały około 10 dni.

Z.4.22 - tiron, sól dwusodowa kwasu 1,2-dwuhydroksybenzenodwusulfonowego - 3,5 ( $C_6H_4O_6S_2Na_2 \cdot H_2O$ ), wskaźnik. Przygotowanie roztworu: 3,25 g tironu rozpuścić w wodzie w kolbie pomiarowej o pojemności 50  $cm^3$ , dopełnić wodą do kreski i wymieszać. Roztwór należy przygotować bezpośrednio przed wykonaniem oznaczenia.

Z.4.23 - żelazo, roztwór wzorcowy.  $0,4910 \pm 0,0005$  g siarczanu żelazawo-amonowego [ $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ] cz.d.a., świeżo przekryształizowanego i wysuszonego do stałej masy w temperaturze pokojowej rozpuścić w 100  $cm^3$  wody w zlewce o pojemności 400  $cm^3$ , dodać 6  $cm^3$  roztworu kwasu siarkowego cz.d.a. (1 + 1) oraz 5  $cm^3$  około 30% roztworu wody utlenionej cz.d.a. Roztwór w zlewce ogrzać do wrzenia i utrzymywać w stanie wrzenia przez kilka minut. Roztwór ochłodzić, przenieść ilościowo do kolby pomiarowej o pojemności 1000  $cm^3$ , uzupełnić wodą do kreski i wymieszać. 1  $cm^3$  tak przygotowanego roztworu odpowiada 0,1 mg  $Fe_2O_3$ .

Z.4.24 - roztwór wzorcowy porównawczy, przygotować jak wyżej, lecz bez użycia siarczanu żelazawo-amonowego.

Z.4.25 - chlorek cynkowy ( $ZnCl_2$ ) cz.d.a., roztwór wzorcowy 0,01 M. W kolbie pomiarowej 1000  $cm^3$  rozpuścić ostrożnie w temperaturze  $323 \pm 333$  K ( $50 + 60^\circ C$ ) 0,654 g metalicznego cynku (Zn) 99,99% w około 30  $cm^3$  roztworu kwasu solnego (1 + 1). Po rozpuszczeniu cynku roztwór w kolbie uzupełnić wodą do kreski i wymieszać. W przypadku gdy powierzchnia cynku pokryta jest tlenkiem, należy go usunąć w następujący sposób: w 50  $cm^3$  5-procentowego roztworu kwasu solnego przetrzymać przez kilka minut około 20 g cynku, a następnie przemyć wodą, alkoholem stylovym ( $C_2H_5OH$ ) 96-procentowym i eterem stylovym ( $C_4H_{10}O$ ) cz.d.a. Oczyszczony cynk należy jeszcze wysuszyć w suszarce w temp. 333 K ( $60^\circ C$ ).

- Z.4.26 - mieszanie wskaźników: fluoroksonu (kalceiny- $C_{30}H_{26}O_{13}H_2$ ), tymolaftealiny ( $C_{28}H_{30}O_4$ ). Oba wskaźniki miesza się z chlorkiem potasowym (KCl) cz.d.a. w stosunku 1:1:100 i rozciera w moździerzu agatowym lub porcelanowym. Mieszanie przechowuje się w szczelnym słoiku z ciemnego szkła.
- Z.4.27 - oranż ksylenolowy ( $C_{31}H_{28}O_{13}N_2Na_4$ ) wskaźnik. Oranż ksylenolowy i chlorek potasowy (KCl) cz.d.a. lub chlorek sodowy (NaCl) cz.d.a. rozetrzeć w moździerzu agatowym w stosunku wagowym 1 : 100. Mieszanie taką należy przechowywać w szczelnie zamkniętym słoiku z ciemnego szkła.
- Z.4.28 - wersenian dwusodowy ( $C_{10}H_{14}O_8N_2Na_2 \cdot 2H_2O$ ), roztwór 0,01 M. W kolbie pomiarowej 1000  $cm^3$  rozpuścić 3,72 g wersenianu dwusodowego cz.d.a. w około 300  $cm^3$  wody destylowanej, dopełnić wodę do kreski i wymieszać. Dla wyznaczenia miareczkowania tego roztworu należy do kolby stożkowej o pojemności 500  $cm^3$  odmierzyć pipetą 10  $cm^3$  roztworu chlorku cynkowego i dodać: wody destylowanej do około 100  $cm^3$ , 10  $cm^3$  roztworu buforowego (4.29.) i odrobine oranzu ksylenolowego. Otrzymany roztwór miareczkować roztworem wersenianu dwusodowego do zmiany barwy z fioletowej na żółtą. Miareczkowanie (f) roztworu wersenianu dwusodowego oblicza się wg wzoru:

$$f = \frac{V_1}{V_2}$$

gdzie:  $V_1$  - objętość pobranego do miareczkowania roztworu chlorku cynkowego ( $cm^3$ ),

$V_2$  - objętość zużytego do miareczkowania roztworu wersenianu dwusodowego ( $cm^3$ ).

- Z.4.29 - roztwór buforowy, pH = 5. W kolbie pomiarowej 1000  $cm^3$  rozpuścić w wodzie destylowanej 80 g octanu sodowego bezwodnego ( $CH_3COONa$ ) cz.d.a., dodać 1,6  $cm^3$  kwasu octowego ( $CH_3COOH$ ) cz.d.a., uzupełnić wodę do kreski i wymieszać.
- Z.4.30 - kalcea ( $C_{20}H_{13}O_7N_2Na$ ) wskaźnik. Z 200 gramami chlorku sodowego (NaCl) rozetrzeć w moździerzu agatowym lub porcelanowym 0,5 g kalceju. Mieszanie takie przechowywane w szczelnym słoiku z ciemnego szkła ma trwałość pół roku.
- Z.4.31 - wersenian dwusodowy ( $C_{10}H_{14}O_8N_2Na_2 \cdot 2H_2O$ ) cz.d.a. Przygotowanie roztworu: w kolbie 1000  $cm^3$  rozpuścić 3,32 g wersenianu w około 500  $cm^3$  wody destylowanej. Dodać około 0,1 g chlorku magnezowego ( $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ) cz.d.a., dopełnić wodę do kreski i wymieszać. Objętość 1  $cm^3$  tego roztworu odpowiada 0,5 mg CaO. Miareczkowanie (f) tego roztworu oznacza się jak w Z.4.28.

- Z.4.32 - roztwór buforowy o pH = 12-13. W kolbie pomiarowej 1000  $cm^3$  rozpuścić w małej ilości wody destylowanej 240 g wodorotlenku potasowego (KOH) cz.d.a., dodać 570  $cm^3$  około 25-procentowego roztworu wody amoniakalnej ( $NH_4OH$ ) cz.d.a. i uzupełnić wodę do kreski.
- Z.4.33 - czerni eriochromowa T ( $C_{20}H_{12}O_7N_3Na$ ) wskaźnik. Przygotowanie: 0,5 g czerni eriochromowej T i 200 g chlorku sodowego (NaCl) cz.d.a. rozetrzeć w moździerzu agatowym. Mieszanie taką należy przechowywać w szczelnie zamkniętym słoiku z ciemnego szkła.
- Z.4.34 - roztwór buforowy pH = 10. W kolbie pomiarowej 1000  $cm^3$  rozpuścić 67,5 g chlorku amonowego ( $NH_4Cl$ ) cz.d.a. w małej ilości wody destylowanej. Następnie dodać 570  $cm^3$  około 25-procentowego roztworu wody amoniakalnej ( $NH_4OH$ ) cz.d.a. i wody destylowanej do kreski.
- Z.4.35 - tytan, roztwór wzorcowy podstawowy. Z dokładnością do  $\pm 0,0005$  g odważyć 0,1 g dwutlenku tytanu ( $TiO_2$ ) cz.d.a., stopić w tyglu platynowym wraz z 1 gramem pirosiarczanu potasowego ( $K_2S_2O_7$  cz.d.a.) przy użyciu palnika gazowego. Początkowo tygiel należy ogrzewać bardzo małym płomieniem, a po zaprzestaniu wydzielania się dymów przez kilkadziesiąt sekund silnym płomieniem, aż do uzyskania klarownego stopu, przy czym należy uważać, aby nie nastąpiło wykryształizowanie się stopu. Do tygla wlać 50  $cm^3$  roztworu kwasu siarkowego (1 + 1) i ogrzewać powoli aż do rozpuszczenia stopu. Po ochłodzeniu roztwór z tygla przenieść ilościowo do kolby pomiarowej o pojemności 1000  $cm^3$ , uzupełnić wodę do kreski i wymieszać: 1  $cm^3$  tak przygotowanego roztworu odpowiada 0,1 mg  $TiO_2$ .
- Z.4.36 - tytan, roztwór wzorcowy roboczy. Do kolby pomiarowej o pojemności 1000  $cm^3$  odmierzyć 10  $cm^3$  roztworu wzorcowego podstawowego (Z.4.35), dopełnić wodę do kreski i wymieszać.
- Z.4.37 - roztwór wzorcowy porównawczy. Przygotowanie jak Z.4.36 i Z.4.35, lecz bez użycia dwutlenku tytanu.
- Z.4.38 - tytan, roztwór wzorcowy roboczy. Do kolby pomiarowej o pojemności 100  $cm^3$  odmierzyć 20  $cm^3$  roztworu wzorcowego podstawowego (Z.4.35), dopełnić wodę do kreski i wymieszać.
- Z.4.39 - roztwór wzorcowy porównawczy. Przygotowuje się jak Z.4.35 i Z.4.38 bez użycia dwutlenku tytanu.
- Z.4.40 - mangan, roztwór wzorcowy podstawowy. 1,0362 g nadmanganianu potasowego ( $KMnO_4$  cz.d.a.) rozpuścić w około 100  $cm^3$  wody destylowanej w kolbie stożkowej o pojemności 250  $cm^3$ , dodać 3  $cm^3$  kwasu siarkowego i wkraplać ostrożnie około 30% roztwór wody utlenionej ( $H_2O_2$  cz.d.a.) aż do odbarwienia roztworu nadmanganianu. Odbarwiony roztwór ogrzać do wrzenia, usunąć nadmiar

