

SKŁAD I WŁASNOŚCI KOKSÓW GÓRNOŚLĄSKICH.

Praca niniejsza została przedłożona Wydziałowi Hutniczemu
Akademii Górniczej w Krakowie w celu uzyskania stopnia
Doktora Nauk Technicznych.

Broniona dnia 21-go grudnia roku 1933 przed Komisją:

Dziekan – W. Staronka, Przewodniczący;

PP. Profesorowie:

{	R. Dawidowski, Promotor;
	A. Ludkiewicz, Koreferent;
	W. Łoskiewicz, Członek Komisji.

MIKOŁAJ CZYŻEWSKI

SKŁAD I WŁASNOŚCI KOKSÓW GÓRNOŚLĄSKICH.

**Praca niniejsza została przedłożona Wydziałowi Hutniczemu
Akademii Górniczej w Krakowie w celu uzyskania stopnia
Doktora Nauk Technicznych.**

Broniona dnia 21-go grudnia roku 1933 przed Komisją:
Dziekan — W. Staronka, Przewodniczący;

PP. Profesoremie: { R. Dawidowski, Promotor;
A. Ludkiewicz, Koreferent;
W. Łoskiewicz, Członek Komisji.

144/XVI

AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
W KRAKOWIE
BIBLIOTEKA

III 23363

NzB 6625

Inż. metal. MIKOŁAJ CZYŻEWSKI
Akademja Górnicza, Kraków.

Skład i własności koksów górnośląskich.

Celem pracy niniejszej jest, w miarę możliwości, wszechstronne oświetlenie własności koksów górnośląskich.

Badania laboratoryjne zostały wykonane przez autora w Zakładzie Technologii Ciepła i Paliwa Akademji Górniczej w Krakowie, a potrzebne do tego próbki koksów nadesłały wszystkie koksownie górnośląskie za wyjątkiem jednej.

Dla porównania własności koksów krajowych z kokсами innych zagłębi zbadano również i koks czechosłowackie. Wyboru koksów czechosłowackich dokonano w ten sposób, że jeden koks był twardy, używany często przez odlewnie polskie, a dwa następne gatunki badanych koksów czechosłowackich były miękkie i zbliżone do koksów górnośląskich, a jednak ich poznanie jest o tyle ciekawe, że pochodzą z innego zagłębia — zagłębia zagranicznego.

Czechosłowacja eksportuje do Polski mniej więcej 170 000 t koksu rocznie, co stanowi około 20% produkcji koksowni górnośląskich.*)

Dla porównania i uwypuklenia całokształtu własności koksów, przeprowadziliśmy poza-tem równoległe doświadczenia i z innymi materiałami opałowymi, mającymi pewne charakterystyczne analogje z koksem a mianowicie — z węglem drzewnym i grafitem.

Niektóre badane koksy górnośląskie zostały wytworzone umyślnie w warunkach specjalnych, a mianowicie wytworzono je z węgla kamiennego, zmielonego drobniej niż normalnie; w innych wypadkach badano koks, którego czas prażenia w komorach koksowych był przedłużony o kilka godzin, wreszcie badano też koks, dla wyrobu którego do węgla kamiennego dodawano miał koksowy i t. d.

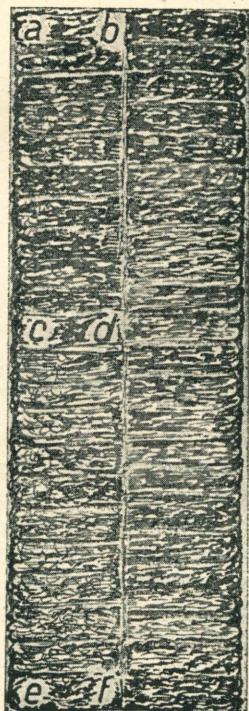
Uważamy za swój miły obowiązek podziękować Dyrekcji koksowni, a przede wszystkim pp. Dyrektorom J. Gürtler'owi, W. Meyn'owi oraz Dyrektorowi p. Prof. Jerzemu Buzkowi za nadzwyczaj życzliwy stosunek do naszej pracy, za dostarczenie i wytworzenie w specjalnych warunkach potrzebnej ilości koksu.

Koks jest bardzo kapryśnym materiałem opałowym, a szczególnie w czasie powstania w komorze koksowej. Na własności powstającego tam koksu — pomijając już gatunek węgla surowego — wpływa bardzo wiele czynników, oddziaływanie których nie jest jednakowe w różnych miejscach, nawet pojedynczej komory koksowej. Ujednostajnienie zaś oddziaływania tych czynników w piecach koksowych jest rzeczą nietylko trudną, lecz w obecnych warunkach technicznych wprost niemożliwą.

Jeżeli weźmiemy bryłę koksową, wyprzoną z węgla zupełnie jednakowego, to zobaczymy, że bryła posiada kawałki koksu o różnorodnych własnościach chemicznych, fizycznych i termochemicznych.

*) Znamienne cechy koksu odlewniczego. Prof. Roman Dawidowski. Przegląd Techniczny, Nr. 41 — 42, r. 1931.

Rysunek 1 przedstawia przekrój bryły koksowej; w punktach a, b, c, d, e, f, własności koksu są różne. W dolnej części punkt e, koks jest więcej ścisły, mniej porowaty niż koks w części górnej, punkt a, a tem samem i jego własności termochemiczne są inne; koks w środkowym poziomie bryły koksowej, np. punkty c i d, również będzie znacznie różnił się; koks w punkcie c, t. zn. ten, który był bliżej ścianek komory koksowej, będzie posiadał mniejszą ilość części lotnych, mniejszą zawartość wodoru, niż koks w punkcie d.



Rys. 1.

Na własności koksu wpływają: równomierność ubijania węgla kamiennego, zawartość wilgoci, równomierność ziarna węglowego, równomierność ogrzania komory koksowej, temperatura prażenia i wiele czynników, które, jak już zaznaczyliśmy, nigdy nie są jednakowe nie tylko w danej koksowni, lecz i w jednej i tej samej komorze koksowej.

Zwróciliśmy na to uwagę specjalnie w tym celu, ażeby zaznaczyć, że otrzymanie rzeczywistej średnio odebranej próby koksu jest rzeczą praktycznie niemożliwą, ponieważ dla takiej próby trzeba byłoby zużyć całą ilość koksu z jednej komory koksowej, z której po odpowiedniej przeróbce mechanicznej odebrać próbę laboratoryjną.

Ze względów powyższych nie mogliśmy spełnić warunku rzeczywiście średnio pobranej próby, niemniej jednak sądzimy, że cel naszych badań, t. j. zestawienie ogólnej ilustracji zasadniczych własności koksu, mimo to w zupełności został osiągnięty.

Trzeba zważać również, że przy średnio, z całej bryły koksowej, pobranej próbie, wyniki odpowiadałyby—może pod względem formalnym—ściślej utartemu systemowi badania materiałów opałowych, jednak jest bardzo wątpliwem, czy wyniki te byłyby bardziej miarodajne co do ogólnej ilustracji własności koksu.

Przy porównaniu wyników badań, a w szczególności przy rozpatrywaniu zależności jednych własności koksów od drugich—jak zobaczymy później—zauważyliśmy pewne sprzeczności, które są jednak raczej pozorne, niż rzeczywiste. Npr., reakcyjność zależy w pewnej mierze od porowatości danego koksu i wzrasta wraz ze zwiększeniem porowatości. W niektórych wypadkach otrzymaliśmy zjawisko odwrotne, co możemy wytłumaczyć tem, że jedne z badanych koksów posiadały jakieś osobliwe czynniki, które wpływały ujemnie, wzgl. dodatnio na ich reakcyjność (np. zwiększenie części lotnych zwiększa reakcyjność koksu).

Na podstawie otrzymanych danych, oraz rozważań teoretycznych, staraliśmy się wyprowadzić ogólne wnioski, które w niektórych wypadkach, jak się nam zdaje, mogą mieć wartość nie tylko teoretyczną, lecz i praktyczną.

Biorąc pod uwagę, że wyniki każdego doświadczenia w dużej mierze zależą od metody, stosowanej przy badaniu, uważamy za potrzebne podać krótki opis każdego doświadczenia z załączeniem zdjęć fotograficznych odpowiednich przyrządów. Robimy to głównie w tym celu, ażeby dać możliwość innym badaczom, którzy pracują w tym kierunku, porównać te albo inne dane z naszymi wynikami, a wiadomo, że porównanie niektórych własności jest miarodajnem tylko wtedy, gdy metody doświadczeń były te same. Z drugiej zaś strony w niektórych wypadkach niemożliwem jest stosowanie do różnych gatunków koksu jednej i tej samej metody badania. Jako charakterystyczny przykład, przytoczę doświadczenie, przeprowadzone przez jedną z hut górnośląskich.

Koks krajowy był badany na ścieralność sposobem bębnowym według norm Zagłębia Donieckiego. Wyniki według norm donieckich były fatalne. Koks, zdawało się, nie wytrzymał żadnej krytyki; natomiast ten sam koks badany sposobem bębnowym (próba Micum), przyjętym na Górnym Śląsku, dał wyniki zupełnie zadawalniające.

Przygotowanie próby do badań laboratoryjnych przeprowadzono w ten sposób, że próbę koksu, otrzymaną z koksowni w ilości około 10 kg rozdrabiano tak, ażeby cała ilość koksu przeszła przez sito o oczkach 20 mm. Następnie przesiewano koks przez sito o 16 mm oczkach i koks, który pozostał na sicie, postępował do badania, zaś otrzymany przeпад sita odrzucano.

Można wprowadzić zrobić całkiem słuszny zarzut, że koks, który odrzucano, posiadanie-

co inne własności, niż pozostały na sicie i że badany koks nie odpowiada dokładnie średniemu składowi nadesłanej próby. Lecz, jak już zaznaczyliśmy, odebrać faktycznie średnią próbę koksu jest rzeczą wprost niemożliwą, wobec tego nie popełniliśmy zbyt dużego błędu, odrzucając świadomie pewną ilość koksu, możliwie o nieco innych własnościach.

Sito o oczkach 20 mm i 16 mm wybraliśmy dlatego, że przy naszych badaniach, jako największe, używaliśmy ziarno koksu wielkości 20—16 mm. Potrzebny do badań koks o mniejszych wymiarach ziaren, włącznie do proszku, który przechodzi przez sito o 4900 oczkach na 1 cm², otrzymywaliśmy, drobiąc wspomnianą pozostałość na sicie o wymiarze ziaren 20—16 mm.

Wyjaśnimy teraz, dlaczego potrzebny nam miałki koks na początku odrzuciliśmy, przesiewając przez sito o 16 mm oczkach, aby pozostałość drobić ponownie.

Otóż, gdyby w niektórych wypadkach zużyto dla badań miałki koks, który przeszedł przez sito o oczkach 16 mm, a w innych wypadkach, kiedy należałoby zastosować koks w większych kawałkach, użyto koks pozostały na sicie, to otrzymane wyniki nie stosowałyby się do koksu o tych samych własnościach.

Zrozumiałem jest, że własności koksu, użytego w pierwszym wypadku, mogą być inne, niż w drugim. Błędem byłoby robić w tem zupełnie ścisłe porównanie oraz wyprowadzać wzajemne uzależnienia różnych własności koksu, biorąc przy badaniu próbki niejednakowe. Wyjaśnimy to na przykładzie.

Przypuśćmy, że ciężar właściwy pozorny oznaczono dla koksu, który pozostał na sicie o oczkach 16 mm, a ciężar właściwy rzeczywisty dla koksu, który przeszedł przez to sito. Prawdopodobnie przy rozdrabnianiu koksu, chociażby bardzo uważnem, kawałki drobniejsze i miał otrzymują się z kawałków koksu mniej wytrzymałego. Zwyczajnie koks mniej wytrzymały a więcej porowaty, z jednej i tej samej komory koksowej, pochodzi ze środkowej części bryły koksowej. Przy obliczeniu porowatości, na podstawie oznaczonych ciężarów właściwych otrzymany wynik będzie bezwarunkowo nieprawidłowy i nie może być odniesiony ani do jednej, ani do drugiej badanej próbki. Unikniemy więc popełniania zaznaczonych błędów o ile dla wszystkich badań zużyjemy koks, pozostały na sicie o oczkach 16 mm.

Z pewnych względów nie wskazujemy z jakiej koksowni pochodzi ten lub inny badany koks, lecz oznaczamy rzymską cyfrą. Koksy, pochodzące z jednej i tej samej koksowni, połączaliśmy w grupy, oznaczając je: A B C.

Ogólny zarys oznaczenia koksu w poszczególnych grupach.

Grupa A. I. Koks normalny. Prażenie odbywało się normalnie.

II. Koks przeprażony. Prażenie odbywało się o 2 godziny dłużej.

III. Koks przeprażony. Prażenie odbywało się o 2 godziny dłużej.

Grupa B. IV. Koks z węgla kamiennego, zmieszanego z miałem koksowym. Do węgla kamiennego dodano 20% miału koksowego.

V. Koks z węgla drobno zmielonego. Węgiel kamienny zmielono drobniej, niż normalnie, a mianowicie, przeważnie do 0—2 mm ziarna. Procentowa ilość poszczególnych wielkości ziaren jest następująca:

0 — 0,5 mm	— 40,4%
0,5 — 1,0 mm	— 13,5%
1,0 — 2,0 mm	— 35,9%
powyżej 2,0 mm	— 10,2%

VI. Koks z węgla normalnie zmielonego. Węgiel kamienny zmielony normalnie, a mianowicie do 0—8 mm. Procentowa ilość poszczególnych wielkości ziaren jest następująca:

0 — 1 mm	— 10,0%
1 — 2 mm	— 18,6%
2 — 5 mm	— 37,7%
powyżej 5 mm	— 33,7%

VII. Koks przeprażony. Prażenie odbywało się o 2 godziny dłużej niż normalnie.

Grupa C. VIII. Koks z węgla normalnie ubijanego. Węgiel kamienny, ubijany ubiakami o wadze 193 kg w ciągu 15 minut.

IX. Koks z węgla silniej ubijanego. Węgiel kamienny, ubijany ubiakami o wadze 214 kg w ciągu 15 minut.

X. Koks z węgla silniej ubijanego. Węgiel kamienny, ubijany ubiakami o wadze 214 kg w ciągu 60 minut.

Reszta kokсів od XI do XIX wytworzona w warunkach normalnych.

W pracy niniejszej podajemy zbadane następujące własności kokсів:

1. Chemiczny skład koksu.
2. Ciepło spalania koksu (wartość opałowa). Sposób obliczenia wartości opałowej.
3. Chemiczny skład popiołu. Temperaturę topliwości popiołu.

4. Fizyczne własności koksu. Ciężar właściwy pozorny i rzeczywisty, porowatość, ciężar właściwy substancji organicznej.
5. Ciepło właściwe koksu.
6. Temperaturę zapalności.
7. Spalność i reakcyjność.
8. Temperaturę spalania koksu.

Przed przystąpieniem do omówienia wyników badań, uważam za swój obowiązek, złożyć podziękowanie Panu Profesorowi Romanowi Dawidowskiemu za udzielenie cennych rad i wskazówek, związanych z pracą niniejszą, oraz Panu Profesorowi Doktorowi Władysławowi Łoskiewiczowi za pozwolenie korzystania z mikroskopów w Zakładzie Metalografii, jak i za wskazówki przy robieniu zdjęć.

C Z Ę Ś Ć I.

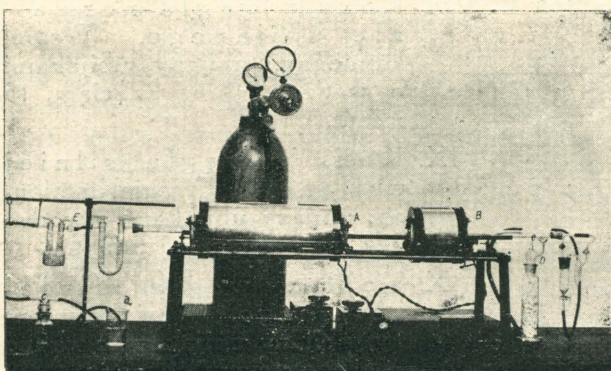
1. Chemiczny skład koksu.

Do analizy pierwiastkowej, a także do oznaczenia popiołu, części lotnych, wartości opałowej oraz ciężaru właściwego rzeczywistego pobrano średnią próbę koksu (w ilości 1 kg), pozostałego na sicie o oczkach 16 mm; pobraną próbkę zmielono tak, ażeby całkowicie przeszła przez sito o 4000 oczkach na 1 cm² i wysuszono przy temperaturze 150°C.

Węgiel i wodor.

Oznaczenie węgla i wodoru przeprowadzono sposobem D-ra M. Dennstedt'a*) w piecu elektrycznym (rys. 2).

Dla kontroli pochłaniania CO₂ przez naczynie absorbcyjne, użyliśmy nasyconego roztworu wodorotlenku barowego, który znajduje się w naczyniu a, za kontrolnym naczyniem c z chlorkiem palladowym (na CO).



Rys. 2.

Zastosowanie do kontroli wodorotlenku baru jest dogodnym, ponieważ najmniejsza wadliwa praca naczyń absorbcyjnych dla CO₂ powoduje zamącenie się roztworu barowego wskutek wydzielania węglanu barowego.

*) Anleitung zur Vereinfachten Elementaranalyse. Prof. M. Dennstedt. 1919.

Siarka.

Siarkę całkowitą i siarkę popiołu oznaczano sposobem Eschka. Do badania brano 1 gr koksu, wzgl. 0,5 gr popiołu. Różnicę pomiędzy procentową zawartością siarki ogólnej (w koksie) i popiołu przyjmujemy, jako siarkę lotną.

Dla kontroli, siarkę lotną oznaczano w bombie kalorymetrycznej sposobem Leingbein'a, wyniki przytem były nieco mniejsze niż przy sposobie Eschka.

Azot.

Oznaczono sposobem Kjeldahl'a.

Popiół.

Dla oznaczenia popiołu spalano sproszkowany koks w ilości około 2 gr w piecu mufowym, posiadającym automatyczną regulację temperatury i ogrzanym do 650°C. Ażeby przyspieszyć spalanie, przepuszczano przez piec powietrze.

Jak wiadomo, temperatura, przy której odbywa się spalanie koksu, wpływa na wyniki badań: przy wyższych temperaturach otrzymujemy mniej popiołu wskutek rozkładu niektórych składników popiołu.

Dla ilustracji powyższego, podajemy wyniki badań A. Wagnera*), który spalał koks przy różnych temperaturach i otrzymał przytem różne ilości popiołu z tego samego koksu: przy temperaturze spalania 750°C otrzymał 10,92% popiołu, a przy temperaturze 950°C tylko 10,71%.

W tablicy I podany jest skład chemiczny popiołu, otrzymanego podczas badań Wagnera

T a b l i c a I.

	Przy temperaturze:	
	750°C	950°C
C	0,42	0,49
K ₂ O + Na ₂ O	3,81	3,65
Mn ₂ O ₄	0,08	0,08
SO ₃	4,11	2,50
MgO	1,50	1,50
TiO ₂	0,03	0,03
P ₂ O ₅	0,12	0,07
Fe ₂ O ₃	8,55	8,91
Al ₂ O ₃	32,30	32,39
CaO	4,32	4,22
SiO ₂	45,07	45,78

Jak widzimy z tablicy I, głównym składnikiem, który ulatnia się przy wyższych temperaturach, jest siarka.

Analogiczne badania zostały przeprowadzone przez autora.

*) O. Simmersbach. Koks — Chemie.

Tablica II wykazuje otrzymaną przytem zawartość popiołu w zależności od temperatury spalania, badanych w tym celu koksów XI i XII.

T a b l i c a II.

L. L. koku	Przy temperaturze spalania				
	650°C	700°C	800°C	900°C	1000°C
XI	6,22	6,15	6,08	6,00	5,98
XII	15,15	15,00	14,56	14,24	13,87

Z przytoczonych przykładów widzimy, że przy oznaczeniu popiołu należy koks spalać przy najniższych temperaturach, w miarę możliwości przy temperaturze, odpowiadającej temperaturze zapalności (550 — 700°C) badanego koksu; w szczególności należy zwracać uwagę na temperaturę, przy której odbywa się spalanie w tych wypadkach, kiedy popiół ma być użyty do oznaczania siarki oraz w wypadkach większej zawartości popiołu w koksie.

Przy niskich temperaturach spalanie trwa dosyć długo, lecz otrzymane wyniki są dokładniejsze.

Tlen.

Procentową zawartość tlenu przyjmujemy jako resztę do 100.

Części lotne*).

Części lotne oznaczono zapomocą pieca muflowego, posiadającego automatyczną regulację temperatury (rys. 3), ogrzanego do temperatury 1050°C.

Wybraliśmy taką temperaturę ze względu na to, że w przeważnej ilości koksowni górnośląskich prażenie koksu odbywa się przy temperaturze 950 — 1100°C.

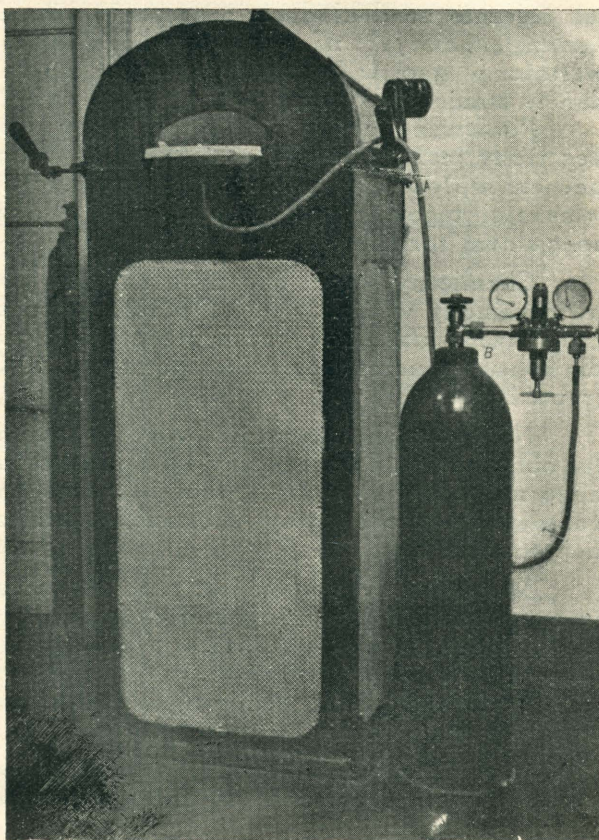
W tygielku platynowym o wymiarach: wysokość — 45 mm, średnica w górze — 35 mm, średnica w dole — 25 mm, odważa się 3 gr sproszkowanego i wysuszonego koksu. Tygielki powinny być przykryte pokrywką, zaopatrzoną otworem w środku. Po zważeniu tygielki z koksem umieszcza się na godzinie w suszarce, ogrzanej do temperatury 150°C.

Chociaż koks już był przedtem wysuszony, lecz przed oznaczeniem części lotnych, dla pewności należy próbkę wysuszyć powtórnie, ponieważ nawet mała ilość wilgoci, która mogłaby dostać się z powietrza, powoduje dosyć znaczną niedokładność wyników. Powstaje to wskutek tego, że przy wysokich temperaturach część wilgoci rozkłada się w obecności węgla i w ten sposób węgiel, który został zu-

żyty na rozkład wilgoci, będzie zaliczony na rachunek części lotnych.

Po wysuszeniu i ochłodzeniu w eksykatorze, tygielki z koksem waży się powtórnie. Następnie przez otwór w przykrywce wsuwa się do tygielka rurkę w ten sposób, ażeby koniec jej znajdował się nad powierzchnią koksu i w ciągu kilku sekund przepuszcza się słabym strumieniem azotu, wysuszony uprzednio zapomocą CaCl_2 .

W międzyczasie powinno się ogrzać piec muflowy do temperatury 1050°C. Podczas doświadczenia należy przez muflę również przepuszczać azot. Po przepłokaniu tygielka azotem, wstawia się go szybko do pieca, posiadającego temperaturę 1050°C, ogrzewa się tygielki z koksem w ciągu 6 minut, poczem wyjmują się i po ochłodzeniu w eksykatorze waży się. W tym czasie, gdy tygielki są w eksykatorze, należy zdjąć z niego przykrywkę.



Rys. 3.

Wilgoć.

Wilgoć bezwzględna, t. zn. taka, którą koks posiada po wysuszeniu na powietrzu przy temperaturze 16—18°C, oznaczono dla kawałków koksu 20 — 16 mm, pozostałych na sicie o oczkach 16 mm. Po wysuszeniu koksu w temperaturze pokojowej w ciągu 10 dob, ważono na wadze precyzyjnej z dokładnością 0,01 gr około 200 gr koksu, który następnie suszono do stałej wagi w suszarce, ogrzanej do temperatury 150°C.

*) Sposób ten został opracowany przez autora w Zakładzie Technologii Ciepła i Paliwa Akademii Górniczej w Krakowie.

Musimy jednak zaznaczyć, że oznaczenie wilgoci sposobem wyżej podanym nie przedstawia większej wartości, ponieważ w niektórych koksach, pozostawionych do suszenia na powietrzu nawet w przeciągu kilku tygodni, wilgoć bardzo nieznacznie, lecz ciągle malała. Oprócz tego ilość wilgoci, pozostałej po wysuszeniu na powietrzu zależy od wielkości kawałków koksu. Np. koks XIV w kawałkach 16—20 mm zawierał wilgoci 1,25%, natomiast ten sam koks w kawałkach 100 mm zawierał 2,22% wilgoci. Tak pierwszą jak i drugą próbkę suszono w pokoju w ciągu 60 dni.

Wybraliśmy wielkość kawałków koksu 16—20 mm tylko dlatego, że niektóre badania były przeprowadzone z tym sortymentem.

Możliwe jest, że dla niektórych gatunków koksu wilgoć bezwzględna oznaczyliśmy niezbyt dokładnie, susząc próbki w temperaturze pokojowej tylko 10 dni. Lecz nam nie tak zależało na dokładnym oznaczeniu wilgoci bezwzględnej, jak na określeniu ogólnej zawartości wilgoci w koksie, używanym do badań w stanie niewysuszonym.

Ponieważ zachowywanie się koksu wobec wody jest zajmujące, a wilgoć koksu ma pewien wpływ na niektóre termochemiczne własności tegoż, przeto wrócimy do tego w specjalnym rozdziale.

Chemiczny skład badanych koksów jest uwidoczniiony w tablicy III. Oznaczenie poszczególnych składników koksu przeprowadzono dla koksu wysuszonego przy temperaturze 150°C (rubr. 2, tabl. III).

Na podstawie zawartości wilgoci i popiołu, obliczono skład chemiczny koksu wysuszonego na powietrzu (rubr. 1, tabl. III), oraz procentowy skład chemiczny substancji organicznej (rubr. 3, tabl. III).

W tablicy IV podana jest procentowa zawartość siarki popiołu, ogólnej ilości siarki i części lotnych (rubr. 1 i 2, tabl. IV).

Pod względem chemicznym koksy górnośląskie mało różnią się pomiędzy sobą.

Jak widzimy z tablicy III, rub. 3, zawartość węgla w substancji organicznej wynosi nieco więcej, niż 97%, wyjątkami są koks L. VIII i X; pierwszy zawiera nieco więcej tlenu, a drugi więcej tlenu i wodoru. Wyjątek ten możemy tłumaczyć tem, że temperatura prażenia była zaniska, względnie czas prażenia zbyt krótki; wskazuje na to również wielka zawartość części lotnych, równa 1,83% i 3,71% (tabl. IV, rubr. 2).

Badane koksy zawierają średnio około 1% siarki. Zawartość popiołu waha się w granicach 9—12%; wyjątkami są: koks L. XI, który ma tylko 6,22% i koks L. XII, który zawiera 15,14% popiołu.

Pod względem składu chemicznego prawie niema różnicy pomiędzy ko-

ksem górnośląskim a koksem czechosłowackim.

Wprawdzie koks czechosłowacki L. XVIII zawiera bardzo dużą ilość wodoru i tlenu, lecz to, jak już zaznaczyliśmy, zostało spowodowane niską temperaturą prażenia.

2. Wartość opałowa.

Oznaczenie wartości opałowej przeprowadzano zapomocą bomby kalorymetrycznej. Brykiecik do spalania sporządzano z różnych ilości (po 5 gr) koksu i kwasu salicylowego, które ciepło spalania odejmuje się od ogólnej ilości ciepła, wytworzonego przy spalaniu w bombie kalorymetrycznej. Oprócz tego wartość opałową obliczano z chemicznego składu koksu. Wyniki badań i obliczeń są uwidocznione w tablicy V, w stosunku do koksu wysuszonego, wilgotnego i substancji organicznej.

Rubryka 7 przedstawia wartość opałową górną (W_g) i dolną (W_d), obliczono według formuły Związkowej:

$$W_d = 81 \cdot C + 290 \left(H - \frac{O}{8} \right) + 25 \cdot S - 6 \cdot W \quad (1)$$

$$W_g = W_d + 6 \cdot (9 \cdot H + W) \quad (2)$$

gdzie C, H, O, S i W oznacza procentową zawartość węgla, wodoru, tlenu, siarki i wilgoci.

Jak widzimy, obliczona wartość opałowa górna (rubr. 7, tabl. 5) dla niektórych koksów (L.L. I, VI, VII, XIV) prawie nie różni się od oznaczeń kalorymetrycznych (rubr. 2, tabl. V), natomiast dla innych koksów, np. IV, VIII, X, XV różni się bardzo znacznie.

Przeglądając tablicę V, spostrzegamy bardzo ciekawe zjawisko, a mianowicie: ostatnio wymienione cztery gatunki koksów, których wartość opałowa obliczona z formuły Związkowej, w silnym stopniu różni się od wartości opałowej kalorymetrycznej, zawierają daleko większą ilość części lotnych.

Zrozumiałem to będzie, gdy przyjmiemy pod uwagę, że ciepło spalania części lotnych jest mniejsze od sumarycznego ciepła spalania wodoru i węgla, które wchodzi w skład części lotnych.

Powyższe zostało ustalone przez autora w sposób doświadczalny (patrz dalej).

Teraz jest jasnym, że im więcej zawiera koks części lotnych, tem wartość opałowa, obliczona ze składu chemicznego koksu, będzie więcej różnić się od wartości opałowej, oznaczonej kalorymetrycznie.

W celu zbadania wyżej wymienionego wpływu części lotnych na wartość opałową koksu, ciepło spalania koksu oznaczono w sposób dwójaki: dla koksu suszonego w sposób zwykły oraz dla koksu po odpędzeniu jego części lotnych.

Otrzymane wyniki podano w tablicy VI.

C h e m i c z n y s k i a d k o k s u

7

*) Patrz str. 3.

T a b l i c a IV.

Procentowa zawartość siarki i części lotnych w koksie, wysuszonym przy temperaturze 150°C.

L. L. porządkowe	R o d z a j k o k s u	% zawartość siarki			Procento- towa za- wartość części lotnych	
		Lotna	W popiele	Całko- wita		
	Koks Polski (Górnośląski).					
I	A*)	Normalny	0,81	0,08	0,89	0,77
II		Czas prażenia przedłużony	0,79	0,11	0,90	0,59
III		" " "	0,79	0,12	0,91	0,42
IV	B*)	Węgiel mieszany z miałem koksowym	0,56	0,35	0,91	1,57
V		Węgiel drobno zmielony	0,49	0,46	0,95	0,58
VI		Normalny	0,50	0,37	0,87	1,06
VII		Czas prażenia przedłużony o 2 godz.	0,56	0,47	1,03	1,01
VIII	C*)	Normalny	0,73	0,16	0,89	1,83
IX		Węgiel bardziej ubijany	0,80	0,21	1,01	0,88
X		" " "	0,83	0,18	1,01	3,71
XI			0,72	0,13	0,85	0,72
XII			0,53	0,75	1,28	0,60
XIII			0,97	0,47	1,44	0,82
XIV			0,72	0,15	0,87	0,64
XV			0,71	0,43	1,14	1,30
XVI			0,72	4,20	0,92	0,67
	Koks Czechosłowacki.					
XVII	Odlewniczy (twardy)	0,75	0,20	0,95	1,08	
XVIII	Wielkopieczowy (miękki)	0,67	0,22	0,89	1,30	
XIX	" "	0,60	0,33	0,93	1,19	

*) Patrz str. 3.

Tablica V.
Wartość opałowa.

L. L. porządkowe	Rodzaj koksu	Wartość opałowa górna (W _g) i dolna (W _d)											
		Kalorymetryczna			Obliczona z chemicznego składu								
					W _g = 81,33 C + 343 H — 51 . L						Formułka Związk.		
		1	2	3	4		5		6		7		
		Z wilgo- cią	Bez wilgoci	Substancji orga- nicznej	Z wilgocią		Bez wilgoci		Substancji organicznej		Bez wilgoci		
W _g	W _g	W _g	W _g	W _d	W _g	W _d	W _g	W _d	W _g	W _d	W _g	W _d	
	Koks Polski (Górnośląski).												
I	A*)	Normalny	7 016	7 051	8 026	7 002	6 978	7 037	7 016	8 011	7 987	7 060	7 039
II		Czas prażenia przedłużony	7 045	7 067	8 044	7 013	6 995	7 035	7 019	8 007	7 989	7 049	7 031
III		" " "	7 022	7 048	8 018	7 010	6 994	7 036	7 022	8 005	7 989	7 036	7 022
IV	B*)	Węgiel mieszany z miałem kokсовym	7 112	7 173	7 967	7 120	7 096	7 181	7 162	7 975	7 954	7 232	7 213
V		Węgiel drobno zmielony	7 341	7 361	8 117	7 335	7 305	7 355	7 326	8 111	8 079	7 348	7 329
VI		Normalny	7 304	7 351	8 079	7 284	7 252	7 331	7 302	8 057	8 026	7 354	7 326
VII		Czas prażenia przedłużony o 2 godz.	7 226	7 312	8 133	7 199	7 161	7 284	7 253	8 102	8 067	7 313	7 282
VIII	C*)	Normalny	6 806	7 090	7 858	6 829	8 785	7 115	7 095	7 886	7 863	7 165	7 145
IX		Węgiel bardziej ubijany	6 840	7 057	7 924	6 867	6 834	7 085	7 070	7 955	7 938	7 108	7 093
X		" " "	7 116	7 237	7 998	7 103	7 019	7 224	7 151	7 984	7 903	7 355	7 282
XI			7 416	7 492	7 988	7 443	7 417	7 520	7 500	8 019	7 998	7 538	7 518
XII			6 762	6 837	8 056	6 791	6 767	6 866	6 839	8 090	8 058	6 877	6 849
XIII			7 140	7 353	8 015	7 133	7 097	7 346	7 327	8 022	8 001	7 374	7 355
XIV			7 036	7 125	7 994	7 027	7 005	7 116	7 102	7 984	7 968	7 125	7 111
XV			7 225	7 262	7 965	7 252	7 227	7 289	7 267	7 984	7 960	7 334	7 312
XVI			7 272	7 377	8 057	7 273	7 240	7 378	7 354	8 058	8 031	7 391	7 368
	Koks Czechosłowacki.												
XVII	Odlewniczy (twardy).	6 989	7 010	7 965	7 008	6 987	7 020	7 001	7 986	7 964	7 049	7 030	
XVIII	Wielkopieczowy (miękki)	6 931	7 158	8 033	6 951	6 855	7 178	7 098	8 055	7 965	7 087	7 009	
XIX	" " "	7 083	7 197	7 972	7 101	7 068	7 215	7 191	7 992	7 975	7 226	7 202	

*) Patrz str. 3.