wody utlenionej przez wygotowanie, ochłodzić, przenieść ilościowo do kolby pomiarowej 1000 cm<sup>3</sup>, dopełnić wodą do kreski i wymieszać. 1 cm<sup>3</sup> tak przygotowanego roztworu odpowiada 0,005 mg  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ .

- Z.4.41 - mangan, roztwór wzorcowy roboczy. Do kolby pomiarowej 1000 cm<sup>3</sup> odmierzyć pipetą 10 cm<sup>3</sup> roztworu wzorcowego podstawowego (Z.4.40), dopełnić wodą do kreski i wymieszać. 1 cm<sup>3</sup> tak przygotowanego roztworu odpowiada 0,005 mg  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ .
- Z.4.42 - kwas azotowy ( $\text{HNO}_3$ ) roztwór 2N. 12 cm<sup>3</sup> kwasu azotowego cz.d.a. (1.42) odmierzyć do kolby pomiarowej 1000 cm<sup>3</sup> i uzupełnić wodą dwukrotnie destylowaną do kreski.
- Z.4.43 - chlerek sodowy ( $\text{NaCl}$ ) roztwór wzorcowy podstawowy. W kolbie pomiarowej 1000 cm<sup>3</sup> rozpuścić w wodzie dwukrotnie destylowanej 1,8858 g chlorku sodowego, uprzednio wyprzonego w temperaturze 673 ÷ 723 K (400 ÷ 450°C) do stałej masy, uzupełnić wodą destylowaną do kreski i dokładnie wymieszać. 1 cm<sup>3</sup> tak przygotowanego roztworu odpowiada 1 mg  $\text{Na}_2\text{O}$ . Roztwór należy przechowywać w naczyniach z polietylenu.
- Z.4.44 - chlerek sodowy, roztwór wzorcowy roboczy. Do kolby pomiarowej o pojemności 200 cm<sup>3</sup> odmierzyć dokładnie 20 cm<sup>3</sup> roztworu wzorcowego podstawowego chlorku sodowego (Z.4.43), uzupełnić do kreski wodą dwukrotnie destylowaną i wymieszać. 1 cm<sup>3</sup> tego roztworu odpowiada 0,1 mg  $\text{Na}_2\text{O}$ .
- Z.4.45 - chlerek potasowy ( $\text{KCl}$ ), roztwór wzorcowy podstawowy. 1,5833 g chlorku potasowego ( $\text{KCl}$  cz.d.a.) wyprzyć do stałej masy w temperaturze 673 ÷ 723 K (400 ÷ 450°C), rozpuścić w wodzie dwukrotnie destylowanej w kolbie pomiarowej 1000 cm<sup>3</sup>, uzupełnić wodą destylowaną do kreski i wymieszać. 1 cm<sup>3</sup> tego roztworu odpowiada 1 mg  $\text{K}_2\text{O}$ . Roztwór należy przechowywać w naczyniach z polietylenu.
- Z.4.46 - chlerek potasowy, roztwór wzorcowy roboczy. Do kolby pomiarowej 200 cm<sup>3</sup> odmierzyć 20 cm<sup>3</sup> roztworu wzorcowego podstawowego (Z.4.45), uzupełnić wodą destylowaną do kreski i wymieszać. 1 cm<sup>3</sup> tego roztworu odpowiada 0,1 mg  $\text{K}_2\text{O}$ .
- Z.4.47 - chlerek barowy ( $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) cz.d.a., roztwór B, 5%. 100 g chlorku barowego rozpuścić w wodzie, uzupełnić wodą do 1000 cm<sup>3</sup> i przefiltrować.
- Z.4.48 - siarczan potasowy ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) cz.d.a. Rozpuścić w wodzie 0,5 g siarczynu potasowego i uzupełnić wodą do objętości roztworu 1000 cm<sup>3</sup>. 10 cm<sup>3</sup> tego roztworu odpowiada 0,008 g siarczynu barowego.

- Z.4.49 - odczynnik molibdenowy. 54,0 g azotanu amonowego ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) cz.d.a. 52,6 g kwasu cytrynowego ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) cz.d.a. oraz 680g molibdenianu amonowego [ $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ] cz.d.a. rozpuścić w 1360 cm<sup>3</sup> wody i dodać do roztworu otrzymanego przez zaleszczenie 253 cm<sup>3</sup> kwasu azotowego cz.d.a. (1,39) i 310 cm<sup>3</sup> wody. Dodać kilka kropli nasyczonego roztworu fosforanu dwuamonowego [ $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ] cz.d.a. w celu wyklarowania roztworu. Następnie roztwór ogrzać do wrzenia i utrzymywać w stanie wrzenia przez 10 minut, po czym pozostawić roztwór przez 12 godzin do wyklarowania. Klarowany roztwór przechowywać w butelce z ciemnego szkła, zachowuje on trwałość przez pięć miesięcy.
- Z.4.50 - wakaznik mieszany. Otrzymuje się przez zaleszczenie dwu roztworów A i B. Roztwór ten stosuje się w proporcji 0,5 cm<sup>3</sup> na 100 cm<sup>3</sup> miareczkowanego roztworu.  
Roztwór A. Odważyć 0,1 g czerwieni fenolowej ( $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_5$ ) wskaźnika i rozetrzeć w moździerzu z 10 cm<sup>3</sup> 0,1 N roztworu wodorotlenku sodowego. Następnie spłukując wodą przenieść do kolby pomiarowej 250 cm<sup>3</sup> i rozcieńczyć 0,1 N wodorotlenkiem sodowym i wodą do objętości około 240 cm<sup>3</sup> tak, aby uzyskać czerwone zabarwienie. Doprowadzić pH roztworu do wartości 7,5 za pomocą 0,1 N roztworu kwasu azotowego i dopełnić wodą do kreski. Pomiaru pH dokonywać przy użyciu pH-metru.  
Roztwór B. 0,1 g błękitu bromotymolowego ( $\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{O}_5\text{Br}_2$ ) rozetrzeć w moździerzu z 10 cm<sup>3</sup> 0,1 N roztworu wodorotlenku sodowego i dalej postępować jak przy przygotowaniu roztworu A.
- Z.4.51 - odczynnik wanad-molibdenowy. Odważyć 1,25 g metawanadatu amonowego ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ) cz.d.a., rozpuścić w 400 cm<sup>3</sup> roztworu kwasu azotowego cz.d.a. 1 + 1. Oddzielnie rozpuścić w 400 cm<sup>3</sup> wody 50 g molibdenianu amonowego [ $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ] cz.d.a. Roztwór molibdenianu amonowego wlać powoli, mieszając do roztworu metawanadatu amonowego, po czym uzupełnić roztwór wodą do objętości 1000 cm<sup>3</sup>.
- Z.4.52 - fosforan potasowy, roztwór wzorcowy podstawowy. Odważyć 0,3835 ± 0,0005 g fosforanu potasowego jednozasadowego ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) cz.d.a., suszonego uprzednio przez 1 godzinę w temperaturze 1373 K (1100°C). Odważkę rozpuścić w wodzie w kolbie pomiarowej 1000 cm<sup>3</sup>, dopełnić wodą do kreski i wymieszać. 1 cm<sup>3</sup> tak przygotowanego roztworu odpowiada 0,2 mg  $\text{P}_2\text{O}_5$ .
- Z.4.53 - fosforan potasowy, roztwór wzorcowy roboczy. Do kolby pomiarowej 1000 cm<sup>3</sup> odmierzyć 100 cm<sup>3</sup> roztworu wzorcowego podstawowego (Z.4.52), uzupełnić wodą do kreski i wymieszać.