T a b l i c a VI.

L. L. koku	Wartość opa- łowa wysu- szanego ko- ksu, ozna- czona spo- sobem W_1	$\frac{0}{10} \frac{0}{10}$ zawartość części lotnych w koksie C	Wartość opałowa bez części lotnych W_2	$\frac{1}{10}$ części lotnych powo- dują zmniej- szenie ciepła spalania $\frac{W_2 - W_1}{C}$
IV	7 112	1,57	7 202	57,3 Kal.
X	7 237	3,71	7 412	47,1 „
XIII	7 353	0,82	7 398	49,8 „
XVI	7 377	0,67	7 411	51,2 „
średnio	7 269	1,69	7 356	51 Kal.

Na podstawie otrzymanych wyników wnioskujemy, że w badanych kokсах jeden procent części lotnych zmniejsza ciepło spalania koksu średnio o ok. 51 kal.

Wobec tego wartość opałowa koksu powinna się równać sumie ciepła spalania węgla i wodoru (siarki i tlenu nie uwzględniamy) zmniejszonej o ciepło tworzenia części lotnych — 51 . L, gdzie przez L oznaczono procentową zawartość części lotnych.

$$W_g = 81,33 \cdot C + 343 \cdot H - 51 \cdot L \quad (3)$$

$$W_d = W_g - 6 \cdot (9 \cdot H + W) \quad (4)$$

Jako ciepło spalania węgla i wodoru przyjęliśmy wielkości średnie z liczb, podanych przez Le Chatelier'a, Jüptner'a, F. Fischer'a i innych.

Na podstawie przytoczonych formułek (3) i (4) obliczono wartość opałową koksu górną i dolną (tabl. V, rubr. 3, 4 i 5).

Jak widzimy z tablicy, obliczona w ten sposób wartość opałowa dla wszystkich badanych kokсів bardzo mało różni się od wartości opałowej kalorymetrycznej. Różnica nie przekracza 0,5%.

Obliczenie wartości opałowej według przytoczonej formułki jest nieco niedogodne, ponieważ potrzebuje oznaczenia części lotnych oraz C i H_2 , zawartych w koksie

W celu łatwiejszego oznaczenia w pewnym przybliżeniu, wartości opałowej kokсів górnośląskich, możemy zastosować formułkę następującą:

$$W_g = 80,19 \cdot [100 - (Pl + W)] \quad (5)$$

$$W_d = W_g - 22 - 6 \cdot W \quad (6)$$

gdzie Pl oznacza procentową zawartość popiołu.

Formułkę 5 wyprowadziliśmy na podstawie następujących rozważań:

Badane koksy w swej substancji organicznej (spalnej) zawierają średnio 97,4% C,

0,4% H i około 0,80% części lotnych. Ciepło spalania masy organicznej będzie się równać:

$$97,4 \cdot 81,33 + 0,4 \cdot 343$$

Przy zawartości w koksie Pl% popiołu i $W\%$ wilgoci na substancję organiczną będzie przypadać 100 — (Pl + W).

Od ciepła spalania substancji organicznej odejmujemy zwiększenie ciepła wskutek zawartości części lotnych:

$$0,80 \cdot 51 = 40$$

a zatem wartość opałowa będzie się równała:

$$W_g = 0,01 \cdot (97,4 \cdot 81,33 + 0,4 \cdot 343 - 0,80 \cdot 51) \cdot (100 - Pl - W) = \approx 80,19\% \cdot [100 - (Pl + W)]$$

*Ażeby znaleźć wartość opałową dolną (formułka 6) należy od wartości opałowej górnej odjąć ciepło parowania wilgoci w spaliniach 6 · (0,4 · 9 + W), która składa się z wilgoci koksu (W) i wody powstałej ze spalania wodoru (0,4 · 9).

Wyniki otrzymane z obliczeń według formułek 5 i 6 naogół były większe od wartości opałowej kalorymetrycznej; dla kokсів o zawartości części lotnych mniejszej od 1%, różnica jest mniejszą od 1%, natomiast dla kokсів o większej zawartości części lotnych różnica dochodzi do 1,5%.

Pod względem wartości opałowej koks górnośląski można zaliczyć do kokсів dobrych, naogół wartość opałowa tego koksu jest większa od wartości opałowej kokсів czechośląskich.

3. Chemiczny skład popiołu.

Chemiczny skład popiołu badanych kokсів jest uwidoczniiony w tablicy VII.

Jak widzimy zawartość SiO_2 i Al_2O_3 w kokсах górnośląskich przeciętnie jest mniejsza niż w kokсах czechośląskich, natomiast CaO , a w szczególności Fe_2O_3 jest znacznie większa.

Dodatnią stroną kokсів górnośląskich — pod względem chemicznego składu popiołu — jest, przede wszystkim, stosunkowo mała zawartość fosforu. Koksy, należące do grupy A zawierają około 0,03% (tabl. VIII), a należące do grupy C około 0,05 fosforu, reszta zaś kokсів zawiera poniżej 0,02% fosforu.

Dzięki większej zawartości CaO stosunek SiO_2 do CaO jest mały, czyli popioły są łatwo topliwe.

Tablica VIII przedstawia zawartość poszczególnych składników w postaci tlenków, oraz zawartość siarki (całkowitej), fosforu i żelaza w 1000 kg koksu.

*) Kuzniecowa. „Proizvodstvo koka” podaje 80 kal.

T a b l i c a V I I .
Chemiczny skład popiołu koksów.

L. L. porządkowe	R o d z a j k o k s u	C h e m i c z n y s k ł a d p o p i o ł u									
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O + + K ₂ O	SO ₃	P ₂ O ₅	Inne składniki	
	Koks Polski (Górnośląski).										
I	A*)	Normalny	40,90	32,02	12,95	5,55	2,94	1,93	1,76	0,60	1,35
II		Czas prażenia przedłużony	40,72	31,75	12,76	5,85	3,16	1,85	2,29	0,61	1,01
III		" " "	40,43	31,21	13,21	5,64	3,06	1,90	2,34	0,62	1,59
IV	B*)	Węgiel mieszany z miałem koksowym	30,36	20,52	16,20	13,35	7,56	2,12	8,80	0,21	0,88
V		Węgiel drodno zmielony	26,59	15,88	21,00	13,89	6,69	2,08	12,39	0,28	1,20
VI		Normalny	28,53	17,87	17,70	13,66	7,25	2,10	10,21	0,23	2,36
VII		Czas prażenia przedłużony o 2 godziny	28,61	16,04	19,02	14,80	7,37	1,95	11,22	0,27	0,72
VIII	C*)	Normalny	39,34	30,34	10,64	8,40	3,77	2,05	3,99	1,18	0,29
IX		Węgiel bardziej ubijany	39,19	30,41	10,25	8,03	3,41	2,28	4,88	1,23	0,32
X		" " "	39,41	30,21	10,08	8,13	3,81	2,17	4,82	1,21	0,16
XI			34,90	23,92	21,32	7,65	4,23	1,58	5,05	0,54	0,81
XII			26,44	14,40	22,79	13,66	6,64	2,01	12,45	0,38	1,23
XIII			22,22	26,15	9,93	15,67	8,16	2,38	14,38	0,25	0,86
XIV			39,34	31,34	11,22	6,34	3,78	2,61	3,52	0,41	1,44
XV			31,60	14,66	16,28	13,92	8,11	2,32	12,11	0,27	0,73
XVI			37,48	24,64	13,48	9,54	3,87	2,19	5,83	0,26	1,77
	Koks Czechosłowacki.										
XVII		Odlewniczy (twardy)	43,45	27,00	8,60	7,61	3,38	3,21	4,03	1,78	0,94
XVIII		Wielkopiecowy (miękki)	49,76	34,55	6,52	1,80	1,23	3,08	0,52	0,95	1,59
XIX		" " "	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	0,83	n. b.

T a b l i c a VIII.

Zawartość poszczególnych składników popiołu w 1 tonie koksu.

L. L. porządkowe	R o d z a j k o k s u	Popiół	Zawartość poszczególnych składników popiołu w 1000 koksu, wysuszonego na powietrzu												
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O K ₂ O	SO ₃	P ₂ O ₅	Inne składn.	S cał- kowita	P	Fe	
	Koks Polski (Górnośląski).														
I	A*)	Normalny	120,9	49,45	38,71	15,66	6,71	3,55	2,33	2,13	0,73	1,63	8,9	0,318	10,9
II		Czas prażenia przedłużony	121,1	49,31	38,45	15,45	7,08	3,83	2,24	2,77	0,74	1,23	9,0	0,323	10,8
III		" " "	120,5	48 72	37,61	15,92	6,80	3 68	2,29	2,82	0,75	1,91	9,1	0,328	11,1
IV	B*)	Węgiel mieszany z miałem koksowym	98,8	30,00	20,27	16,00	13,19	7,47	2,09	8,69	0,21	0,88	9,1	0 092	11,2
V		Węgiel drobno zmielony	92,8	24,67	14,74	19,49	12,89	6,21	1,93	11,50	0,26	1,11	9,5	0,114	13 6
VI		Normalny	89,6	25,56	16,01	15,94	12,24	6,50	1,88	9,15	0,21	2,11	8 7	0,092	11,1
VII		Czas prażenia przedłużony o 2 godz.	99,8	28,55	16,01	18 98	14,77	7,36	1,95	11,20	0,27	0,72	10,3	0,118	13,2
VIII	C*)	Normalny	93,5	36,78	28,36	9,95	7,85	3,52	1,92	3,73	1,10	0,27	8,9	0,480	6,9
IX		Węgiel bardziej ubijany	106,1	41,58	32,26	10,88	8,52	3,62	2,42	5,18	1,31	0,34	10,1	0,572	7,6
X		" " "	93,6	36,88	28,28	9,43	7,61	3,57	2,03	4,51	1,13	0,15	10 1	0,493	6,6
XI			61,6	21,50	14,73	13,13	4,71	2,61	0,97	3,11	0,33	0,51	8,5	0,144	9,1
XII			149,7	39,58	21,56	34,12	20,45	9,94	3,01	18,64	0,57	1,84	12,8	0,249	23,8
XIII			80,03	17,78	20,93	7,95	12,54	6,53	1,90	11,51	0,20	0,69	14,4	0,087	5,5
XIV			107,4	42,25	33,66	12,05	6,81	4,06	2,80	3,78	0,44	1,55	8,7	0,192	8,4
XV			87,9	27,78	12,89	14,31	12,24	7,13	2,04	10,64	0,24	0,63	11,4	0,105	10,0
XVI			83,3	31,22	20,52	11,23	7,95	3,22	1,82	4,86	0,22	2,26	9,2	0,096	7,8
	Koks Czechosłowacki.														
XVII		Odlewniczy (twardy)	119,6	51,97	32,29	10,29	9,10	4,04	3,84	4,82	2,13	1,12	9,5	0,931	7,2
XVIII		Wielkopieczowy (miękki)	105,5	52,50	36,45	6,88	1,90	1,30	3,25	0,52	1,00	1,68	8,9	0,436	4,8
XIX		" " "	95,8	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	0,76	n. b.	9,3	0,332	n. b.

*) Patrz str. 3.

Tablica IX.

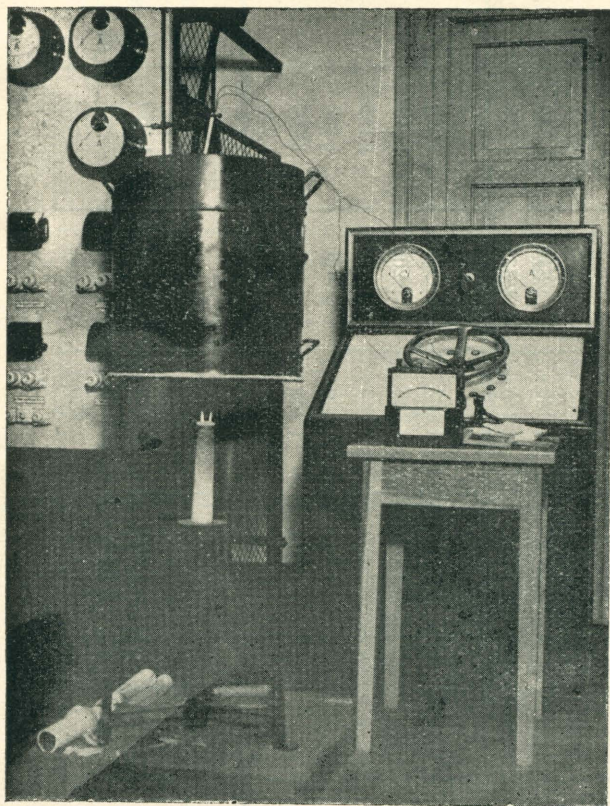
L. L. porządkowe	Rodzaj koksu	Temperatura topliwości t°C				Stosunek			
		Oznaczona			Obliczona	5 $\frac{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{CaO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgO}}$	6 $\frac{\text{SiO}_2}{\text{CaO}}$	7 $\frac{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{CaO}}$	
		1	2	3	4				
		Początek zmiękcze- nia	Styk wierz- chołka stoż- ka z pod- stawą	Rozlanie się stożka w gruzel	Początek zmiękcze- nia				
	Koks Polski (Górnośląski).								
I	A*)	Normalny	1 290	1 325	1 380	1 290	3,40	7,37	13,1
II		Czas prażenia przedłużony	1 280	1 315	1 370	1 283	3,32	6,97	12,4
III		" " "	1 285	1 320	1 375	1 286	3,28	7,17	12,7
IV	B*)	Węgiel mieszany z miałem koksowym	1 210	1 240	1 280	1 200	1,37	2,27	3,81
V		Węgiel drobno zmielony	1 195	1 225	1 260	1 194	1,02	1,91	3,05
VI		Normalny	1 200	1 230	1 265	1 197	1,19	2,09	3,40
VII		Czas prażenia przedłużony o 2 godziny	1 195	1 230	1 265	1 194	1,08	1,93	3,01
VIII	C*)	Normalny	1 240	1 275	1 335	1 242	3,05	4,68	8,29
IX		Węgiel bardziej ubijany	1 245	1 280	1 340	1 246	3,21	4,88	8,66
X		" " "	1 240	1 275	1 330	1 245	3,16	4,85	8,56
XI			1 235	1 275	1 330	1 240	1,77	4,56	7,68
XII			1 195	1 225	1 260	1 194	0,95	1,94	2,99
XIII			1 180	1 210	1 240	1 185	1,43	1,42	3,08
XIV			1 265	1 300	1 360	1 269	3,33	6,21	11,14
XV			1 205	1 235	1 270	1 200	1,21	2,27	3,32
XVI			1 230	1 265	1 315	1 229	2,30	3,93	6,51
	Koks Czechosłowacki.								
XVII		Odlewniczy (twardy)	1 260	1 300	1 370	1 260	3,60	5,71	9,25
XVIII		Wielkopiecowy (miękki)	1 480	1 560	1 700	—	8,83	27,64	46,83
XIX		" "	1 440	1 480	1 560	—	—	—	—

*) Patrz str. 3.

4. Temperatura topliwości popiołu.

Dla oznaczenia temperatury topliwości formowano z otrzymanego popiołu stożki o wymiarach i formie, które odpowiadały małym normalnym stożkom Seger'a (30 mm wysokości i 8 mm bok podstawy). Dla sformowania jednego stożka trzeba zużyć około pół grama popiołu.

Oznaczenie temperatury topliwości przeprowadzono w piecu elektrycznym — kryptolowym (rys. 4); temperaturę mierzono zapomocą stożków Seger'a i termoelementu Pt—PtRh.



Rys. 4

Przy oznaczeniu temperatury topliwości popiołu określono:

1. Temperaturę zmiękczenia (spiekania, początek żużlowania, początek nadtopienia wierzchołka stożka). Tablica IX, rubr. 1.
2. Temperaturę topliwości*) — styk wierzchołka stożka z podstawą. Tablica IX, rubr. 2.
3. Temperaturę topliwości — rozlanie się stożka w gruzel (normy amerykańskie). Tablica IX, rubr. 3.

Popiół pod względem temperatury topliwości klasyfikuje się według norm amerykań-

*) Temperaturę, przy której wierzchołek stożka styka się z podstawą, przyjęto według norm niemieckich, jako temperaturę topliwości popiołu.

skich na trzy klasy, według norm szwajcarskich (Prof. Constam*) — na pięć. (Tablica X).

T a b l i c a X.

Klasyfikacja popiołu według norm amerykańskich.

Klasa	Rodzaj popiołu	Temper. topliw. t°C
I	trudnotopliwy . . .	ponad 1450
II	średniotopliwy . . .	1200 — 1450
III	lekkotopliwy . . .	poniżej 1200

Klasyfikacja popiołu według norm szwajcarskich.

I	ogniotrwały . . .	ponad 1650
II	bardzo trudnotopliwy	1500 — 1650
III	trudnotopliwy . . .	1350 — 1500
IV	płynny	1200 — 1350
V	lekkopłynny	poniżej 1200

Według norm szwajcarskich popioły koksów górnośląskich w przeważnej ilości należą do klasy IV — popioły płynne, zaś popioły koksów czechosłowackich — do klasy III — trudnotopliwe, oraz II — bardzo trudnotopliwe.

Naogół temperatura topliwości popiołu zależy od chemicznego składu tegoż. Dokładna zależność pomiędzy wszystkimi składnikami popiołu a temperaturą topliwości dotychczas nie jest ustalona.

Niektórzy autorzy uzależniają temperaturę topliwości od stosunku tlenków kwaśnych (SiO_2 i Al_2O_3), od tlenków zasadowych (Fe_2O_3 , CaO i MgO), inni zaś twierdzą, że temperatura topliwości zależy od stosunku

$$\frac{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2}{\text{CaO}}$$

Także o temperaturze topliwości można sądzić na podstawie stosunku

$$\frac{\text{SiO}_2}{\text{CaO}}$$

Prof. Constam twierdzi, że topliwość w wielkiej mierze zależy od ilości tlenków żelaza i alkali.

A. Prychodko**) zwraca uwagę na zawartość siarki w popiele, ze zwiększeniem której temperatura topliwości obniża się.

Ażeby zbadać, jakie składniki wpływają na temperaturę topliwości popiołu oraz ustalić pomiędzy jakimi składnikami popiołu a tem-

*) Vgl. Handbuch der Brennstofftechnik. Essen 1928.

**) A. Prychodko. Prakticzeskija dannija k wiedeniju kontrola prijemki uгля. 1910, str. 31.

temperaturą topliwości zachodzi mniej więcej regularna zależność, sporządziliśmy wykres (rys. 5), na osi rzędnych którego odkładamy temperaturę topliwości, a na osi odciętych stosunki:

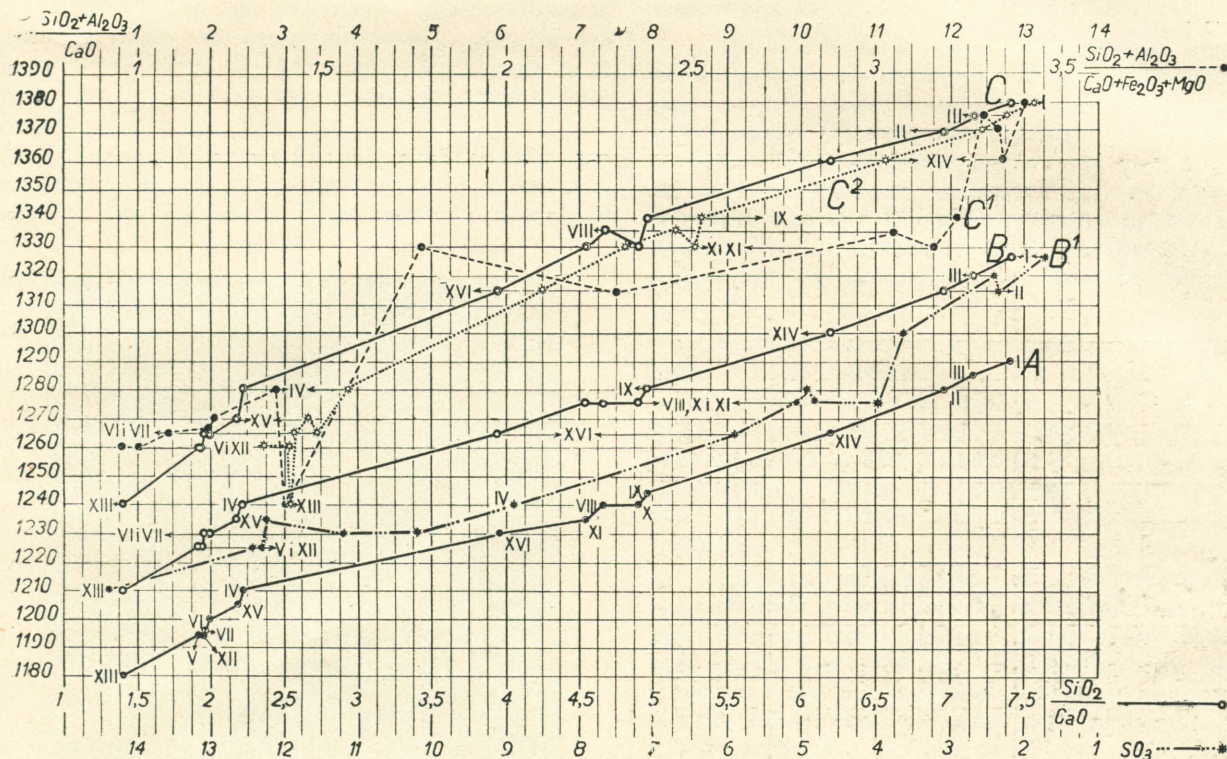
$$\frac{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2}{\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO}}; \quad \frac{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2}{\text{CaO}}; \quad \frac{\text{SiO}_2}{\text{CaO}}$$

oraz procentową zawartość SO_3 .

Jak widzimy z wykresu (rys. 5) dla popiołów koksów górnośląskich niema regularnej zależności pomiędzy temperaturą topliwości a stosunkiem

$$\frac{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{CaO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgO}} \text{ lub } \frac{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{CaO}}$$

względnie zawartością siarki, aczkolwiek na ogół temperatura topliwości wzrasta ze zwięks-



Rys. 5.

Zależność pomiędzy stosunkiem $\frac{\text{SiO}_2}{\text{CaO}}$ a temperaturą topliwości popiołu przedstawiają linie:

- A — temperatura zmękczenia,
- B — temperatura w momencie styku wierzchołka stożka z podstawą,
- C — temperatura rozlania się stożka w gruzel,
- Linia C¹ — przedstawia zależność temperatury topliwości (rozlania się w gruzel) od stosunku

$$\frac{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2}{\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO}}$$

- Linia C² — przedstawia zależność temperatury topliwości (rozlania się w gruzel) od stosunku

$$\frac{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2}{\text{CaO}}$$

- Linia B¹ — przedstawia zależność temperatury topliwości (styk wierzchołka stożka z podstawą) od procentowej zawartości SO_3 .

szeniem wielkości wspomnianych stosunków oraz maleje ze zwiększeniem ilości siarki w popiele. Natomiast zależność pomiędzy temperaturą topliwości a stosunkiem SiO_2 do CaO dla koksów górnośląskich możemy przedstawić w pewnym przybliżeniu w postaci równania prostej, a mianowicie:

Temperatura początku spiekania się popiołu:

$$t_a = 1160 + 17,6 \cdot \frac{\text{SiO}_2}{\text{CaO}} \dots (7)$$

Temperatura stykania się wierzchołka stożka z podstawą:

$$t_b = 1190 + 18,5 \cdot \frac{\text{SiO}_2}{\text{CaO}} \dots (8)$$

Temperatura rozlania się stożka w gruzel:

$$t_c = 1220 + 22,5 \cdot \frac{\text{SiO}_2}{\text{CaO}} \dots (9)$$

Temperatury topliwości dla popiołów koksów górnośląskich, obliczone według podanych wzorów empirycznych (tabl. IX, rubr. 4) bardzo mało różnią się od wyników, otrzymanych eksperymentalnie.

CZĘŚĆ II.

WŁASNOŚCI FIZYCZNE.

1. Ciężar właściwy pozorny.

Dla oznaczenia ciężaru właściwego pozornego istnieje kilka metod, podanych przez różnych autorów, na przykład: metoda Dr. Thörner'a**), metoda amerykańska***), pozatem Wüst'a i Otto'a, H. Esser'a, E. Piwowskiego****), oraz inne.

Każda z wspomnianych metod ma swoje dodatnie i ujemne strony. Ponieważ sposób oznaczenia ciężaru właściwego tak pozornego,

*) W Nr. 4 na str. 207, szpalta prawa, wiersz 10-ty od góry, wkradła się omyłka; wydrukowano: różnych ilości (po 5 gr); powinno być: różnych ilości (po 0,5 gr).

**) Stahl und Eisen 1884 lub O. Simmersbach. Koks-Chemie.

***) Stanton und Fieldner, Technical Paper 8, Bureau of Mines. Washington 1912, p. 17.

****) Stahl und Eisen, 1926.

jak i rzeczywistego nie jest narazie znormalizowane, więc przy naszych badaniach obrałszy sposób Thörner'a, nieco zmieniony.

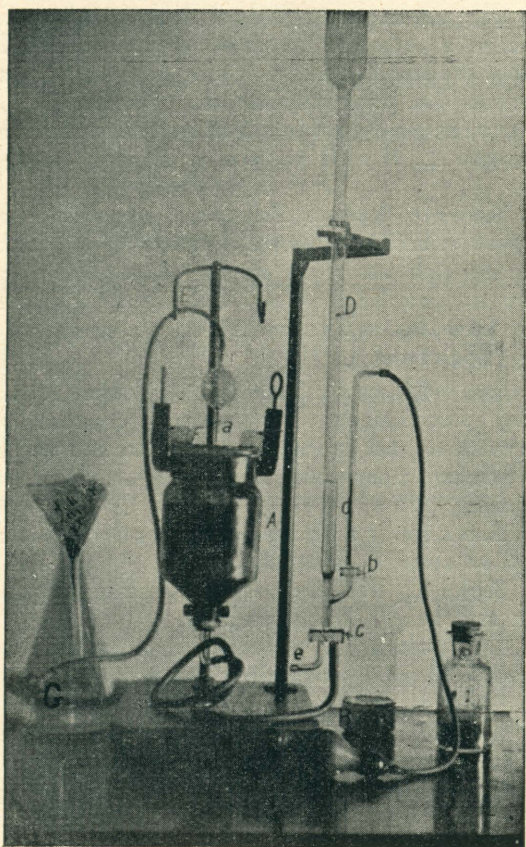
Oznaczenie ciężaru właściwego przeprowadziliśmy w objętomierzu systemu Brabca (rys. 6).

Koks w kawałkach 16—20 mm, w ilości około 50 gr, wsypuje się po uprzednim zważeniu do zlewki o pojemności 200 cm³, zalewa się benzolem i gotuje się na słabym płomieniu w ciągu 50-ciu minut. Podczas gotowania zlewkę należy przykryć szkiełkiem zegarowym, a po zakończeniu gotowania zlewkę z koksem wstawić do zimnej wody i chłodzić do temperatury 15°C.

Wygotowanie koksu w benzolu przed oznaczeniem ciężaru właściwego pozornego jest koniecznem, aby wypełnić wszystkie pory do których może dostać się ciecz; w przeciwnym bowiem razie koks pochłonałby benzol w objętomierzu i otrzymane wyniki byłyby nieprawidłowe.

W międzyczasie można przygotować objętomierz do pomiarów. W tym celu nalewamy benzol do rurki mierniczej **D**. Kranik **c** powinien być przytem tak ustawiony, ażeby rurka miernicza **D** była połączona z naczyniem **A**. Benzolu wlewa się tyle, ażeby naczynie **A** było całkowicie napełnione, a benzol podniósł się przytem do kreski **a**. Po napełnieniu naczynia **A** benzolem, kranik **c** należy zamknąć. O ile w rurce mierniczej pozostało dużo benzolu, to trzeba go wypuścić przez rurkę **e**, przekręciwszy odpowiednio kranik **c**; o ile zaś benzolu w rurce **D** jest mało ($20\text{--}30\text{ cm}^3$), to w takim razie można tą ilość benzolu pozostawić.

Rurka miernicza **D** jest połączona z rurką mierniczą **d**; jedna podziałka tej ostatniej odpowiada $0,01\text{ cm}^3$. Przy odczytach należy



Rys. 6.

część cieczy z rurki **D** wciągnąć do rurki **d**, albo odwrotnie, co skuteczniejamy wdmuchiwanym, względnie ssaniem, zapomocą pompki **B**.

Przypuśćmy, że ciecz w rurce **D** znajduje się na poziomie nieco wyższym, niż podziałka 10 cm^3 , a w rurce **d** jest ona na wysokości nieco niższej i odpowiadającej podziałce $0,02\text{ cm}^3$ tej rurki.

W tym wypadku należy otworzyć kranik **b** i czekać, aż ciecz, spływając do rurki **d**, spadnie do podziałki 10 . (Odczyt należy robić według dolnego meniska).

Jeżeli jednak, wskutek zbyt wysokiego pierwotnego poziomu cieczy w rurce **d**, ciecz z rurki **D** nie będzie mogła spływać samoczynnie do poziomu kreski 10 , to ją należy w tym wypadku odciągać do rurki **d** zapomocą pompki **B**. Gdy ciecz będzie znajdowała się na poziomie 10 , kranik **b** zakręcamy i robimy odczyt. O ile ciecz w rurce **d** będzie znajdować się przytem na wysokości podziałki $0,73\text{ cm}^3$, to w obu rurkach **D** i **d** będziemy mieli ilość benzolu, równą $10,73\text{ cm}^3$.

Po dokładnem ustaleniu objętości benzolu w rurkach mierniczych **D** i **d**, przekręciwszy odpowiednio kranik **c** część benzolu, w ilości około 100 cm^3 , wypychamy z naczynia **A** do rurki **D**, posługując się w tym celu pompką **G**. Zdejmujemy ostrożnie z naczynia **A** jego przykrywkę **F** i umieszczamy ją na podstawie **E**. Objętomierz jest w ten sposób przygotowany do pomiarów, do których przystępujemy.

Chłodzona zlewka w międzyczasie ostygnie, benzol zlewamy z koksu. Ten ostatni wysypujemy do lejka, czekamy kilkanaście sekund, aby benzol ściekł, i ostrożnie rzucamy szczypcami kawałki koksu do naczynia **A** objętomierza. Należy wykonywać to ostrożnie, aby nie zachodziło przytem wypryskiwanie benzolu.

Po wsypaniu koksu, naczynie **A** zamyka się szczelnie przykrywą **F**, a kranik **c** otwiera się. Wobec tego ciecz z rurki mierniczej **D** spływa do naczynia **A**. W chwili, gdy ciecz podniesie się do kreski **a**, kranik **c** należy zamknąć i poczekać $3\text{--}4$ minuty, aż ciecz spłynie ze ścianek.

Przypuśćmy, że ciecz w rurce **D** znajduje się nieco niżej, niż podziałka 60 . W tym wypadku pompkę **B** należy przyłączyć do węży gumowego tak, aby powietrze zostało wdmuchane do rurki **d**; otworzyć kranik **b** i jednocześnie ścisnąć powoli pompkę, aż ciecz w rurce **D** podniesie się do kreski 60 . zamknąć kranik **b** i zrobić odczyt. Jeżeli ciecz w rurce **d** spadnie do podziałki $0,23$, będzie to oznaczało, że w obu rurkach **D** i **d** znajduje się: $60,23\text{ cm}^3$ benzolu.

Przed wsypaniem koksu, benzolu było $10,73$, więc objętość badanego koksu wynosi:

$$60,23 - 10,73 = 49,50\text{ cm}^3.$$

Do badania wzięto $50,123\text{ gr}$ koksu. Ciężar właściwy pozorny będzie się równał:

$$\gamma_p = \frac{50,123}{49,5} = 1,0125 \quad \dots (10)$$

Badanie należy przeprowadzać przy temperaturze 15°C .

Przy następnych oznaczeniach koks z naczynia **A** można nie wyjmować tak długo, aż naczynie będzie prawie zupełnie wypełnione badanym koksem.

2. Ciężar właściwy rzeczywisty.

Przy oznaczeniu ciężaru właściwego rzeczywistego, sposób użycia objętomierza jest identyczny jak poprzednio, koks jednak bierze się nie w kawałkach, lecz sproszkowany tak, ażeby przechodził przez sito o 1500 oczkach na 1 cm^2 .