Z.4.54 - odczynnik mieszany, 30 g molibdenianu amonowego  $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$  cz.d.a. rozpuścić w wodzie w kolbie pomiarowej o pojemności 500  $\text{cm}^3$  i dopełnić wodą do kreski. Oddzielnie, w kolbie 250  $\text{cm}^3$ , przygotować roztwór wodny 34 g winianu antymonylo-potasowego  $[(\text{SbO})\text{KC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}]$  cz.d.a. Również oddzielnie w kolbie pomiarowej 50  $\text{cm}^3$  przygotować roztwór wodny 2,5 g kwasu 1-askorbinowego ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ) cz.d.a. Roztwór ten należy przygotować w dniu oznaczania. Odczynnik mieszany sporządza się przez zmieszanie: 25  $\text{cm}^3$  około 10 N roztworu siarkowego, 10  $\text{cm}^3$  roztworu molibdenianu amonowego, 10  $\text{cm}^3$  roztworu kwasu 1-askorbinowego, 5  $\text{cm}^3$  roztworu winianu antymonylo-potasowego. Odczynnik mieszany należy przygotować w dniu oznaczania.

Z.4.55 - fosforan potasowy, roztwór wzorcowy roboczy. Roztwór ten przygotowuje się w sposób zależny od przewidywanej zawartości pięciotlenku fosforu.

Przy zawartości do 0,5%  $\text{P}_2\text{O}_5$  do kolby pomiarowej o 1000  $\text{cm}^3$  odmierzyć 10  $\text{cm}^3$  roztworu wzorcowego podstawowego (Z.4.52), uzupełnić wodą do kreski i wymieszać. 1  $\text{cm}^3$  tak przygotowanego roztworu odpowiada 0,002 mg  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Przy zawartości  $\text{P}_2\text{O}_5$  powyżej 0,5% do kolby pomiarowej 1000  $\text{cm}^3$  odmierzyć 30  $\text{cm}^3$  roztworu wzorcowego podstawowego, uzupełnić wodą do kreski i wymieszać. 1  $\text{cm}^3$  tego roztworu odpowiada 0,006 mg  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Roztwory te należy przygotować w dniu oznaczania.

Z.5.1 - chlórek barowy ( $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Przygotowuje się jak Z.4.47.

Z.5.2 - czerwień metylowa ( $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_3$ ), wskaźnik; 0,1% roztwór alkoholowy. 1 g czerwieni metylowej rozpuszcza się w 600  $\text{cm}^3$  96% alkoholu etylowego ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ). Objętość roztworu uzupełnia się wodą destylowaną do 1000  $\text{cm}^3$ .

Z.5.3 - mieszanka Eschki, 2 części wagowe tlenku magnezowego ( $\text{MgO}$ ) cz.d.a. miesza się dokładnie z 1 częścią wagową bezwodnego węgla sodowego ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) cz.d.a. lub potasowego ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) cz.d.a. Mieszanka powinna przechodzić przez sito o oczkach kwadratowych i wymiarze 0,2 mm.

Z.5.4 - siarczan potasowy ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ), roztwór. Przygotowuje się jak Z.4.48.

Z.5.5 - czerwień metylowa ( $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_3$ ), wskaźnik; 0,1% roztwór alkoholowy. Przygotowuje się jak Z.5.2.

Z.5.6 - wskaźnik mieszany, który składa się z równych objętości roztworu A i B.

Roztwór A, 0,125 g czerwieni metylowej ( $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_3$ ) wskaźnika rozpuszcza się w 50  $\text{cm}^3$  96% alkoholu etylowego ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ). Otrzy-

maną objętość uzupełnia się wodą destylowaną do 100  $\text{cm}^3$ . Roztwór B, 0,083 g błękitu metylenowego ( $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{S Cl}$ ) wskaźnika rozpuszcza się w 100  $\text{cm}^3$  96% alkoholu etylowego ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ). Otrzymany roztwór należy przechowywać w naczyniu wykonanym z ciemnego szkła.

- Z.5.7 - chlórek barowy ( $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Przygotowuje się jak Z.4.47.
- Z.5.8 - czerwień metylowa ( $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_3$ ), wskaźnik; 0,1% roztwór alkoholowy. Przygotowuje się jak Z.5.2.
- Z.5.9 - siarczan potasowy ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ), roztwór. Przygotowuje się jak Z.4.48.
- Z.5.10 - czerwień metylowa ( $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_3$ ), wskaźnik; 0,1% roztwór alkoholowy. Przygotowuje się jak Z.5.2.
- Z.5.11 - wskaźnik mieszany składający się z roztworu A i B. Przygotowuje się jak Z.5.6.
- Z.5.12 - chlórek barowy ( $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), około 8,5% roztwór. Przygotowuje się jak Z.4.47.
- Z.5.13 - czerwień metylowa ( $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_3$ ), wskaźnik; 0,1% roztwór alkoholowy. Przygotowuje się jak Z.5.2.
- Z.5.14 - kwas solny ( $\text{HCl}$ ) cz.d.a. (1,18), roztwór rozcieńczony (42 + 1000) oraz około 20-procentowy roztwór: 520  $\text{cm}^3$  kwasu solnego (1,18) uzupełnia się do 1000  $\text{cm}^3$  wodą destylowaną.
- Z.5.15 - siarczan potasowy ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ), roztwór. Przygotowuje się jak Z.4.48.
- Z.5.16 - chlórek barowy ( $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), 8,5% roztwór. Przygotowuje się jak Z.4.47.
- Z.5.17 - czerwień metylowa ( $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_3$ ), wskaźnik; 0,1-procentowy roztwór. Przygotowuje się jak Z.5.2.
- Z.5.18 - kwas azotowy ( $\text{HNO}_3$ ) (1,42), około 17% roztwór. 190  $\text{cm}^3$  kwasu azotowego (1,42) cz.d.a. rozcieńcza się wodą destylowaną do objętości 1000  $\text{cm}^3$ .
- Z.5.19 - kwas solny ( $\text{HCl}$ ), 10-procentowy roztwór. 250  $\text{cm}^3$  kwasu solnego cz.d.a. rozcieńcza się wodą destylowaną do objętości 1000  $\text{cm}^3$ .
- Z.5.20 - siarczan potasowy ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ), roztwór. Przygotowuje się jak Z.4.48.
- Z.5.21 - chlórek cynawy ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) cz.d.a., roztwór. 125 g chlorku cynawego rozpuszcza się w 100  $\text{cm}^3$  kwasu solnego (1,18) cz.d.a. Roztwór chłodzi się i uzupełnia wodą destylowaną do objętości 1000  $\text{cm}^3$ .
- Z.5.22 - chlórek rtęciowy ( $\text{HgCl}_2$ ) cz.d.a., roztwór. 70 g chlorku rtęciowego rozpuszcza się na gorąco w 1000  $\text{cm}^3$  wody destylowanej.

- Z.5.23 - dwuchromian potasu ( $K_2Cr_2O_7$ ), 0,05 N roztwór. 2,4617 g dwuchromianu potasu cz.d.a. rozpuszcza się w wodzie destylowanej, a następnie uzupełnia do 1000  $cm^3$ .
- Z.5.24 - dwufenyloamina ( $C_{12}H_{11}N$ ) cz.d.a., roztwór. 1 g dwufenyloaminy rozpuszcza się w 100  $cm^3$  kwasu siarkowego ( $H_2SO_4$ ) cz.d.a. (1,84).
- Z.5.25 - kwas azotowy ( $HNO_3$ ). Przygotowuje się jak Z.5.18.
- Z.5.26 - kwas solny (HCl), około 20-procentowy roztwór. 520  $cm^3$  kwasu solnego cz.d.a. rozcieńcza się wodą destylowaną do 1000  $cm^3$ .
- Z.5.27 - roztwór Penny-Knopa. 180  $cm^3$  kwasu ortofosforowego ( $H_3PO_4$ ) cz.d.a. (1,72) miesza się z 150  $cm^3$  kwasu siarkowego cz.d.a. (1,84). Następnie tak otrzymany roztwór dopełnia się do 1000  $cm^3$  wodą destylowaną.
- Z.5.28 - chlork żelazowy uwodniony ( $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ) cz.d.a., roztwór. 12 g chlorku żelazowego rozpuszcza się w wodzie destylowanej i uzupełnia do objętości 1000  $cm^3$ . Należy oznaczyć miano tak otrzymanego roztworu. W związku z tym, do kolby stożkowej o pojemności 300  $cm^3$  daje się 50  $cm^3$  roztworu chlorku żelazowego, 3  $cm^3$  10-procentowego roztworu kwasu solnego (HCl) i 3 g jodku potasu (KI) cz.d.a. Po wymieszaniu roztworu pozostawia się go przez okres 30 minut w ciemnym miejscu. Po tym czasie wydzielony jod miareczkuje się 0,1 N roztworem tiosiarczanu sodowego, dodając pod koniec miareczkowania 1  $cm^3$  0,5-procentowego roztworu skrobi.
- Miano roztworu chlorku żelazowego (f) w przeliczeniu na żelazo (Fe) oblicza się za pomocą wzoru:
- $$f = \frac{V_2 \cdot 0,005585}{V_3}, \text{ g/cm}^3$$
- gdzie:  $V_2$  - objętość 0,1 N roztworu tiosiarczanu sodowego, użyta do miareczkowania,  $cm^3$ ,  
 $V_3$  - objętość roztworu podstawowego chlorku żelazowego, pobrana do oznaczenia,  $cm^3$ ,  
 0,005585 - liczba gramów żelaza, która odpowiada 1  $cm^3$  0,1 N roztworu tiosiarczanu sodowego,  $g/cm^3$ .
- Z.5.29 - czerwień metylowa ( $C_{15}H_{15}O_2N_3$ ), wskaźnik; 0,1% roztwór. Przygotowuje się jak Z.5.2.
- Z.5.30 - kwas salicylowy ( $C_7H_6O_3$ ) cz.d.a. i roztwór alkoholowy. 50 g kwasu salicylowego należy dodać do 100  $cm^3$  96-procentowego alkoholu etylowego ( $C_2H_5OH$ ).
- Z.5.31 - kwas azotowy ( $HNO_3$ ). Przygotowuje się jak Z.5.18.
- Z.5.32 - kwas solny (HCl), 20% roztwór. Przygotowuje się jak Z.5.14.