Oczywiście odpada tu gotowanie koksu w benzolu, ponieważ przy oznaczeniu ciężaru właściwego rzeczywistego, rozchodzi się zasadniczo o wchłonięcie cieczy objętomierza przez pory koksu, o ile wogóle w tak drobno sproszkowanym koksie mogą znajdować się pory.

Musimy zwrócić uwagę, że wyniki oznaczeń ciężaru właściwego pozornego i rzeczywistego zależne są od rodzaju stosowanej przy badaniach cieczy tak objętomierza, jak i cieczy zużytej do zatkania por.

Należy przypomnieć, że o ile chodzi o oznaczenie ciężaru właściwego pozornego, to ciecz stosowana do objętomierza i do zatkania por (gotowania koksu) powinna być jednako wa.

Na rezultaty zaś oznaczeń ciężaru właściwego rzeczywistego wpływa również i stopień sproszkowania koksu. Zwracamy uwagę na to dlatego, że porównywanie wyników, podanych przez różnych badaczy, możliwem jest tylko w tym wypadku, o ile oznaczenia przeprowadzono w jednakowych warunkach.

3. Porowatość.

Porowatość P oblicza się podług formuły:

$$P = 100 - \frac{100 \gamma_p}{\gamma_r} \quad \dots (11)$$

gdzie γ_p — ciężar właściwy pozorny,

γ_r — " " rzeczywisty.

W tablicy XI podane są wyniki badań.

Oprócz ciężarów właściwych koksu został oznaczony również ciężar właściwy popiołu γ (rubr. 4).

Ciężar właściwy substancji organicznej koksu określamy na podstawie otrzymanych ciężarów właściwych, oraz procentowej zawartości popiołu w koksie i procentowej zawartości substancji organicznej. Wyraża się wzorem

$$\gamma_k = \frac{\gamma_r \cdot K \cdot \gamma}{100 \gamma - \gamma_r \cdot Pl} \quad \dots (12)$$

gdzie: γ_k — ciężar właściwy substancji organicznej,

γ — ciężar właściwy popiołu,

γ_r — " " koksu, rzeczywisty,

K — procentowa zawartość substancji organicznej,

Pl — procentowa zawartość popiołu.

Ciężar właściwy substancji organicznej koksu obliczyliśmy dlatego, że w niektórych wypadkach zachodzi pewna zależność pomiędzy ciężarem właściwym substancji organicznej, a innymi właściwościami koksu, jak na przykład — temperaturą zapalności.

Jak widzimy z tablicy XI, porowatość badanych kokсів górnośląskich waha się pomiędzy 39,55% (koks L. XIII), a 51,7 (koks L. XVI). Porowatość koksu zależy od gatunku węgla kamiennego, od sposobu przygotowania węgla i od warunków prażenia.

Nie omawiając wpływu na porowatość tego lub innego gatunku węgla kamiennego, użytego do koksovania, chcemy zwrócić uwagę, jaki wpływ na porowatość koksu wywiera sposób prażenia oraz sposób przygotowania węgla kamiennego.

Koksy, należące do grupy A (L. I, II, III) pochodzą z jednej koksowni i otrzymano je z jednego gatunku węgla. Koks L. I (próba średnia) otrzymany w warunkach normalnych dla danej koksowni, natomiast L. II i III prażono o 2 godziny dłużej, przyczem próbkę koksu L. II i III wzięto w sposób następujący.

Kawałki koksu długości, odpowiadające połowie szerokości komory koksowej, rozbito przez środek na dwie części; kawałki pochodzące od środka komory koksowej oznaczone L. II, kawałki zaś (główki) od strony ścian komory koksowej L. III.

Jak widzimy z tablicy XI, koks prażony dłużej jest więcej porowaty. Pozatem koks z kawałków od środka komory koksowej L. II jest więcej porowaty niż koks L. III od strony ścian.

Koksy, należące do grupy B otrzymano w sposób następujący.

Koks L. IV. Do węgla kamiennego dodano 20% mialu koksowego*).

Dla koksu L. V węgiel był zmielony do ziaren 0—2 mm (normalnie 0—8 mm).

Koks L. VI — normalny.

Koks L. VII — otrzymany przy prażeniu dłuższem od normalnego o 2 godziny.

Najmniej porowaty koks tej grupy — jest L. V, t. j. koks otrzymany z drobno zmielonego węgla.

Koksy, należące do grupy C. Koks L. VIII — normalny, natomiast koksy L. IX i X otrzymane są z węgla, który był ubijany mocniej.

Normalne ubijanie odbywa się w ciągu 15 minut ubijkami o wadze 193 kg; węgiel kamienny dla koksu L. IX był ubijany w ciągu 15 minut ubijkami o wadze 214 kg, a dla koksu L. X w ciągu 60 minut ubijkami o wadze 214 kg. Koks otrzymany z węgla mniej ubijanego posiada porowatość znacznie większą.

*) Koke bardzo mało wytrzymały, przy lekkim uderzeniu rozsypuje się na drobne kawałki.

T a b l i c a X I.
Ciężary właściwe i porowatość.

L. L. porządkowe	R o d z a j k o k s u	Ciężar właściwy koks u:			4. γ Ciężar właściwy popiołu	5. Porowa- tość w %	6 Substan- cja stała w %
		1. γ_p pozorny	2. γ_r rzeczywi- sty	3 γ_k rzeczywisty substancji organicznej			
	Koks Polski (Górnośląski).						
I } A*)	Normalny	0,994	1,763	1,667	3,02	43,62	56,38
II }	Czas prażenia przedłużony . .	0,920	1,803	1,706	3,04	48,98	51,02
III }	" " "	0,990	1,844	1,746	3,11	46,32	53,68
IV }	Węgiel mieszany z miałem koksowym	1,001	1,817	1,733	3,21	44,91	15,09
V }	Węgiel drobno zmielony	1,029	1,749	1,670	3,23	41,17	58,83
VI }	Normalny	1,031	1,872	1,798	3,18	43,93	55,07
VII }	Czas prażenia przedłużony o 2 godz.	1,008	1,851	1,765	3,25	45,55	54,45
VIII }	Normalny	0,998	1,883	1,808	3,05	47,00	53,00
IX }	Węgiel bardziej ubijany	1,027	1,834	1,747	3,07	44,02	55,98
X }	" " "	1,029	1,702	1,624	3,10	39,55	60,45
XI		1,002	1,817	1,758	3,32	44,86	55,14
XII		0,956	1,886	1,752	3,29	49,32	50,68
XIII		1,084	1,785	1,715	3,25	39,28	60,72
XIV		0,961	1,800	1,709	3,19	46,62	53,38
XV		1,029	1,789	1,719	3,06	42,49	57,51
XVI		0,895	1,853	1,727	3,10	51,70	48,30
	Koks Czechosłowacki.						
XVII	Odlewniczy (twardy)	0,984	1,904	1,813	3,00	48,32	51,63
XVIII	Wielkopiecowy (miękki)	1,019	1,878	1,799	2,91	45,75	54,25
XIX	" " "	0,915	1,864	—	—	50,92	49,08
	Węgiel drzewny (bukowy) . . .	0,305	1,400	—	—	78,20	21,80

*) Patrz str. 204.

Istnieją poglądy, że stopień porowatości wpływa na niektóre termochemiczne własności koksu, jak na przykład, że ze wzrostaniem porowatości wzrasta reakcyjność koksu.

Jak to wynika z naszych badań wspomniana zależność nie zawsze istnieje, a mianowicie, koks więcej porowaty był najczęściej mniej reakcyjny; jak się przytem okazało na termochemiczne własności koksu ma wielki wpływ nie tyle stopień porowatości jak, raczej, rodzaj por.

Celem zapoznania się w jakiej formie występują pory wykonane zostały zdjęcia mikroskopowe próbek badanych koksów.

4. Badania mikroskopowe.

O mikroskopowych badaniach koksu ogłoszono dotychczas prac stosunkowo mało, chociaż badania w tym kierunku rozpoczęto już dosyć dawno; na przykład Dr. Wilh. Thörner*) ogłosił wyniki swych badań mikroskopowych już w roku 1886.

Metody badań mikroskopowych koksu dotychczas nie zostały ustalone ostatecznie. Jak również nie ustalono jeszcze, jakie własności koksu możemy poznać zapomocą badań mikroskopowych.

Na podstawie badań mikroskopowych można sobie wyrobić zdanie o porowatości koksu, a głównie o rodzaju por, który ma większy wpływ na termochemiczne lub inne własności koksu niż sam stopień porowatości. Następnie, w pewnej mierze, można wnioskować o wytrzymałości koksu na podstawie niewidocznych dla oka rys, które posiadają koksy mało wytrzymałe. Także przy badaniach mikroskopowych na podstawie wielkości i ilości ziaren skały płonnej w koksie można zrobić pewne przypuszczenia co do tego, jak drobno był zmielony węgiel, pozatem można wnioskować co do ilości popiołu, oraz głównie czy popiół jest równomiernie rozłożony w masie organicznej.

W przyszłości, prawdopodobnie zostaną ustalone metody i sposoby badania koksów zapomocą mikroskopu w celu wszechstronnego oświetlenia własności koksu.

Jednakowoż dla możliwości przeprowadzenia badań wszechstronnych potrzebne jest przede wszystkim poznanie typu wszystkich związków chemicznych, wchodzących w skład masy koksu, co dotychczas nie jest ostatecznie ustalone.

Głównym celem naszych doświadczeń mikroskopowych było rozpoznanie charakteru por badanych koksów.

Z kawałków koksu o wymiarach 20 mm były przygotowane szlify zapomocą papieru szmirglowego. Szlifowaną powierzchnię przemycano następnie alkoholem, a to w tym celu, ażeby usunąć drobne cząsteczki koksu,

które w czasie szlifowania mogły się dostać do por. Po wysuszeniu próbek przy temperaturze 100°C robiono zdjęcia mikroskopowe przy bezpośrednim naświetleniu próbki zapomocą mikroskopu K. Zeiss'a Jena*).

Jak już niejednokrotnie zaznaczaliśmy, koks jest bardzo niejednorodnym materiałem opałowym, co w znacznej mierze utrudnia doświadczenia mikroskopowe, przy których bada się stosunkowo małą próbkę—pojedynczy kawałek koksu, albowiem może zająć wypadek, że zbadany kawałek koksu posiada całkiem odmienne własności, niż cała ilość koksu, z którego wybrano próbkę.

Ażeby mieć pewność, że badana próbka chociażby mniej więcej jest podobna do całej ilości badanego koksu, wybór próbki przeprowadziliśmy w sposób następujący:

Z badanego koksu o ziarnach wielkości 20 mm, wzięto dziesięć kawałków bez specjalnego wybierania. Z wybranych kawałków zostały przygotowane szlify wyżej wspomnianym sposobem.

O ile po zbadaniu pod mikroskopem spostrzeżono różnicę w charakterze por, to wybrane 10 kawałków koksu dzielono na grupy w ten sposób, że każda grupa składa się z kawałków o mniej więcej jednakowym rodzaju por.

Z grupy, w skład której wchodziła największa ilość kawałków, wzięto pierwszy lepszy kawałek i z niego zrobiono zdjęcie, uważając, że ta próbka posiada charakter por, odpowiadający porom większej ilości badanego koksu.

Powyższe wyniki można było uważać za miarodajne, bo grupa o największej ilości kawałków składała się zwykle z 6—9 kawałków, pozostałe zaś 4—1 kawałki odnosiły się do jednej lub dwóch grup następnych.

Rys. 7—18 przedstawiają powiększone 6-cio krotnie zdjęcia koksów L.L. I, II, IV, VIII, X, XI, XII, XIII, XVI, XVII, XVIII, XIX.

Jak widzimy z fotografii charakter por każdego z badanych koksów jest nieco odmienny.

Pory pod względem wielkości podzieliśmy na trzy rodzaje, a mianowicie:

Duże pory o średnicy powyżej 1 mm

Średnie pory o średnicy od 1 — 0,5 mm

Małe pory o średnicy poniżej 0,5 mm.

Koksy górnośląskie, jak widać, mają na ogół wielką ilość por, które są średnie i bardzo małe. Wyjątkiem jest koks L. XVI, który ma stosunkowo znaczną ilość por tak dużych, jak i bardzo małych.

Charakterystyczną cechą badanych koksów górnośląskich są szczeliny, które znajdują się nawet w stosunkowo małych kawałkach koksu (20 mm). Szczeliny te są bardzo dobrze uwidocznione na zdjęciach koksów L.L. II, VIII, XII i XIII.

*) Stahl und Eisen, 1886, str. 71.

*) Zdjęcia zostały wykonane przez autora w Zakładzie Metalografii Akademii Górniczej w Krakowie.



Rys. 7.
Koks L. I. Porowatość 43,62%.



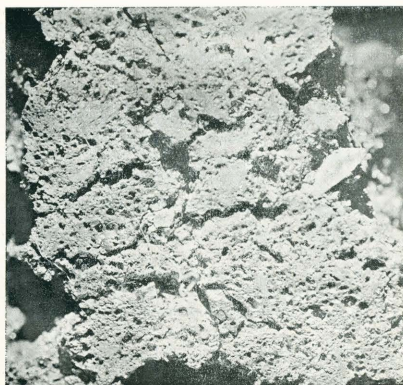
Rys. 8.
Koks L. II Porowatość 48,98%.



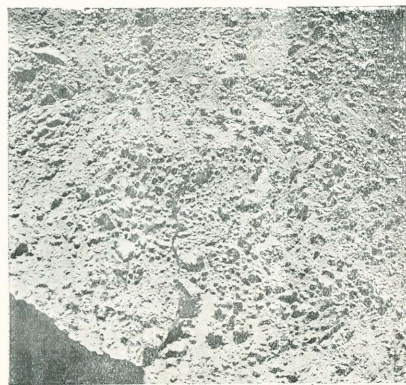
Rys. 13.
Koks L. XII. Porowatość 49,32%.



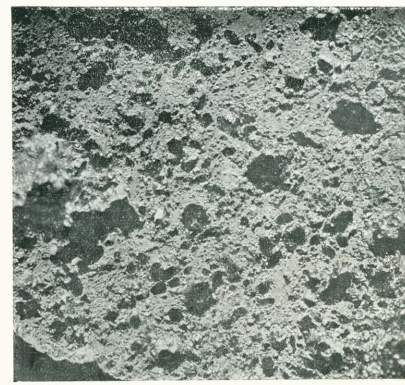
Rys. 14.
Koks L. XIII. Porowatość 39,28%.



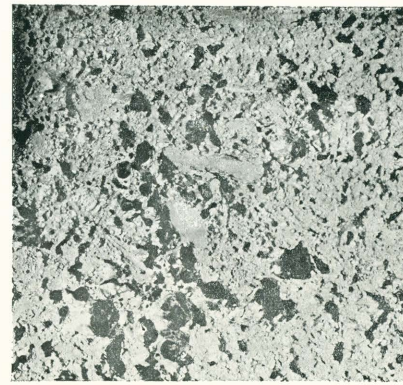
Rys. 9.
Koks L. IV. Porowatość 44,91%.



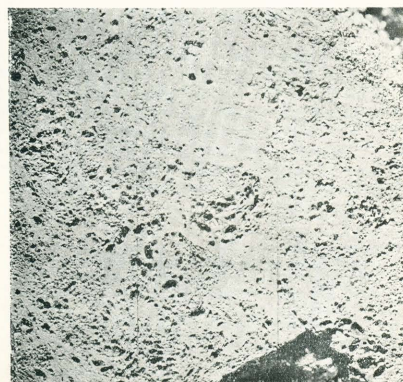
Rys. 10.
Koks L. VIII. Porowatość 47%.



Rys. 15.
Koks L. XVI. Porowatość 51,70%.



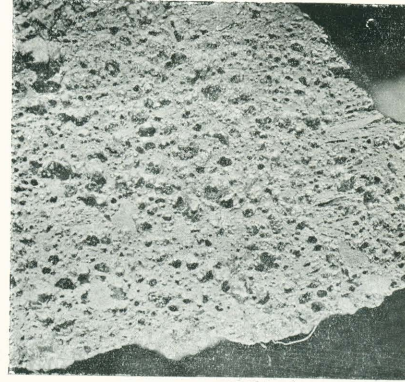
Rys. 16.
Koks L. XVII. Porowatość 48,32%.



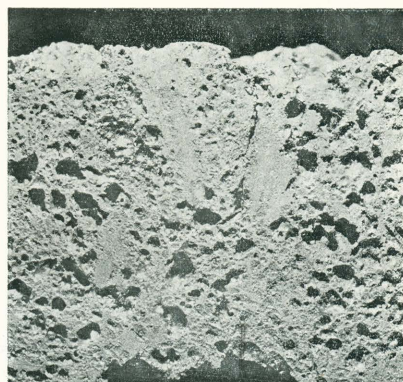
Rys. 11.
Koks L. X. Porowatość 39,55%.



Rys. 12.
Koks L. XI. Porowatość 44,86%.



Rys. 17.
Koks L. XVIII. Porowatość 45,73%.



Rys. 18.
Koks L. XIX. Porowatość 50,92%.

Wielka ilość szczelin w koksie górnośląskim powoduje głównie słabą ich wytrzymałość przy próbie bębnowej*). Badane małe kawałki koksu (kostka $10 \times 10 \times 10$ mm) są mocne i wytrzymują przy zgniataniu obciążenie 100 — 160 kg/cm².