- Z.5.33 - wersenian dwusodowy ( $C_{10}H_{14}O_8N_2Na_2 \cdot 2H_2O$ ) i 0,05 M roztwór. Roztwór 0,05 M przygotowuje się w sposób następujący. W kolbie z wodą redestylowaną rozpuszcza się 18,6130g wersenianu cz.d.a. i uzupełnia się do objętości 1000  $cm^3$ . Należy oznaczyć miano tego roztworu. W związku z tym, do kolby o pojemności 300  $cm^3$  dodaje się: 25  $cm^3$  chlorku żelazowego, 1 g nadeiarczanu amonu, wodę amoniakalną do wystąpienia brunatnego zabarwienia, 5  $cm^3$  kwasu solnego 1N, 100  $cm^3$  wody utlenionej o temperaturze 353 K (80°C), 0,5  $cm^3$  roztworu kwasu salicylowego. Tak otrzymany roztwór miareczkuje się 0,05 M roztworem wersenianu do momentu odbarwienia lub do zabarwienia słabo żółtego. Po wykonaniu miareczkowania, do roztworu dodaje się 0,5 g nadeiarczanu amonu oraz kilka kropel roztworu kwasu salicylowego. Jeżeli wystąpi zabarwienie, wówczas roztwór należy jeszcze domiareczkować roztworem wersenianu sodowego. Miano 0,05 M roztworu wersenianu dwusodowego ( $f_1$ ) w przeliczeniu na żelazo (Fa) oblicza się za pomocą wzoru:

$$f_1 = \frac{25f}{V_4}, \text{ g/cm}^3$$

gdzie: f - miano roztworu podstawowego, chlorku żelazowego, w przeliczeniu na żelazo,  $g/cm^3$ ,

$V_4$  - objętość 0,05 M roztworu wersenianu dwusodowego użyta do miareczkowania,  $cm^3$ ,

25 - objętość roztworu podstawowego, chlorku żelazowego,  $cm^3$ .

Roztwór wersenianu należy przechowywać w naczyniach odpornych na działanie alkaliów.

- Z.5.34 - 1,4-dioksan ( $C_4H_4O_2$ ) cz.d.a., wolny od nadtlenu i oczyszczony (temperatura wrzenia 374 ± 375 K (101 ± 102°C)).

Sprawdzanie czystości dioksanu.

#### 1. Obecność nadtlenu

10  $cm^3$  dioksanu miesza się dokładnie z 1  $cm^3$  5% roztworu jodku potasowego (cz.d.a.), który zawiera niewielką ilość skrobi. Tak przygotowany roztwór pozostawia się w ciemnym miejscu przez okres 15 minut. Jeżeli roztwór przybiera kolor niebieski, świadczy to o tym, że znajdują się w dioksanie nadtlenu. Intensywność zabarwienia jest proporcjonalna do ilości nadtlenu.

#### 2. Obecność aldehydu octowego i acetonu

Do objętości 15  $cm^3$  dioksanu należy dodać 5 g wodorotlenku po-

tasowego (cz.d.a.). Po wymieszaniu pozostawia się roztwór w ciemnym miejscu przez okres 1 godziny. Jeżeli dioksan zawiera aldehyd octowy i pochodne acetonu, wówczas nastąpi zmiana barwy wodorotlenku potasowego i dioksanu.

### 3. Obecność wody

Do objętości 10 cm<sup>3</sup> dioksanu należy dodać kilka ziarn wodorotlenku wapniowego (cz.). Jeżeli wydzielają się pęcherzyki wodoru, świadczy to o obecności wody. Intensywność wydzielania się wodoru świadczy o ilości wody zawartej w dioksanie.

### 4. Zdolność reagowania z sodem

W przypadku gdy dioksan zawiera mało zanieczyszczeń, wówczas do próbki zawierającej 5 cm<sup>3</sup> dioksanu dodaje się kawałek metalicznego sodu. Bardzo powolna reakcja z dioksanem świadczy o małym zanieczyszczeniu dioksanu. Reakcja gwałtowna, w wyniku której powstaje brunatny osad, świadczy o znacznym zanieczyszczeniu dioksanu.

## OCZYSZCZANIE DIOKSANU

### 1. Oczyszczanie dioksanu mało zanieczyszczonego

Dioksan, który zawiera tylko nieznaczną ilość nadtlenków, jest mało zanieczyszczony. Dioksan ogrzewa się do wrzenia z kawałkami sodu metalicznego pod chłodnicą tak długo, aż zaniknie reakcja z sodem. Po zakończeniu reakcji powinno w kolbie pozostać kilka kuleczek sodu, który nie przereagował z dioksanem. Wówczas należy oddestylować dioksan do odbieralnika, który musi być zabezpieczony przed dostępem wilgoci powietrza. Zbiera się frakcję o temperaturze wrzenia 374 ÷ 375 K (101 ÷ 102°C). Oczyszczony dioksan przechowuje się w naczyniu, które zawiera niewielką ilość sodu metalicznego.

### 2. Oczyszczanie dioksanu średnio zanieczyszczonego

Dioksan, który zawiera wodę i małą ilość nadtlenków, jest średnio zanieczyszczony. Wówczas należy do dioksanu dać kilka porcji wodorotlenku potasowego (cz.d.a.), wstrząsając roztworem po dodaniu każdej porcji. Wodorotlenek potasowy wiąże więc wodę oraz substancje kwaśne (np. kwasy karboksylowe). W przypadku gdy po dodaniu do dioksanu wodorotlenku potasowego i wytrząsaniu następuje oddzielenie wodorotlenku potasowego (warstwa dolna), wówczas należy roztwór ten usunąć, a dioksan (warstwa górna) dalej wytrząsać z wodorotlenkiem potasowym. Następnie odcęcza się pozostały wodorotlenek potasowy, a dioksan oczyszcza się od nadtlenków (patrz oczyszczanie dioksanu mało zanieczyszczonego).

### 3. Oczyszczanie dioksanu bardzo zanieczyszczonego

Dioksan, który zawiera wodę, nadtlenki, aldehyd octowy, aceton i kwasy karboksylowe jest bardzo zanieczyszczony. W takim układzie dioksan należy ogrzewać do wrzenia pod chłodnicą zwrotną z kwasem solnym (1,18; cz.d.a.) przez 3 godziny. Stosować należy 1 część objętości kwasu solnego na 9 części objętości dioksanu. Do roztworu wprowadza się azot przy użyciu bałkotki. Następnie po oddzieleniu warstwy dolnej, dioksan (warstwa górna) należy dalej oczyszczać, tak jak to opisano w punktach 2 i 1.

## Załącznik II

### POLSKA KLASYFIKACJA WĘGLA KAMIENNEGO WEDŁUG TYPÓW.

Podstawę klasyfikacji węgla kamiennego na typy jest ich przydatność technologiczna. Określa się ją według następujących wskaźników:

- zawartość części lotnych w węglu w przeliczeniu na stan suchy i bezpopiołowy,
- zdolność spiekania oznaczona metodą Rogi,
- dylatacja,
- wskaźnik wolnego wydymania,
- ciepło spalania węgla w przeliczeniu na stan suchy i bezpopiołowy.

Przyjęto, że typy węgla oznaczają się będzie liczbami dwucyfrowymi, z których pierwsza oznacza rodzaj paliwa, a druga stopień uwęglenia zależny od zawartości części lotnych, zdolności spiekania i dylatacji. Wyróżnik uzupełniający, zależny od pozostałych parametrów umieszcza się po kropce, po wyróżniku podstawowym.

Klasyfikację według typów normuje PN-82/G97002. Przedstawiono ją w tabeli II,1.

Dla grupy węgla średniowęglonych i wysokowęglonych uzgodniono projekt systemu kodyfikacji, który ma służyć w warunkach technologiczno-przemysłowych i handlowych.

Projekt systemu opiera się na następujących parametrach, a więc:

- średnia zdolność odbicia światła wityrytnu  $R_o$ , %.
  - wskaźnik wolnego wydymania  $SI$ ,
  - zawartość części lotnych  $V_{daf}$ , % wag. w stanie suchym i bezpopiołowym,
  - charakterystyka reflektogramu,
  - zawartość inertytnu  $I$ , % obj.
  - ciepło spalania w stanie wilgotnym bezpopiołowym  $Q_{sf}^{f}$  MJ/kg.
- Węgiel w systemie klasyfikacji będzie opisany za pomocą kodu ośmiocyfrowego, w którym:
- dwie pierwsze cyfry określają wskaźnik średniej zdolności odbicia światła wityrytnu w przedziałach co 0,2%  $R_o$ ,
  - trzecia cyfra kodu określa wskaźnik wolnego wydymania, w przedziałach co 1,
  - czwarta i piąta cyfra kodu określa zawartość części lotnych w przedziałach co 2%,
  - szósta cyfra kodu określa charakterystykę reflektogramu wg schematu (jest w trakcie opracowania i opiniowania przez Komitet Węglowy),
  - siódma cyfra określa zawartość inertytnu w przedziałach co 10%, obj.
  - ósma cyfra kodu określa ciepło spalania w stanie wilgotnym bezpopiołowym w przedziałach co 2 MJ/kg.

Projekt międzynarodowej klasyfikacji węgla przedstawiono w tabeli III.2.1.

Tabela III.1.1.1. Międzynarodowa klasyfikacja węgla kamiennego wg typów

| Podział na grupy (wg spiekalności) | Podział na podgrupy | Wskaźnik klasyfikacji (Code numbers) |                  | Wskaźnik klasyfikacji (Code numbers) |                  | Podział na podgrupy | Oznaczenie podgrupy |   |   |   |   |   |                                  |
|------------------------------------|---------------------|--------------------------------------|------------------|--------------------------------------|------------------|---------------------|---------------------|---|---|---|---|---|----------------------------------|
|                                    |                     | Wskaźnik                             | Wskaźnik         | Wskaźnik                             | Wskaźnik         |                     |                     |   |   |   |   |   |                                  |
| 3                                  | > 4                 | > 45                                 | 435 <sup>a</sup> | 535 <sup>c</sup>                     | 635 <sup>e</sup> | 5                   | > 140               |   |   |   |   |   |                                  |
|                                    |                     |                                      | 334 <sup>a</sup> | 534 <sup>c</sup>                     | 634 <sup>c</sup> | 4                   | 50+140              |   |   |   |   |   |                                  |
| 2                                  | 2,5+4               | 20+45                                | 333 <sup>a</sup> | 533 <sup>b</sup>                     | 733 <sup>b</sup> | 3                   | 0+50                |   |   |   |   |   |                                  |
|                                    |                     |                                      | 432 <sup>b</sup> | 532 <sup>b</sup>                     | 732 <sup>b</sup> | 2                   | 0                   |   |   |   |   |   |                                  |
| 1                                  | 1+2                 | 5+20                                 | 423 <sup>b</sup> | 523 <sup>b</sup>                     | 723 <sup>b</sup> | 3                   | 0+50                |   |   |   |   |   |                                  |
|                                    |                     |                                      | 422 <sup>b</sup> | 522 <sup>b</sup>                     | 722 <sup>b</sup> | 2                   | 0                   |   |   |   |   |   |                                  |
| 0                                  | 0+0,5               | 0+5                                  | 421 <sup>b</sup> | 521 <sup>b</sup>                     | 721 <sup>b</sup> | 1                   | tylko kon-trakcja   |   |   |   |   |   |                                  |
|                                    |                     |                                      | 412 <sup>b</sup> | 512 <sup>b</sup>                     | 712 <sup>b</sup> | 2                   | 0                   |   |   |   |   |   |                                  |
| 0                                  | 0+0,5               | 0+5                                  | 411 <sup>b</sup> | 511 <sup>b</sup>                     | 711 <sup>b</sup> | 1                   | tylko kon-trakcja   |   |   |   |   |   |                                  |
|                                    |                     |                                      | 400 <sup>b</sup> | 500 <sup>b</sup>                     | 700 <sup>b</sup> | 0                   | nie mieści          |   |   |   |   |   |                                  |
| Wskaźnik klasy.                    |                     |                                      | 0                | 1                                    | 2                | 3                   | 4                   | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | zawartość części lotnych: kisan: |
| 0+0,5                              |                     |                                      | 0                | 1                                    | 2                | 3                   | 4                   | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 6: 33+41%                        |
| 0+0,5                              |                     |                                      | 0                | 1                                    | 2                | 3                   | 4                   | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 7: 33+44%                        |
| 0+0,5                              |                     |                                      | 0                | 1                                    | 2                | 3                   | 4                   | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 8: 35+50%                        |
| 0+0,5                              |                     |                                      | 0                | 1                                    | 2                | 3                   | 4                   | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 9: 42-50%                        |



Tabela III.1.1.

| ciężko spala-<br>lna<br>tabela Wil-<br>gotnej bez-<br>popiołowej<br>kcal/kg | > 32448<br>> (7750) | > 30144<br>> (7200) | > 25539<br>> (6100) | > 23863<br>> (5700) |
|---|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
|   | > 33934<br>> (8105) | > 32552<br>> (7775) | > 30773<br>> (7330) | > 30773<br>> (7350) |

Ciepło spalania w stanie suchym bezpopiołowym kJ/kg  
(kcal/kg)

Tabela III. 1.2

## Grupa statystyczna

| grupy statystyczne | otrzymane przez połączenie podtypów                                |   |
|--------------------|--|---|
| I                  | 100  |   |
| II                 | 200  |   |
| III                | 211, 300, 311, (400), (411)  |   |
| IV                 | (212), (312), 321, 322, (323), 332a,<br>(412), (421), (422), (423) |   |
| V                  | A  | 332b, 333, 334                                  |
|                    | B  | 432, 433, 434, 435                              |
|                    | C  | 534, 535, 634, 635                              |
|                    | D  | 532, 533, 632, 633, 732, 733, 832               |
| VI                 | A  | (522), (523), 622, 623, 722, 723,<br>822, 823   |
|                    | B  | (512), (521), (612), 621, 712, 721,<br>812, 821 |
| VII                | (511), 611, 711, 811, (500), 600,<br>700, 800, 900                 |   |

## PROJEKT SYSTEMU KODYFIKACJI W NOWEJ MIĘDZYNARODOWEJ KLASYFIKACJI WĘGLA

| Parametry kodu węgla |           |     |                  |           |                      |                               |                      |     |                 |                |                                     |
|----------------------|-----------|-----|------------------|-----------|----------------------|-------------------------------|----------------------|-----|-----------------|----------------|-------------------------------------|
| $R_{D, \%$           |           | SI  |                  | $v_{daf}$ |                      | Charakterystyka reflektogramu |                      | I   |                 | $Q_{gr}^{daf}$ |                                     |
| Kod                  | Zakres    | Kod | Zakres SI        | Kod       | Zakres $v_{daf}, \%$ | Kod                           | Rodzaj reflektogramu | Kod | Zakres I, %obj. | Kod            | Zakres $Q_{gr}^{daf}, \text{kJ/kg}$ |
| 04                   | 0,40+0,59 | 0   | 0, $\frac{1}{2}$ | 38        | > 38                 | 0                             |                      | 0   | 0+9             | 1              | < 24                                |
| 06                   | 0,60+0,79 | 1   | 1, $\frac{1}{2}$ | 36        | 36+ < 38             | 1                             |                      | 1   | 10+19           | 2              | 24+ < 26                            |
| 08                   | 0,80+0,99 | 2   | 2, $\frac{1}{2}$ | 34        | 34+ < 36             | 2                             |                      | 2   | 20+29           | 3              | 26+ < 28                            |
| 10                   | 1,00+1,19 | 3   | 3, $\frac{1}{2}$ | 32        | 32+ < 34             | 3                             |                      | 3   | 30+39           | 4              | 28+ < 30                            |
| 12                   | 1,20+1,39 | 4   | 4, $\frac{1}{2}$ | 30        | 30+ < 32             | 4                             |                      | 4   | 40+49           | 5              | 30+ < 32                            |
| 14                   | 1,40+1,59 | 5   | 5, $\frac{1}{2}$ | 28        | 28+ < 30             | 5                             |                      | 5   | 50+59           | 6              | 32+ < 34                            |
| 16                   | 1,60+1,79 | 6   | 6, $\frac{1}{2}$ | 26        | 26+ < 28             |                               |                      | 6   | > 60            | 7              | 34+ < 36                            |
| 18                   | 1,80+1,99 | 7   | 7, $\frac{1}{2}$ | 24        | 24+ < 26             |                               |                      |     |                 | 8              | 36+ < 38                            |
| 20                   | 2,00+2,19 | 8   | 8, $\frac{1}{2}$ | 22        | 22+ < 24             |                               |                      |     |                 | 9              | > 38                                |
| 22                   | 2,20+2,39 | 9   | 9                | 20        | 20+ < 22             |                               |                      |     |                 |                |                                     |
| 24                   | 2,40+2,59 |     |                  | 18        | 18+ < 20             |                               |                      |     |                 |                |                                     |
| 26                   | 2,60+2,79 |     |                  | 16        | 16+ < 18             |                               |                      |     |                 |                |                                     |
| .....                |           |     |                  | .....     |                      |                               |                      |     |                 |                |                                     |
| .....                |           |     |                  | .....     |                      |                               |                      |     |                 |                |                                     |
| .....                |           |     |                  | .....     |                      |                               |                      |     |                 |                |                                     |
| 42                   | 4,20+4,39 |     |                  | 02        | 2+ < 4               |                               |                      |     |                 |                |                                     |
| 44                   | > 4,40    |     |                  | 00        | < 2                  |                               |                      |     |                 |                |                                     |