Koks L. IV, który, jak widzimy, posiada wielką ilość szczelin jest bardzo słabo wytrzymały na rozkruszość przy próbie bębnowej.

Próba bębnowa (Micum**) dla tego koksu dała wyniki następujące:

na sicie o oczkach 40 mm pozostało	10,0%
" " " " 10 " "	31,6%
przez sito o " 10 " przeszło	58,4%

Koks L. VIII, który posiada mało szczelin, przy próbie bębnowej dał wyniki następujące:

na sicie o oczkach 40 mm pozostało	48%
" " " " 10 " "	41%
przez sito o " 10 " przeszło	11%

Są to średnie wartości dla kokсів górnośląskich.

Koksy L. L. I i XVI, które w mniejszych kawałkach prawie nie posiadają szczelin, przy próbach bębnowych dały przeciętnie wyniki lepsze niż koksy poprzednie, a mianowicie:

na sicie o oczkach 40 mm pozostało	53%
" " " " 10 " "	40%
przez sito o " 10 " przeszło	7%

Na podstawie przytoczonych przykładów możemy powiedzieć, że dobry, wytrzymały na rozkruszość koks, nie powinien mieć wogóle szczelin, nawet bardzo nieznacznych.

Koks czeskosłowacki odlewniczy L. XVII posiada duże i średnie pory, małych por — stosunkowo mało.

Wielkopiecowe koksy czeskosłowackie L. XVIII i XIX są pod względem porowatości podobne do badanych kokсів górnośląskich, w szczególności do kokсів L. L. I i VIII.

Zilustrujemy na kilku przykładach, jaki wpływ wywiera charakter por na niektóre własności koksu.

Jak widzimy ze zdjęć, koks górnośląski L. XVI, pod względem budowy por, jest — w pewnej mierze — wyjątkiem z kokсів górnośląskich i jest więcej podobny do koksu odlewniczego czeskosłowackiego L. XVII — ma takie same duże pory; jednakowoż posiada on poza tym dosyć znaczną ilość por małych, jakich koks czeskosłowacki ma stosunkowo niewiele.

*) W kierunku ulepszenia jakości kokсів górnośląskich pod względem wytrzymałości szeregu doniosłych prac wykonał Chemiczny Instytut Badawczy w Warszawie, dział węglowy, pod kierownictwem Prof. Dr. W. Świętosławskiego

**) Hutnik r. 1930, str. 437. Normalizacja na Górnym Śląsku bębnowej próby Micum.

Na podstawie badania mikroskopowego można zrobić przypuszczenie, że ze wszystkich badanych kokсів górnośląskich koks L. XVI jest najwięcej zbliżonym do koksu czeskosłowackiego L. XVII. Powyższe spostrzeżenie odpowiada wynikom praktyki aczkolwiek koks ten nie posiada wybitnych cech koksu odlewniczego, jak to ma miejsce u rozpatrywanego koksu czeskosłowackiego.

Koks L. XVI, jak już zaznaczyliśmy, ze wszystkich badanych kokсів górnośląskich, był najbardziej wytrzymałym na rozkruszość (ścieralność), następnie reakcyjność jego była jedna z najmniejszych, nie zważając na to, że posiadał on równocześnie i największy stopień porowatości, równy aż 51,7%.

Zdawałoby się, że koks ten powinien być najłatwiej spalnym ze względu na dużą jego porowatość; w rzeczywistości jednak badania wykazały, że koks L. VIII, porowatość którego wynosiła 47%, spalał się, w warunkach zupełnie jednakowych, daleko prędzej niż koks L. XVI.

Możemy to tłumaczyć tem, że koks L. VIII chociaż posiada stopień porowatości mniejszy od stopnia porowatości koksu L. XVI, jednak, jak to widzimy z rys. 10, pory jego są stosunkowo małe, dzięki czemu powierzchnia kawałków koksu L. VIII jest więcej rozwinięta, niż powierzchnia kawałków koksu L. XVI. Jasnym jest, że z dwóch jednakowej wielkości kawałków koksu L. XVI i L. VIII ten ostatni będzie miał większą powierzchnię styku z gazami reagującymi, wobec czego spali się prędzej, niż kawałek koksu L. XVI.

Przytoczymy jeszcze jeden przykład z naszych badań nad kokсами L. L. I i XI, których stopień porowatości różni się pomiędzy sobą stosunkowo mało (43,62% i 44,86%).

Otóż przy oznaczeniu prędkości spalania, koks L. XI spalał się znacznie prędzej, niż koks L. I, co znowu możemy tłumaczyć tem, że koks L. XI, zawdzięczając małym porom, posiada więcej rozwiniętą powierzchnię, niż koks L. I (rys 7 i 12*).

Na podstawie przytoczonych przykładów wyników podanych wyżej badań, oraz badań, o których będzie mowa później, możemy wyciągnąć następujący wniosek: termochemiczne własności**) koksu zależą nie tyle od stopnia jego porowatości, ile od charakteru por.

Termochemiczne przebiegi są reakcjami czysto powierzchniowymi, a tego rodzaju reakcje w dużym stopniu zależą od rozwinięcia powierzchni, która ze swej strony zależy od charakteru por, a nie od ich sumarycznej wielkości.

*) W danym wypadku pewien wpływ na prędkość spalania mógł spowodować popiół, którego w koksie L. XI jest prawie dwa razy mniej (6,16%).

**) Tylko w tym wypadku o ile wogóle może zachodzić zależność pomiędzy daną własnością a porowatością.

Dla utwierdzenia się co do czysto powierzchniowego przebiegu spalania, przeprowadziliśmy badanie nadpalonych kawałków koksu i w porównaniu z koksem użytym do spalania, nie znaleźliśmy żadnej zmiany w ich ilościowym składzie pierwiastkowym.

Powyższe stwierdza, że przy spalaniu kawałka koksu reakcje w jego częściach wewnętrznych nie odbywają się, a jeżeli odbywają się, to w bardzo nieznacznym stopniu; reakcje pomiędzy gazem a koksem odbywają się zatem tylko na powierzchni zewnętrznej koksu.

5. Ciepło właściwe koksu.

Ciepło właściwe koksu naogół zależy od chemicznych i fizycznych własności koksu i zmienia się, jak wiadomo wraz z temperaturą.

Przy badaniach kokсів bądź odlewniczych, bądź też wielkopieczowych, zwraca się mało uwagi na ciepło właściwe, co według naszego zdania jest błędem. Chociaż wielkość ciepła właściwego dla odmiennych gatunków koksu różni się nieznacznie, pomimo to ciepło właściwe jest pewną charakterystyczną własnością koksu, która w niektórych wypadkach może mieć dosyć znaczny i różnorodny wpływ na procesy hutnicze.

Chociaż do wielkich pieców i do żeliwiaków ładuje się koks nieogrzewany, to jednak w rzeczywistości do strefy spalania postępuje paliwo już ogrzane do tej lub innej temperatury.

Temperatura ogrzanego koksu zależy od czasu przebywania w piecu, licząc od chwili załadowania koksu aż do opuszczenia się na poziom strefy spalania.

Teoretyczna temperatura spalania przy jednakowych innych warunkach będzie zależeć od ilości ciepła, wprowadzonego do strefy spalania w postaci ciepła jawnego koksu, ilość którego zależy od ciepła właściwego koksu i temperatury podgrzania.

Przypuśćmy, że w jednym wypadku dla procesu w żeliwiaku był używany koks o średnim cieple właściwym — 0,36 (dla tempera-

tury od 0° — 1200°C), zaś w drugim wypadku koks o cieple właściwym — 0,41. Inne własności kokсів były mniej więcej jednakowe.

O ile koks do strefy spalania dochodzi podgrzany do temperatury 1200°C, to 1 kg pierwszego koksu będzie zawierał 442 Kal., drugi zaś 492 Kal., czyli o 60 Kal. więcej, co odpowiada około 1% wartości opałowej koksu.

W pewnym przybliżeniu można powiedzieć, że i teoretyczna temperatura spalania podniesie się o 1%; przy założeniu, że teoretyczna temperatura w strefie spalania będzie wynosić około 2000°C, temperatura podniesie się mniej więcej o 20°C, o tyleż będzie wyższą i temperatura surówki przy koksie o wyższym cieple właściwym.

Wiadomem jest, że jakość żeliwa płynnego, ogrzanego nawet już tylko 20°C więcej lub mniej, będzie różna, czyli w niektórych wypadkach nawet tak mała różnica temperatury żeliwa płynnego wpływa ujemnie wzgl. dodatnio na odlewy.

Badaniem ciepła właściwego koksu zajmowali się różni autorzy, jak np. Dr. Karol Otto, H. Le-Chatelier, L. Kunzi i inni. Należy zwrócić uwagę na pracę, którą wykonali Von Ernst Terres u. Albert Schaller*) i w której autorzy udowadniają, że ciepło właściwe koksu zależy głównie od procentowej zawartości popiołu.

Z pracy powyższej wynika, że ze zmniejszeniem ilości popiołu ciepło właściwe koksu wzrasta i przybliża się do wielkości ciepła właściwego czystego grafitu, w celu udowodnienia powyższego, autorzy zbadali grafit oraz dwa gatunki koksu, z których jeden zawierał 15% popiołu a drugi 30%.

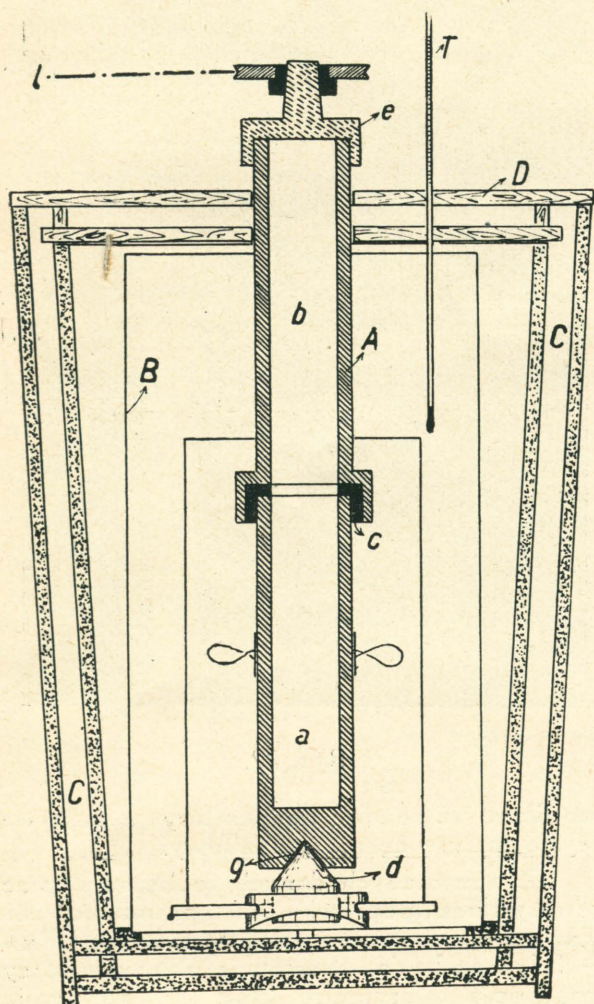
Nie omawiamy szczegółowiej prac różnych autorów, a dla ogólnego zilustrowania, jak zmienne jest ciepło właściwe różnych gatunków kokсів, podajemy poniżej (Tabl. XII) kilka dat otrzymanych przez różnych badaczy.

*) Untersuchungen über die Spezifischen Wärmen von Graphit u. Koks im Temperaturbereich von 400 bis 1300°C. Das Gas- und Wasserfach 1922.

T a b l i c a X I I.

Koksy	Średnie ciepło właściwe w granicach						Podane przez
	od t	do 500°C	od t	do 1 000°C	od t	do 1 200°C	
1	—	0,234632	—	0,331497	—	0,370241	C. Schinz
2	19	0,252	19	0,363	19	0,402	"
3	21	0,282	21	0,342	21	0,357	E. Terres u. A. Schaller
4	21	0,292	21	0,362	21	0,377	"
5	20	0,284	20	0,327	20	0,346	"
6	20	0,297	20	0,356	20	0,369	"

Dla oznaczenia ciepła właściwego koksu użyliśmy przy naszych badaniach kalorymetr Prof. P a a r'a (rys. 19 i 20) z tą jednak zmianą że zastosowaliśmy patron **A** o odmiennej niż zwykle konstrukcji. Patron ten składa się z dwóch części **a** i **b** (rys. 19), przyczem cylinder **a** jest izolowany od cylindra **b** za pomocą masy izolacyjnej **c**. Zrobiono to w tym celu, ażeby ciepło, które przechodzi przez ścianki cylindra **a** od ogrzanej próbki koksu do wody kalorymetru nie mogło podnosić się do góry. W razie przeciwnym mogłyby powstać wielkie straty promieniowania wobec tego, że górna część patronu styka się bezpośrednio z powietrzem otoczenia.



Rys. 19.

Na dolnej części patronu nasadzone są skrzydełka, który przy obracaniu się patronu powodują energiczny ruch wody, co wpływa dodatnio na szybsze wyrównanie temperatury kalorymetru.

W dnie cylindra **a** jest wydrążony stożkowy czop **g**, przy pomocy którego patron **A** ustawia się na łożysku **d**. Górny otwór patronu posiada przykrywkę **e**, na której nasadzo-

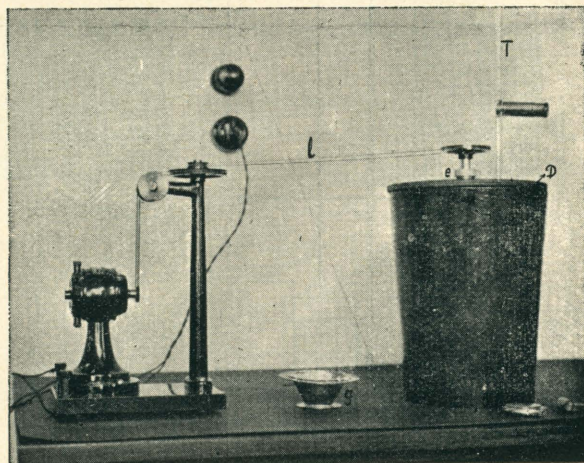
na jest rolka, służąca do połączenia patronu z motorem elektrycznym (rys. 20).

Przed rozpoczęciem badania należy oznaczyć wartość wodną kalorymetru, co robiliśmy za pomocą ogrzanej wody.

Dla oznaczenia ciepła właściwego były używane próbki koksu o ziarnach 3 mm, które wsypywało się do naczynka platynowego o wymiarach: 80 mm wysokości i 15 mm średnicy. W takim naczynku mieści się 6—7 gr. koksu. Naczynko powinno być szczelnie zamknięte przykrywką.

Przed badaniem należy naczynko platynowe zważyć bez koksu i z koksem. Różnica wagi daje ilość koksu, wziętego do badania.

Po zważeniu naczynko **n** zawiesza się w rurze pieca kryptolowego (rys. 4) na druciku platynowym tak, jak uwidocznionem jest na rys. 21, który przedstawia górną część pieca. Obok naczynka umieszcza się termoelement połączony z miliwoltometrem.



Rys. 20.

Piec ogrzewa się do temperatury o 20—30°C wyższej niż temperatura przy której chcemy oznaczyć ciepło właściwe.

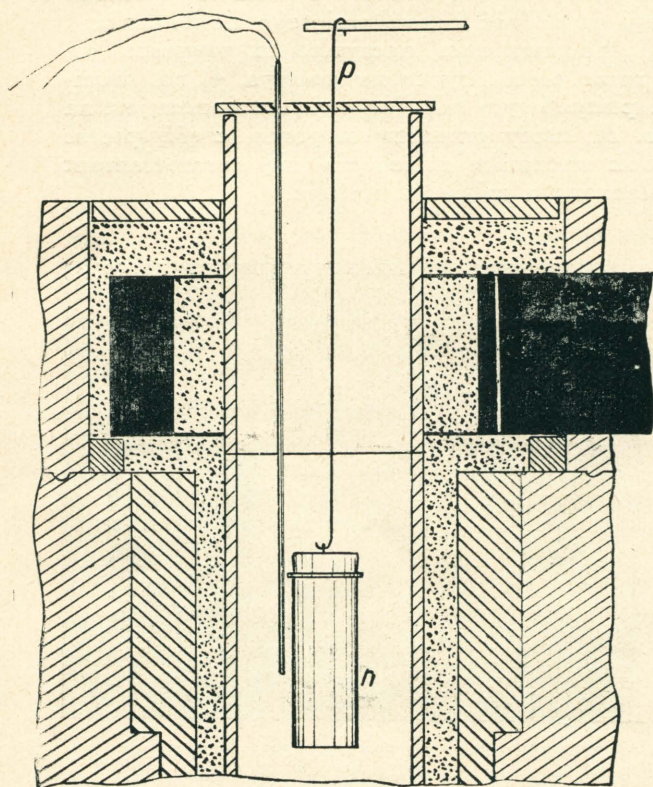
W międzyczasie należy przygotować kalorymetr do pomiarów. W naczyniu wodnym **B** (rys. 19) odważa się z dokładnością 0,5 gr. około 2000 gr. wody dystylowanej o temperaturze niższej o 2 — 3°C niż temperatura otoczenia. Następnie po zważeniu wstawia się naczynie **B** do naczynia ochronnego **C**, potem wkłada się patron **A** i przykrywając kalorymetr przykrywką **D**, łączy się patron za pomocą linki **l** (rys. 20) z motorkiem, który uruchamia się.