\* Propozycja sposobu kodowania charakterystyki reflektogramu nie została jeszcze uzgodniona. Kod i rysunki reflektogramów zamieszczone w tabeli należy traktować jako poglądowy przykład.

## Załącznik IV

SYMBOLE CHARAKTERYSTYCZNYCH PARAMETRÓW WĘGLA KAMIENNEGO  
I WSPÓŁCZYNNIKI PRZELICZENIOWEIV.1. Symbole charakterystycznych parametrów węgla kamiennego  
(PN-79/G-04510)

Dla usystematyzowania oznaczeń i określeń parametrów węgla przyjęto system oznaczeń polegający na przypisaniu każdemu ważniejszemu parametrowi oraz stanowi węgla określonego symbolu literowego obejmującego trzy elementy:

- znak podstawowy, podający skrót normy parametru paliwa,
- indeks dolny, uzupełniający znaczenia pojęcia wyrażonego znakiem podstawowym,
- indeks górny, informujący o stanie paliwa, dla którego podana jest wartość parametru.

Wyróżniono sześć stanów paliwa (oznaczane indeksem górnym), których charakterystykę podano poniżej.

**Stan roboczy** węgla oznaczany - r, jest to stan z taką zawartością wilgoci i popiołu jakie posiada węgiel wydobyty, załadowywany lub użytkowany.

**Stan analityczny** węgla - oznaczany - a, odnosi się do takiej zawartości wilgoci i popiołu jaką ma próbka analityczna doprowadzona do stanu równowagi z otaczającą atmosferą.

**Stan suchy** węgla, oznaczany - d, to stan, w którym węgiel nie zawiera wilgoci całkowitej, ale może zawierać wodę krystalizacyjną.

**Stan wilgotny i bezpopiołowy** węgla oznaczany - af, umowny stan węgla nie zawierającego wilgoci całkowitej i popiołu.

**Stan suchy i bezpopiołowy** węgla, oznaczany - daf, jest to umowny stan węgla nie zawierającego wilgoci całkowitej i popiołu.

**Stan organiczny** węgla, oznaczany - o, umowny stan węgla nie zawierającego wilgoci całkowitej i substancji mineralnej.

Poniżej podano zestawienie znaków podstawowych używanych w skrypcie:

- $W_t$  - zawartość wilgoci całkowitej,
- $W_{ex}$  - zawartość wilgoci przemijającej,
- $W_h$  - zawartość wilgoci w węglu pomietrzno-suchym,
- $W^a$  - zawartość wilgoci w próbce analitycznej,
- $W_{max}$  - maksymalna zdolność chłonięcia wilgoci,
- $M$  - zawartość substancji mineralnej,
- $(CO_2)_M$  - zawartość  $CO_2$  w masie mineralnej,
- $A$  - zawartość popiołu,
- $V$  - zawartość części lotnych,
- $V_c$  - zawartość części lotnych palnych,
- $(NV)$  - zawartość nielotnej pozostałości,
- $(NV_c)$  - zawartość nielotnej pozostałości bezpopiołowej,
- $Q_s$  - ciepło spalania,
- $Q_l$  - wartość opałowa,
- $C_t$  - zawartość węgla całkowitego,
- $S_t$  - zawartość siarki całkowitej,
- $S_M$  - zawartość siarki nieorganicznej,
- $S_s$  - zawartość siarki jednosiarczkowej,
- $S_p$  - zawartość siarki pirytowej,
- $S_o$  - zawartość siarki organicznej,
- $S_c$  - zawartość siarki palnej,
- $S_A$  - zawartość siarki popiołowej,
- $S_{SO_4}$  - zawartość siarki siarczanowej,
- $S_{el}$  - zawartość siarki elementarnej,
- $RI$  - zdolność spiekania wg Rogi,
- $SI$  - wskaźnik wolnego wydymania,
- $a$  - kontrakcja,
- $b$  - dylatacja,
- $T_I$  - temperatura sięknienia,
- $t_{II}$  - temperatura kontrakcji,
- $t_{III}$  - temperatura dylatacji,
- $GK$  - typ koksu wg Gray-Kinga,
- $X$  - skurcz plastometryczny,
- $Y$  - maksymalna grubość warstwy plastycznej,
- $t_1$  - temperatura początku plastyczności,
- $t_{max}$  - temperatura maksimum plastyczności,
- $t_3$  - temperatura końca plastyczności,
- $F_{max}$  - wskaźnik maksimum plastyczności,
- $P_{max}$  - ciśnienie rozprężania,
- $R$  - zdolność odbicia światła wityrynit,
- $R_{max}$  - maksymalna zdolność odbicia światła wityrynit,
- $R_{min}$  - minimalna zdolność odbicia światła wityrynit.

IV.2. Współczynniki przeliczeniowe wartości parametrów węgla z danego stanu na stan inny

Dla przeliczania wartości parametrów węgla ze stanu, dla którego zostały oznaczone, na inny, stosuje się współczynniki, których sposób obliczania podano w tabeli IV.1.

Nie mają one zastosowania do przeliczania wartości opałowej; odpowiednie wzory podano w rozdziale 7.2.

Tabela IV.1.

Współczynniki przeliczeniowe wartości parametrów węgla z danego stanu na stan inny wg PN-71/G-04510

| Wartość parametru reprezentująca | Współczynniki do przeliczenia wartości parametrów ze stanu w kol. 1 na stan |                             |                         |                             |                             |
|----------------------------------|---|-----------------------------|-------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
|                                  | roboczy   | analityczny                 | suchy                   | suchy i bezpopiołowy        | organiczny                  |
| Stan roboczy                     | 1   | $\frac{100-V^a}{100-V_t^a}$ | $\frac{100}{100-V_t^a}$ | $\frac{100}{100-(V^a+A^a)}$ | $\frac{100}{100-(V^a+M^a)}$ |
| Stan analityczny                 | $\frac{100-V_t^a}{100-V^a}$   | 1                           | $\frac{100}{100-V^a}$   | $\frac{100}{100-(V^a+A^a)}$ | $\frac{100}{100-(V^a+M^a)}$ |
| Stan suchy                       | $\frac{100-V_t^a}{100}$   | $\frac{100-V^a}{100}$       | 1                       | $\frac{100}{100-A^a}$       | $\frac{100}{100-M^a}$       |
| Stan suchy i bezpopiołowy        | $\frac{100-(V_t^a+A^a)}{100}$   | $\frac{100-(V^a+A^a)}{100}$ | $\frac{100-A^a}{100}$   | 1                           | $\frac{100-M^a}{100-M^a}$   |
| Stan organiczny                  | $\frac{100-(V^a+M^a)}{100}$   | $\frac{100-(V^a+M^a)}{100}$ | $\frac{100-M^a}{100}$   | $\frac{100-M^a}{100-A^a}$   | 1                           |