Po upływie 3 — 5 minut od chwili uruchomienia patrona można zacząć pomiary kalorymetryczne, które dzielimy na trzy okresy: wstępny, główny, końcowy.

Okres wstępny polega na tem, że temperaturę kalorymetru odczytujemy co jedną minutę z dokładnością 0,001°C, tak długo, aż temperatura będzie równomiernie podnosić

się względnie opadać albo też pozostanie bez zmiany. Powyższe zwykle następuje w ciągu 5 — 10 minut, jednak krócej jak 5 minut okres wstępny trwać nie może.

Jak zaznaczyliśmy temperatura w piecu powinna być nieco wyższą niż temperatura przy której chcemy oznaczać ciepło właściwe. W celu powyższym po zmontowaniu kalorymetru, w chwili przystąpienia do pomiarów okresu wstępnego, trzeba wyłączyć prąd; temperatura zacznie powoli opadać i przybliżyć się do temperatury przy której chcemy oznaczać ciepło właściwe.



Rys. 21.

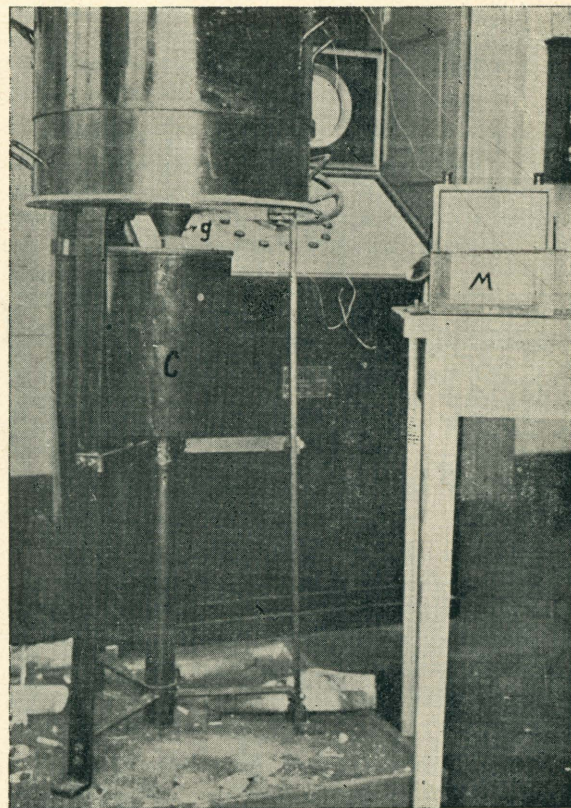
Po odczytaniu końcowej temperatury okresu wstępnego wyjmuje się z kalorymetru termometr; następnie z patronu A zdejmuję się przykrywkę e, zamiast której nasadza się wyłożony we środku asbestem lejek g (rys. 22). Lejek ma wymiary takie, że wewnętrzna dolna średnica jego odpowiada średnicy patronu, a górna odpowiada średnicy rury pieca kryptolowego. Kalorymetr trzeba wstawić, jak można szybciej, pod piec (rys. 22) w ten sposób, ażeby lejek g znajdował się pod rurą pieca, zanotować czem prędzej temperaturę pieca odczytaną za pomocą miliwoltmetru M i nie zwlekając mocno pociągnąć za drucik platynowy p (rys. 21), na którym wisi naczynko n. Przy tem pociągnięciu dolny haczyk drucika rozprostuje się i naczynko n spadnie przez lejek do patronu kalorymetru.

Kalorymetr wyjmuje się z pod pieca i ustawia się na zwykłym miejscu. Po zdjęciu

lejka, przykrywa się patron pokrywą e i łączy się go z motorkiem. Po wstawieniu termometru motor uruchamia się; rozpoczyna się teraz pomiary okresu głównego.

Okres główny. Temperaturę odczytuje się i notuje się co minutę aż do chwili gdy temperatura zacznie spadać. Pierwszy odczyt przy którym temperatura była niższa niż przy poprzednim odczycie jest końcem okresu głównego.

Okres końcowy. Następny odczyt jest początkiem okresu końcowego, który trwa



Rys. 22.

tak długo aż spadek temperatury odczytywanej co minutę będzie jednakowy.

Z otrzymanych danych obliczamy przede wszystkim poprawkę na promieniowanie znanym w kalorymetrii sposobem Reagault — Pfaundler'a. Następnie obliczamy przyrost ciepła kalorymetru, które zostało wniesione przez ogrzane naczynko z koksem.

Przed oznaczeniem ciepła właściwego koksu oznaczyliśmy ilość ciepła, którą trzeba zużyć dla ogrzania naszego naczynka platynowego o wadze 42,3180 gr. od temperatury 19°C*) do temperatury t_1 .

*) Doświadczenia staraliśmy się przeprowadzać tak, ażeby końcowa temperatura okresu głównego odpowiadała mniej więcej 19°C; przy takich warunkach ilość przechodzącego do kalorymetru ciepła odpowiadała ilości ciepła potrzebnego na ogrzanie naszego naczynka platynowego od 19°C do t_1 .

Na podstawie otrzymanych wyników został zestawiony wykres (rys. 23), z którego łatwo odczytać ile ciepła zawiera naczynko ogrzane od 19°C do różnych temperatur, co wielce ułatwia obliczenie ilości ciepła przypadającego na badany koks.

Trzeba zaznaczyć, że o ile stosunkowo łatwo było oznaczyć ciepło właściwe koksu do temperatury 1100°C, to przy wyższych temperaturach natrafiliśmy na pewne trudności.

Fosfor, siarka i krzem, które wchodziły w skład koksu, przy wysokich temperaturach, działają bardzo szkodliwie na własności platyny szczególnie w obecności węgla.

Z tego powodu naczynko platynowe po pewnym czasie robiło się na tyle kruche, że przy spadaniu do kalorymetru pękało, w jednym zaś wypadku przy temperaturze 1400°C denko stopiło się.

Wobec wspomnianych niedogodności stosowania naczynia platynowego przy oznaczeniu ciepła właściwego koksu dla wysokich temperatur, zastosowaliśmy przy oznaczeniu ciepła właściwego dla temperatur ponad 1100°C naczynko porcelanowe o wadze 30,1545 gr. i wymiarach takich samych jak naczynko platynowe. Niedogodność stosowania naczynka porcelanowego polega na tym, że przy spadaniu do kalorymetru naczynko czasem rozbijało się, z drugiej zaś strony, wobec tego, że pojemność cieplna porcelany jest stosunkowo wielka, do kalorymetru wprowadzało się wielką ilość ciepła, a zatem dla mierzenia temperatur wyższych musieliśmy stosować specjalny termometr, oprócz tego na skutek złego przewodnictwa ciepła porcelany okres główny przy pomiarach trwał zwykle dosyć długo około 60 minut.

Ilość ciepła, potrzebną dla ogrzania naczynka porcelanowego do różnych temperatur była oznaczona w ten sam sposób, jak i dla naczynka platynowego. (rys. 23).

Przykład

Oznaczenie ciepła właściwego koksu.

Waga naczynia z koksem 49,3186 gr
 „ „ bez koksu 42,3180 „
 „ koksu $g=7,0006$ gr

Waga naczynia wodnego kalorymetru

z wodą 2,720 gr
 „ „ „ „ bez wody . 859 „
 „ wody 1861 gr
 Wartość wodna kalorymetru 165 gr

Wartość wodna kalorymetru

wraz z wodą $G=2026$ gr
 Temperatura ogrzania pieca . . . $t_1=1000^\circ\text{C}$

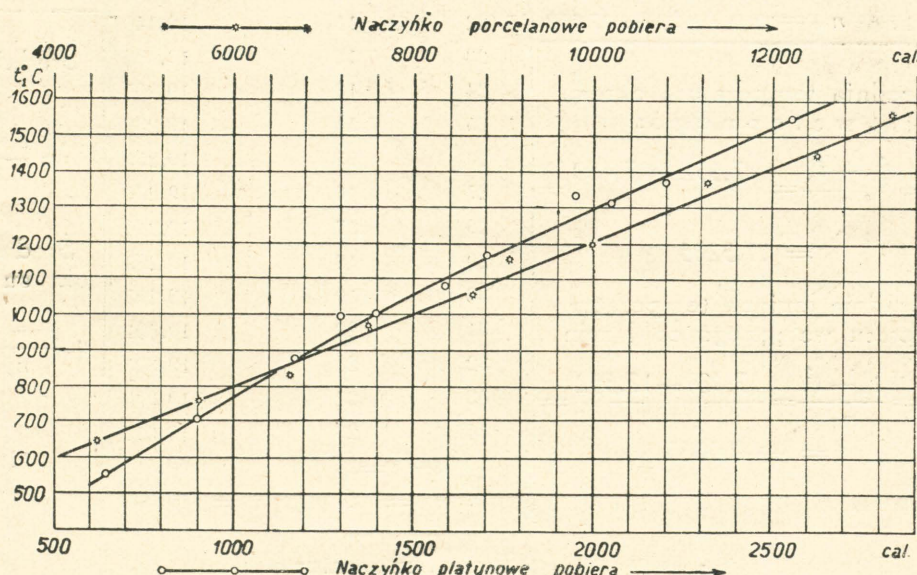
Na podstawie powyższych danych obliczamy za pomocą wzoru *Regnault-Pfaundler'a* poprawkę na promieniowanie Σ_v

$$\Sigma_v = n \cdot v_p + \frac{v_k - v_p}{t_k^s - t_p^s} (\Sigma_1^{n-1} t + \frac{t_p^1 + t - n \cdot t_p^s}{2}) \quad (13)$$

$$\Sigma_v = 25 \cdot (-0,0063) + \frac{0,006 - (-0,0063)}{19,278 - 17,5205} (454,381 + \frac{17,552 + 19,310}{2} - 25 \cdot 17,5205) = 0,0857$$

Przyrost temperatury Δ_t będzie się równał:

$$\Delta_t = t - t_p^1 + \Sigma_v = 1,758 + 0,0857 = 1,8437 \quad (14)$$



Rys. 23.

Ilość ciepła Q_c , które przeszło od ogrzanego koksu i naczynka do kalorymetru, będzie się równać:

$$Q_c = G \cdot \Delta_t = 2026 \cdot 1,8437 = 3735,33 \text{ cal.} \quad (15)$$

Z wykresu (rys. 23) odczytuje, że przy $t_1=1000^\circ\text{C}$, dla ogrzania naczynka platynowego trzeba zużyć 1400 cal., czyli na ogrzanie koksu przypada ciepłota Q :

$$Q = 3735 - 1400 = 2335$$

Średnie ciepło właściwe od temperatury $t = 19^\circ\text{C}$ (końcowa temperatura okresu głównego — $19,31^\circ\text{C}$) do temperatury $t_1=1000^\circ\text{C}$ będzie się równać:

$$C_t^{t_1} = \frac{Q}{(t_1 - t) \cdot g} \cdot \dots \cdot (16)$$

$$C_{19}^{1000} = \frac{2335}{(1000 - 19) \cdot 7,0006} = 0,340$$

miemy jako liczbę stałą i równą 19°C. Przy takim założeniu, na podstawie otrzymanych pomiarów kalorymetrycznych, obliczamy średnie ciepło właściwe koksu od temperatury 19°C do temperatury t_1 °C.

Okres wstępny:			Okres główny:			Okres końcowy:		
Czas w minutach	Ilość okresów minutowych	Temperatura kalorymetru °C	Czas w minutach	Ilość okresów minutowych	Temperatura kalorymetru °C	Czas w minutach	Ilość okresów minutowych	Temperatura kalorymetru °C
0	0	$t_p = 17,489$	12	1	17,600	37	1	$t_k = 19,308$
1	1	17,498	13	2	17,700	38	2	19,305
2	2	17,507	14	3	18,000	39	3	19,300
3	3	17,515	15	4	18,300	40	4	19,293
4	4	17,523	16	5	18,500	41	5	19,285
5	5	17,530	17	6	18,740	42	6	19,277
6	6	17,536	18	7	18,840	43	7	19,270
7	7	17,541	19	8	18,930	44	8	19,263
8	8	17,544	20	9	19,010	45	9	19,256
9	9	17,548	21	10	19,080	46	$n_k = 10$	$t_k^1 = 19,248$
10	$n_p = 10$	$t_p^1 = 17,552$	22	11	19,140	Średnia temperatura okresu końcowego: $t_s^k = \frac{t_k^1 + t_k}{2} = \frac{19,248 + 19,308}{2} = 19,278$ Średnia zmiana temperatur okresu końcowego co 1 min. $v_k = \frac{t_k - t_k^1}{n_k} = \frac{19,308 - 19,248}{10} = 0,006$		
Średnia temperatura okresu wstępnego: $t_s^p = \frac{t_p^1 + t_p}{2} = \frac{17,552 + 17,489}{2} = 17,5205$ Średnia zmiana temperatur okresu wstępnego co 1 min. $v_p = \frac{t_p - t_p^1}{n_p} = \frac{17,489 - 17,552}{10} = -0,0063$			23	12	19,180			
			24	13	19,205			
			25	14	19,230			
			26	15	19,255			
			27	16	19,270			
			28	17	19,280			
			29	18	19,289			
			30	19	19,295			
			31	20	19,301			
			32	21	19,305			
Suma temperatur okresu głównego bez temperatury końcowej tego okresu: $\sum_1^{n-1} t = 454,381$			33	22	19,308			
			34	23	19,311			
			35	$n-1 = 24$	19,312			
			36	$n = 25$	$t = 19,310$			

Jak już zaznaczyliśmy, przy oznaczaniu ciepła właściwego staraliśmy się tak przeprowadzić badania, ażeby końcowa temperatura okresu głównego była równą około 19°C. W rzeczywistości ta temperatura przy każdorazowym badaniu wahała się w granicach 17,5 — 21,4°C. Nie popełnimy więc dużego błędu, o ile temperaturę, do której ochładza się koks w kalorymetrze i która odpowiada temperaturze końcowej okresu głównego, przyj-

Z danych otrzymanych przy doświadczeniach, można byłoby dla różnych gatunków badanych kokсів przeprowadzić zupełnie ściśle obliczenia średniego ciepła właściwego od rzeczywistej temperatury t (kończąca temperatura okresu głównego) do t_1 °C; jednak nie robiliśmy tego ponieważ otrzymalibyśmy wielkości bardzo mało różniące się od wielkości ciepła właściwego, obliczonego według formuły 16, przy założeniu, że przy wszystkich ba-

daniach, koks w kalorymetrze ochładza się do temperatury 19°C.

Tablica XIII uwidacznia średnie ciepło właściwe dla zbadanych koksów od temperatury 19°C do t_1 °C, gdzie t_1 waha się od 500° do 1550°C.

T a b l i c a XIII.

Oznaczone średnie ciepło właściwe od 19°C do t_1 .

L. L. porząd.	K o k s p o l s k i						Koks czechosłowacki		Węgiel drzewny	Grafit
	III.	IX.	XI.	XII.	XIII.	XIV.	XVII.	XVIII.		
t_1	515	515	515	545	498	500	498	510	502	502
$C_{19}^{t_1}$	0,234	0,235	0,242	0,237	0,234	0,230	0,250	0,244	0,282	0,295
t_1	602	549	615	666	564	620	537	600	625	575
$C_{19}^{t_1}$	0,259	0,249	0,265	0,463	0,249	0,256	0,259	0,267	0,304	0,310
t_1	751	625	725	810	668	749	599	725	749	746
$C_{19}^{t_1}$	0,287	0,261	0,285	0,292	0,270	0,280	0,273	0,296	0,331	0,351
t_1	862	698	790	971	786	824	654	848	1078	861
$C_{19}^{t_1}$	0,312	0,281	0,302	0,318	0,292	0,300	0,288	0,316	0,388	0,372
t_1	1030	825	863	1144	917	950	749	950	1300	1000
$C_{19}^{t_1}$	0,341	0,304	0,318	0,341	0,313	0,322	0,312	0,340	0,431	0,390
t_1	1230	964	998	1166	1025	1037	849	1099	1482	1118
$C_{19}^{t_1}$	0,367	0,333	0,335	0,352	0,332	0,332	0,336	0,371	0,452	0,418
t_1	1313	1000	1120	1275	1059	1150	950	1207	1499	1350
$C_{19}^{t_1}$	0,387	0,340	0,361	0,367	0,328	0,357	0,349	0,387	0,466	0,450
t_1	1421	1150	1205	1354	1176	1300	1098	1352	1527	1537
$C_{19}^{t_1}$	0,401	0,363	0,372	0,373	0,356	0,380	0,378	0,413	0,472	0,483
t_1	1525	1262	1351	1440	1328	1395	1263	1450	—	—
$C_{19}^{t_1}$	0,419	0,392	0,398	0,391	0,381	0,390	0,412	0,437	—	—
t_1	—	1280	1451	1464	1438	1500	1297	1501	—	—
$C_{19}^{t_1}$	—	0,388	0,415	0,380	0,398	0,410	0,401	0,426	—	—
t_1	—	1450	1498	1502	1538	1550	1400	1530	—	—
$C_{19}^{t_1}$	—	0,422	0,414	0,400	0,413	0,420	0,440	0,452	—	—
t_1	—	1550	1539	—	—	—	1502	—	—	—
$C_{19}^{t_1}$	—	0,435	0,432	—	—	—	0,458	—	—	—
t_1	—	—	—	—	—	—	1573	—	—	—
$C_{19}^{t_1}$	—	—	—	—	—	—	0,472	—	—	—

Otrzymane wielkości ciepła właściwego przy różnych temperaturach (Tabl. XIII) zostały naniesione na wykres, którego oś rzędnych przedstawia temperaturę, do której był ogrzany koks, a oś odciętych — średnie ciepło właściwe w granicach temperatury od 19°C do t_1 °C.