1. Adameczyk K., Mokrzycki E.: Wpływ oraz zachowanie się popiołu i siarki w procesie koksowania. Sympozjum na temat: "Wybrane zagadnienia ekonomiczne procesów pozyskania i przetwarzania węgla". Zbiór referatów SITG - Zarząd Główny. Kraków, grudzień 1981.
2. Bołenski A., Kubisz J., Zabiński W.: Mineralogis ogólna. Wydawnictwa Geologiczne. Warszawa 1981.
3. Burek R.: Radioizotopowy miernik ze źródłem promieniowania beta do ciągłych oznaczeń zawartości popiołu w węglu. Zeszyty Naukowe AGH, nr 579, Górnictwo z. 87, Kraków 1976.
4. Burek R.: Radiometryczne metody oznaczania zawartości popiołu w węglu w sposób ciągły. Zbiór referatów na sympozjum: "Automatyzacja i kontrola procesów przemysłowych". Komitet Górnictwa PAN, Katowice 1971.
5. Burek R., Wiśniewski J.: Metoda i aparatura radioizotopowa do oznaczeń zawartości popiołu w węglu oraz jej przemysłowe zastosowania. Zeszyty Naukowe AGH, nr 579, Górnictwo z. 87, Kraków 1976.
6. Cammack P.: Ash Monitors for "On Stream" Coal Analysis. IME, London 1973.
7. Czerw B., Sikora T., Gołębiowski W.: Pomiar zawartości siarki całkowitej w węglu siarkomierzem radiometrycznym typu MSC. Zeszyty Naukowe AGH, nr 579, Górnictwo z. 87, Kraków 1976.
8. Czerw B., Sikora T., Gołębiowski W.: Przyrząd do oznaczania siarki całkowitej w węglu. Mechanizacja i Automatyzacja Górnictwa, nr 11, Kraków 1977.
9. Cwiakowska A.: Charakterystyka miazd energetycznych o dużym stopniu zasilarczania pod kątem stosowania procesów odsiarczania tych miazd. XXI Sesja Naukowa AGH, XXVI Zjazd Naukowy Stowarzyszenia Wychowanków Uczelni na temat: "Górnicza gospodarka złożem i ochrona zasobów przyrody". Tom 1, Kraków 1971.
10. Elenski F.Z., Beliczenko A.G., Czernyszew Ju.A.: Master podgotowki uglija k koksowaniju. Izd. Metalżurgija, Moskwa 1976.
11. German J.G., Kowalew A.J., Eremienko R.J.: O wozmożnosti opredelenija sernistosti uglija rentgenometricheskimi metodami. Koks i Chimijs nr 10, 1971, s.16.
12. Guzenda D., Zieliński W.: Próba zastosowania metody mikrofalowej do pomiarów wilgoci miazd węgla kamiennego. Zeszyty Naukowe AGH, nr 579, Górnictwo z. 87, Kraków 1976.
13. Juda J., Chróściel S.: Ochrona powietrza atmosferycznego. Wyd. Naukowo-Techniczne. Warszawa 1974.
14. Jurowski A.Z.: Siara kamiennych uglej. Izd. Akademijskij Nauk SSSR, Institut Gorjuczich Iskopaemych, Moskwa 1960.

15. Jurowski A.Z.: Mineralnyja komponenty twierdych gorjuczich iskopa-jemych. Izd. "Nedra", Moskwa 1968.
16. Karalczuk H.: Racjonalna gospodarka węgla energetyczna. WNT, War-szawa 1978.
17. Kler W.R.: Izuczanie sopytatwujuszczich poleznych iskopa-jemych pri razwedke ugolnych miestro zdanij. Izd. "Nedra", Moskwa 1979.
18. Kuhl J.: Substancja mineralna w węglu. Przegląd Górniczy nr 2 (678), 1980.
19. Lejbowicz R.E., Obuchowski Ja.M., Setnowski S.Ja., Kutowej P.M.: Technologia Koksowniczej produkcji, Izd. Metalurgija, Moskwa 1974.
20. Mielecki T.: Wiadomości o badaniu i własnościach węgla. Wyd. "Śląsk". Katowice 1972.
21. Mokrzycki E.: Określenie optymalnych ekonomicznie zawartości popiołu w koncentratkach węglowych tworzących mieszankę do produkcji koksu wielkopiecowego. Praca doktorska. Biblioteka Główna AGH. Kraków 1978.
22. Mokrzycki E., Wykrota W.: Oznaczenia zawartości popiołu w węglu za pomocą popiołomierza Sortex III A. Zeszyty Naukowe AGH, nr 589, Gór-nictwo z.90, Kraków 1978.
23. Nowak Z.: Teoretyczne-praktyczne aspekty odsiercania polskich węgla. XXI Sesja Naukowa AGH, XXVI Zjazd Naukowy Stowarzyszenia Wychowanków Uczelni na temat: "Górnictwa gospodarka złożem i ochrona zasobów". Tom 1. Kraków 1971.
24. Olaszowska J., Paul B.: Zasady jakości węgla. Wyd. "Śląsk". Katowice 1972.
25. Petela R.: Paliwa i ich spalanie. Skrypty uczelniane Politechniki Śląskiej, nr 426. Gliwice 1972.
26. Praca zbiorowa pod red. Jana Siuty i Małgorzaty Rajman-Czekańskiej: Siarka w biosferze. PWRiL. Warszawa 1980.
27. Praca zbiorowa: Wybrane zagadnienia z zakresu metodyki badań minera-lów i skał. AGH, Wydz. Geol.-Pozz., Studia Podyplomowe. Materiały nr 21. Kraków 1972.
28. Prospekt.: Siarkomierz radiometryczny MSC. Katalog EMAG III-21/1979. SWW 0944-450.
29. Roga B.: Węgiel kamienny, przeróbka i użytkowanie. PWT. Katowice 1954.
30. Roga B.: Kopalne paliwa stałe. WG. Warszawa 1958.
31. Roga B., Wnękowska L., Ichnatowicz A.: Chemia węgla. PWT. Warszawa 1955.
32. Roga B., Tomków K.: Chemiczna technologia węgla. WNT. 1972.
33. Sortex Ash Monitor for Coal Biuletyn Gunaoris Sortex Ltd.
34. Sczeniewski S.: Fizyka doświadczalna, cz.IV - Fizyka jądrowa i czę-stek elementarnych. PWN. Warszawa 1974.
35. Świętosławski W.: Fizykochemia węgla kamiennych i procesu koksowni-ctwa. PWT. Warszawa 1953.
36. Tejc E.M.: Swojstwa kamiennych uglej i process obrazowanija koksa. Metalurgizdat. Moskwa 1961.
37. Wasilewski P., Kobel-Najzerek E.: Budowa i własności węgla kamienne-go. Skrypt uczelniany Politechniki Śląskiej, nr 429. 1973.
38. Wnękowska L.: Praca SIG. Kom. nr 325. Katowice 1953.

1. Góralich E.: Analiza krzemionów. Wyd. Geologiczne. Warszawa 1958.
2. Roga B., Wnękowska L.: Analiza paliw stałych. PWT. Katowice 1952.
3. Roga B., Wnękowska L.: Analiza węgla i koksu. PWT. Warszawa 1986.
4. Van Krevelen D.W., Schuyer J.: Węgiel - chemia węgla i jego struk-tura. PWN. Warszawa 1955.

## Wykaz norm cylowanych

(przed stosowaniem należy sprawdzić jej aktualność)

PN-71/G-04510

Paliwa stałe. Symbole i współczynniki przeliczeniowe.

PN-80/G-04511

Paliwa stałe. Oznaczenie zawartości wilgoci.

PN-72/G-04512

Paliwa stałe. Oznaczenie zawartości popiołu metodą spalania.

PN-81/G-04513

Paliwa stałe. Oznaczenie ciepła spalania i obliczenie wartości opałowej.

PN-76/G-04514.00

Paliwa stałe. Oznaczenie zawartości siarki. Terminologia i przygotowanie próbek.

PN-81/G-04514.01.

Paliwa stałe. Oznaczenie zawartości siarki. Oznaczenie zawartości siarki całkowitej metodą Eschki.

PN-76/G-04514.02.

Paliwa stałe. Oznaczenie zawartości siarki. Oznaczenie zawartości siarki całkowitej metodą spalania w wysokiej temperaturze z miareczkowaniem alkalimetrycznym.

PN-81/G-04514.03.

Paliwa stałe. Oznaczenie zawartości siarki. Oznaczenie zawartości siarki całkowitej w węglu kamiennym metodą fluorescencji rentgenowskiej.

PN-80/G-04514.04.

Paliwa stałe. Pomiar zawartości siarki piętowej analizatorem Mössbauera w węglu kamiennym i brunatnym.

PN-81/G-04514.05.

Paliwa stałe. Oznaczenie zawartości siarki. Oznaczenie zawartości siarki całkowitej metodą spalania w wysokiej temperaturze z miareczkowaniem jodometrycznym.

PN-76/G-04514.06.

Paliwa stałe. Oznaczenie zawartości siarki. Oznaczenie zawartości siarki popiołowej metodą wagową.

- PN-76/G-04514.07. Paliwa stałe. Oznaczanie zawartości siarki. Oznaczanie zawartości siarki popiołowej metodą spalania w wysokiej temperaturze.
- PN-77/G-04514.08. Paliwa stałe. Oznaczanie zawartości siarki. Obliczanie zawartości siarki palnej.
- PN-77/G-04514.09. Paliwa stałe. Oznaczanie zawartości siarki. Oznaczanie zawartości siarki siarczanowej w węglu kamiennym i brunatnym.
- PN-77/G-04514.11. Paliwa stałe. Oznaczanie zawartości siarki. Oznaczanie zawartości siarki pirytowej w węglu kamiennym i brunatnym.
- PN-77/G-04514.13. Paliwa stałe. Oznaczanie zawartości siarki. Obliczanie zawartości siarki organicznej w węglu kamiennym i brunatnym.
- PN-80/G-04514.15. Paliwa stałe. Oznaczanie zawartości siarki. Oznaczanie zawartości siarki elementarnej w węglu kamiennym i brunatnym.
- PN-74/G-04515. Węgiel kamienny. Oznaczanie wskaźnika wolnego wydymania.
- PN-81/G-04516. Węgiel kamienny. Oznaczanie zawartości części lotnych.
- PN-81/G-04517. Węgiel kamienny. Oznaczanie wskaźników dylatometrycznych.
- PN-81/G-04518. Węgiel kamienny. Oznaczanie zdolności spiekania metodą Rogi.
- PN-73/G-04519. Węgiel kamienny. Oznaczanie typu koksu metodą Gray-Kinga.
- PN-73/G-04522. Węgiel kamienny. Oznaczanie ciśnienia rozprężania.
- PN-75/G-04527. Węgiel kamienny. Radiometryczne oznaczanie zawartości popiołu siernikiem izotopowym ze źródłem promieniowania beta.
- PN-77/G-04528.00. Paliwa stałe. Oznaczanie składu chemicznego popiołu. Przygotowanie próbki popiołu i roztworów do badań.
- PN-77/G-04528.01. Paliwa stałe. Oznaczanie składu chemicznego popiołu. Schematy badań.
- PN-77/G-04528.02. Paliwa stałe. Oznaczanie składu chemicznego popiołu. Oznaczanie strat przy prażeniu.
- PN-77/G-04528.03. Paliwa stałe. Oznaczanie składu chemicznego popiołu. Oznaczanie zawartości krzemionki ( $SiO_2$ ).

- PN-77/G-04528.04. Paliwa stałe. Oznaczanie składu chemicznego popiołu. Oznaczanie zawartości tlenu glinowego ( $Al_2O_3$ ).
- PN-78/G-04528.05. Paliwa stałe. Oznaczanie składu chemicznego popiołu. Oznaczanie zawartości tlenku żelazowego ( $Fe_2O_3$ ).
- PN-77/G-04528.06. Paliwa stałe. Oznaczanie składu chemicznego popiołu. Oznaczanie zawartości tlenku wapniowego ( $CaO$ ).
- PN-77/G-04528.07. Paliwa stałe. Oznaczanie składu chemicznego popiołu. Oznaczanie zawartości tlenku magnezowego ( $MgO$ ).
- PN-78/G-04528.08. Paliwa stałe. Oznaczanie składu chemicznego popiołu. Oznaczanie zawartości tlenku tytanowego ( $TiO_2$ ).
- PN-79/G-04528.09. Paliwa stałe. Oznaczanie składu chemicznego. Oznaczanie zawartości tlenku manganowo-manganowego ( $Mn_2O_4$ ).
- PN-77/G-04528.10. Paliwa stałe. Oznaczanie składu chemicznego popiołu. Oznaczanie zawartości tlenku sodowego ( $Na_2O$ ) i tlenku potasowego ( $K_2O$ ).
- PN-79/G-04528.11. Paliwa stałe. Oznaczanie składu chemicznego popiołu. Oznaczanie zawartości pięciotlenku fosforu ( $P_2O_5$ ).
- PN-79/G-04528.11. Paliwa stałe. Oznaczanie składu chemicznego popiołu. Oznaczanie zawartości trójtlenku siarki ( $SO_3$ ).
- PN-74/G-04533. Węgiel kamienny. Oznaczanie zawartości substancji mineralnej.
- PN-74/G-04535. Paliwa stałe. Oznaczanie charakterystycznych temperatur topliwosci popiołu.
- PN-62/G-04536. Węgiel kamienny. Oznaczanie wskaźników stanu plastycznego według metody Gieselera-Hoehne-90.
- PN-78/G-04541. Węgiel kamienny. Ciągły pomiar zawartości popiołu miernikiem radiometrycznym.
- PN-81/G-04542. Węgiel kamienny. Ciągły pomiar zawartości wilgoci mikrofalowym miernikiem wilgotności węgla.
- PN-82/G-97001. Węgiel kamienny. Sortymenty.
- PN-82/G-97002. Węgiel kamienny. Typy.
- PN-82/G-97003. Węgiel kamienny do celów energetycznych.

Tabela II.1.

| Typ węgla | Parametry klasyfikacyjne   |   |   |  | Zastosowanie węgla   |
|-----------|--|---|---|--|--|
|           | Zawar-<br>tość<br>części<br>lot-<br>nych<br>V<br>wg PN-<br>81/G-<br>04516<br>% | Zdol-<br>ność<br>spieka-<br>nia RI<br>wg PN-<br>81/G-<br>04518<br>% | Wydalata-<br>cja<br>wg PN-81/<br>G-04517<br>% | Wskaź-<br>nik<br>wolne-<br>go wy-<br>dymania<br>SI wg<br>PN-81/<br>G-04515 |  |
| Wyróżnik  |  |   |   |  |  |
| 31.1      | poniżej<br>28  | poniżej<br>lub<br>równa 5   |   |  | węgiel do celów<br>energetycznych<br>dla wszystkich<br>typów palenisk<br>rusztowych i py-<br>łowych; węgiel<br>do czadnio  |
| 31.2      |  |   |   |  |  |
| 32.1      | poniżej<br>28  | poniżej<br>5 do 20  |   | nie nor-<br>malizuje<br>się  | węgiel do celów<br>energetycznych<br>dla wszystkich<br>typów palenisk;<br>węgiel do wytle-<br>wania i do czad-<br>nio  |
| 32.2      |  | poniżej<br>20 do<br>40  | nie nor-<br>malizuje<br>się                   | nie nor-<br>malizuje<br>się  | węgiel do celów<br>energetycznych<br>dla palenisk ru-<br>sztowych, komoro-<br>wych i wszyt-<br>kich typów pale-<br>nisk pyłowych;<br>węgiel do wytle-<br>wania i do gazow-<br>ni   |
| 33        | poniżej<br>28  | poniżej<br>40 do<br>55  |   |  | węgiel do celów<br>energetycznych<br>dla palenisk ru-<br>sztowych i dla<br>wszystkich typów<br>palenisk pyło-<br>wych; węgiel do<br>pieców przemy-<br>słowych o szcze-<br>gólnych wymaga-<br>niach; węgiel<br>do gazowni i na<br>maszanki do pro-<br>dukcji koksu w<br>koksowniach |
| 34.1      | poniżej<br>28  | brak<br>dylata-<br>cji lub<br>poniżej 0                             |   |  | węgiel do produk-<br>cji koksu w kok-<br>sowniach dla ga-<br>zowni i dla gazo-<br>koksowni   |
| 34.2      |  | poniżej<br>55<br>lub rów-<br>ne 0                                   | nie nor-<br>malizuje<br>się                   |  |  |



|   |       |                           |                     |                     |                        |                     |
|---|-------|---------------------------|---------------------|---------------------|------------------------|---------------------|
| Węgiel do produkcji koksu w koksowniach | 35.1  | powyżej 26 do 31          | powyżej 45          | powyżej 30          | powyżej 7,12           |                     |
|   | 35.2A |                           |                     |                     | poniżej lub równe 7,12 |                     |
|   | 35.2B | powyżej 20 do 26          |                     | powyżej 0           |                        |                     |
| Węgiel ta-kso-                          | 36    | powyżej 14 do 20          | powyżej 45          | powyżej 0           |                        |                     |
|   | 37.1  | powyżej 20 do 28          | powyżej lub równe 5 |                     |                        |                     |
|   | 37.2  | powyżej 14 do 20          |                     |                     |                        | nie normalizuje się |
| Węgiel tony                             | 38    | powyżej 14 do 28          | poniżej 5           | nie normalizuje się | nie normalizuje się    |                     |
|   | 41    | powyżej 10 do 14          |                     |                     |                        |                     |
| Węgiel ta-owy                           | 42    | powyżej lub równe 3 do 10 |                     | nie normalizuje się |                        |                     |
|   | 43    | poniżej 3                 |                     |                     |                        |                     |

Zaklasyfikowanie węgla przeznaczonego do zbytu wg typów, zgodnie z tabelicą dołączonej do specyfikacji Węgla przy Ministrze Górnictwa i Energetyki.

Zupełniająco parametrem różnicującym węgiel typów 35.2A i 35.2B jest zawartość inertynitu, która w węglu typu 35.2A nie powinna przekraczać 30 %.