Przez naniesione punkty pomiarowe, odpowiadające średniemu ciepłu właściwemu dla danej temperatury, przeprowadzono linię której punkty dają zależność pomiędzy temperaturą a średnim ciepłem właściwym.

T a b l i c a X I V .
 $C_{19}^{t_1}$ — średnie ciepło właściwe odczytane z wykresów.

L. L. porząd.	K o k s p o l s k i						Koks czechosłowacki		Węgiel drzewny	Grafit
	III	IX	XI	XII	XIII	XIV	XVII	XVIII		
C_{19}^{500}	0,230	0,236	0,238	0,228	0,236	0,230	0,252	0,240	0,280	0,293
C_{19}^{600}	0,258	0,259	0,262	0,251	0,258	0,253	0,276	0,266	0,300	0,316
C_{19}^{700}	0,279	0,280	0,282	0,271	0,275	0,274	0,300	0,288	0,320	0,339
C_{19}^{800}	0,299	0,300	0,302	0,290	0,293	0,294	0,321	0,310	0,340	0,360
C_{19}^{900}	0,318	0,320	0,320	0,307	0,311	0,312	0,342	0,330	0,356	0,379
C_{19}^{1000}	0,336	0,340	0,339	0,323	0,328	0,330	0,363	0,350	0,376	0,396
C_{19}^{1100}	0,352	0,358	0,356	0,340	0,344	0,347	0,382	0,370	0,394	0,413
C_{19}^{1200}	0,369	0,376	0,373	0,355	0,360	0,363	0,401	0,388	0,412	0,430
C_{19}^{1300}	0,384	0,392	0,390	0,370	0,377	0,380	0,420	0,408	0,430	0,446
C_{19}^{1400}	0,400	0,410	0,408	0,385	0,391	0,396	0,440	0,427	0,448	0,460
C_{19}^{1500}	0,415	0,428	0,423	0,400	0,408	0,411	0,459	0,446	0,467	0,478
C_{19}^{1550}	0,422	0,437	0,431	0,408	0,415	0,420	0,469	0,455	0,475	0,486

Tablica XIV przedstawia średnie ciepło właściwe koksu w granicach temperatury od 19°C do t_1 °C, przyczem wielkości t_1 podano zaokrąglone. Dla ułożenia tej tablicy wielkości średniego ciepła właściwego były odczytane z wykresów, przedstawionych na rysunkach 24 i 25.

Z wykresu (rys. 24) widzimy, że wielkości średniego ciepła właściwego dla badanych kokсів są różne. Dla sporządzenia tego wykresu wybraliśmy koksy o różnych ciężarach właściwych substancji organicznej, a mianowicie: koksy górnośląskie L. XIV o ciężarze właściwym $\gamma_k = 1,709$ i L. IX — $\gamma_k = 1,747$; koksy czechosłowackie L. XVIII — $\gamma_k = 1,799$ i L. XVII — $\gamma_k = 1,813$, natomiast procentowa zawartość popiołu w wybranych kokсах była

mniej więcej jednakowa, około 10,5%, z wyjątkiem koksu L. XVII, który zawierał 11,96 popiołu.

Jak widzimy, ze zwiększeniem ciężaru właściwego substancji organicznej, ciepło właściwe koksu wzrasta, przyczem zawsze jest mniejsze od ciepła właściwego węgla drzewnego i grafitu. Największe ciepło właściwe posiada koks odlewniczy czechosłowacki L. XVII, którego ciężar właściwy substancji organicznej jest największy ze wszystkich badanych kokсів.

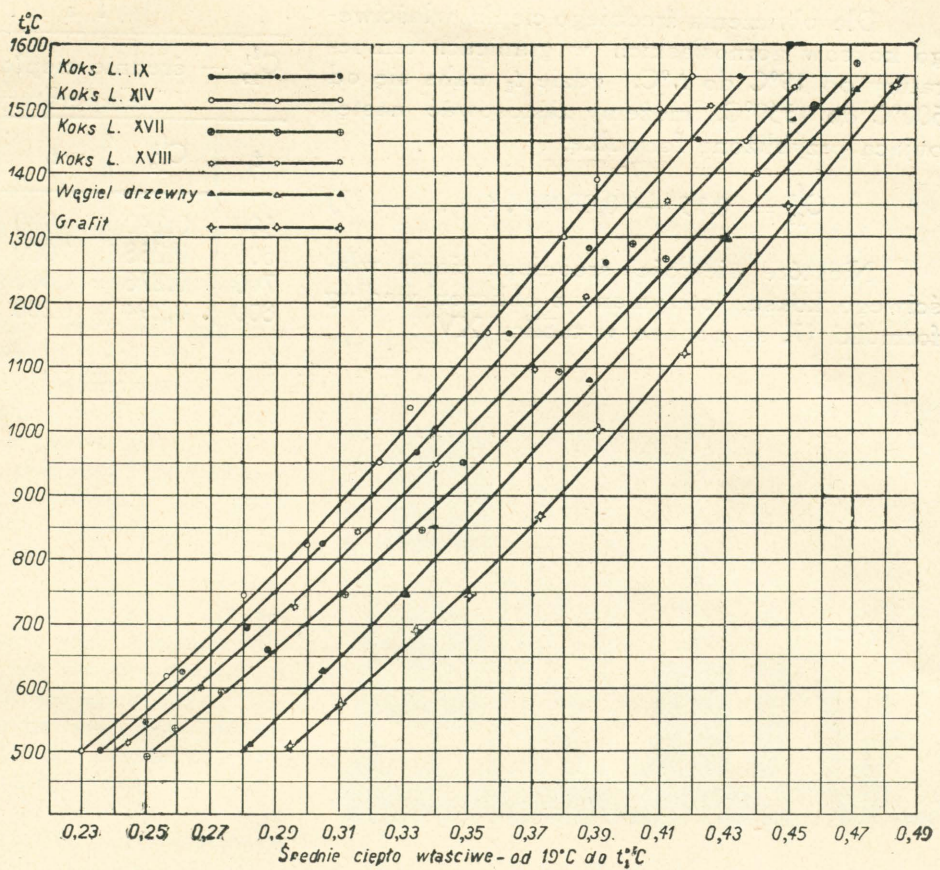
Prawdopodobnie ciężar właściwy substancji organicznej zależy od ilości węgla, znajdującego się w koksie w postaci grafitu, i tem jest większy, im więcej jest grafitu w koksie. O ile tak jest, to zrozumiałem będzie, że z e

zwiększeniem ciężaru właściwego substancji organicznej, ciepło właściwe koksu powinno wzrastać przybliżać się do wielkości ciepła właściwego grafitu.

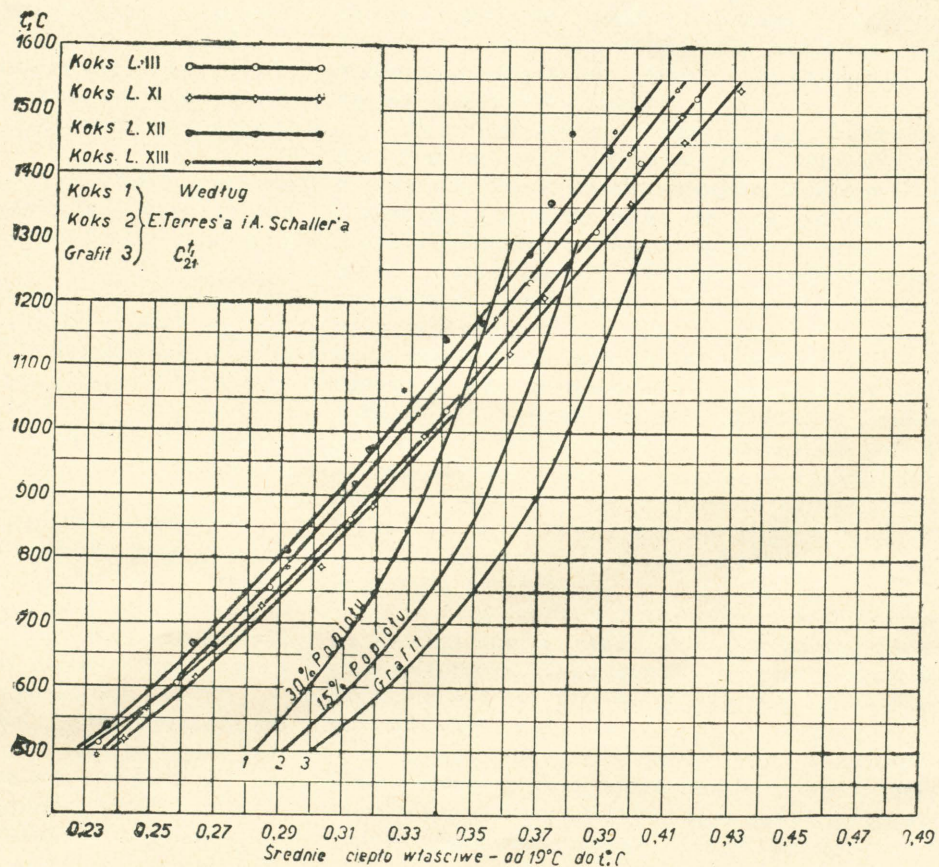
Wykres (rys. 25) przedstawia średnie ciepło właściwe koksów o różnych zawartościach popiołu; koks L. XI zawiera 6,16% popiołu, L. XIII — 8,3%, L. III — 12,05% i L. XII — 14,97%. Widzimy, że na ogół ze wzrostem procentowej zawartości popiołu ciepło właściwe koksu maleje, co zresztą było udowodnione przez Ernesta Terresa i Alberta Schaller'a, wyniki badań których przedstawione są na wykresie (rys. 25): krzywa 1 — dla koksu, zawierającego 30% popiołu, krzywa 2 — dla koksu, zawierającego 15% popiołu i krzywa 3 — dla grafitu.

Koks L. III, który zawiera 12,05% popiołu, powinienby posiadać ciepło właściwe mniejsze, niż koks L. XIII, zawierający popiołu 8,3%. W rzeczywistości widzimy zjawisko odwrotne. Możemy wytłumaczyć to tem, że ciężar właściwy substancji organicznej koksu L. III jest większy ($\gamma_k = 1,746$), niż ciężar właściwy koksu L. XIII ($\gamma_k = 1,715$).

Na podstawie wyników naszych doświadczeń możemy powiedzieć, że dla badanych kokсів średnie ciepło właściwe zależy głównie od procentowej zawartości popiołu i od ciężaru właściwego substancji organicznej.



Rys. 24.



Rys. 25.

Dla obliczenia średniego ciepła właściwego koksów górnośląskich w granicach temperatury od 19°C do t_1 °C, gdzie t_1 waha się od 500°C do 1550°C, możemy zastosować następującą przybliżoną formułę:

$$C_{19}^{t_1} = 0,15 + 0,00018 \cdot t_1 \quad . \quad . \quad (17)$$

Niektóre wielkości średniego ciepła właściwego koksu, otrzymane z obliczeń według formuły 17, są podane w tablicy XV.

T a b l i c a XV.

$C_{19}^{t_1}$ — średnie ciepło właściwe, obliczone od temperatury 19°C do t_1 °C

t_1	$C_{19}^{t_1}$	t_1	$C_{19}^{t_1}$	t_1	$C_{19}^{t_1}$
500	0,240	900	0,312	1 300	0,384
600	0,258	1 000	0,330	1 400	0,402
700	0,276	1 100	0,348	1 500	0,420
800	0,294	1 200	0,366	1 550	0,429

C Z Ę Ś Ć III. WŁASNOŚCI TERMICZNE.

1. Temperatura zapalności i zapłonienia.

Dla zapoczątkowania procesu spalania niezbędnym jest ogrzewanie cząsteczek ciał reagujących do określonej temperatury, przy której zaczyna się energiczna reakcja chemiczna — łączenie się tlenu z paliwem.

Reakcje chemiczne pomiędzy paliwem a tlenem w rzeczywistości zaczynają się przy temperaturach stosunkowo niskich, a jednak paliwo palić się nie zaczyna, ponieważ szybkość reakcji jest tak nieznaczna, że wytworzonego ciepła nie wystarcza na pokrycie zewnętrznych strat ciepłych ciał reagujących; wobec tego temperatura nie może wzrastać, a szybkość reakcji nie może się zwiększyć.

O ile zaś cząsteczki paliwa i tlenu ogrzane są zapomocą obcego źródła ciepła, to energia kinetyczna reagujących cząsteczek wzrasta; w procesie zaczyna brać udział coraz większa ilość cząsteczek, ilość ciepła wytworzonego wskutek reakcji egzotermicznych — wzrasta i wystarcza nietylko na pokrycie strat zewnętrznych, lecz nawet i na ogrzanie ciał reagujących; reakcja może odbywać się energicznie także i po usunięciu obcego źródła ciepła — paliwo pali się i tą temperaturę, przy której paliwo zaczyna się palić bez obcego źródła ciepła, nazywamy temperaturą zapalności.

Temperaturę, przy której ciało zaczyna się palić, a w chwili usunięcia obcego źródła ciepła gaśnie — nazywamy temperaturą zapłonienia.

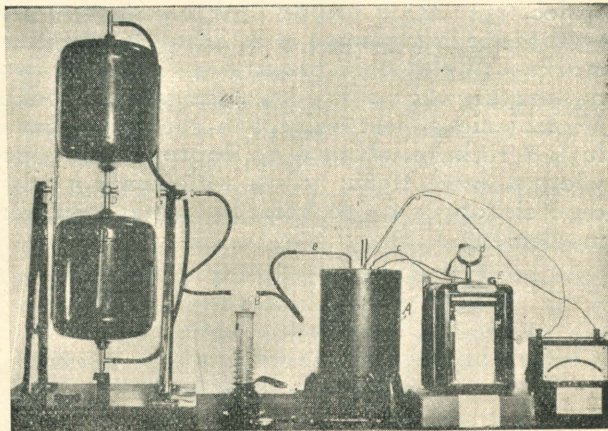
Temperatura zapłonienia dla danego paliwa jest ta, przy której ilość ciepła wytworzonego przez cząsteczki reagujące jest równą ilości ciepła, zużytego na straty zewnętrzne ciał reagujących.

Temperatura zapalności koksu lub paliwa innego, zależy głównie od jego chemicznych i fizycznych własności. Przedewszystkiem na temperaturę zapalności wpływa współczynnik przewodnictwa ciepła warstewki powierzchni, w której odbywa się spalanie; im przewodnictwo lepsze, tem temperatura zapalności powinna być wyższa. Procentowa zawartość składników obojętnych w ciałach reagujących podwyższa temperaturę zapalności.

Znanem jest zjawisko, że temperatura zapalności, np. koksu w atmosferze tlenu jest kilkadziesiąt stopni niższą niż temperatura zapalności przy spalaniu zapomocą powietrza.

Wreszcie na temperaturę zapalności mogą mieć mniejszy lub większy wpływ katalizatory, jak np.: tlenki żelaza, para wodna i t. d.

Na podstawie temperatury zapalności koksu można sądzić o niektórych innych jego własnościach. Tak np. koks łatwozapalny jest więcej reakcyjny; szybkość jego spalania będzie większa niż koksu o wyższej temperaturze zapalności.



Rys. 26.

Prac, traktujących o zagadnieniu temperatury zapalności paliwa stałego i wpływie tych lub innych czynników na podwyższenie, względnie obniżenie punktu zapalności ogłoszono stosunkowo mało.

W niniejszym rozdziale nie będziemy omawiać metody do oznaczenia temperatury zapalności, które można spotkać w literaturze, ponieważ na razie nam nie tyle zależało na wyborze lub opracowaniu metody, zapomocą której można byłoby otrzymać najdokładniejsze wyniki, ile na tem, ażeby doświadczenia były przeprowadzone dla wszystkich zbadyanych kokсів w absolutnie jednakowych warunkach, o ile powstawałaby jakakolwiek niedokładność w czasie doświadczenia, to powinna ona być przy wszystkich badaniach jednakoowa; takie bowiem postawienie doświadczenia daje możność porównywania otrzymanych wyników i wyprowadzenia pewnych wniosków.

Do tematu tego mamy zamiar jeszcze powrócić w przyszłości.

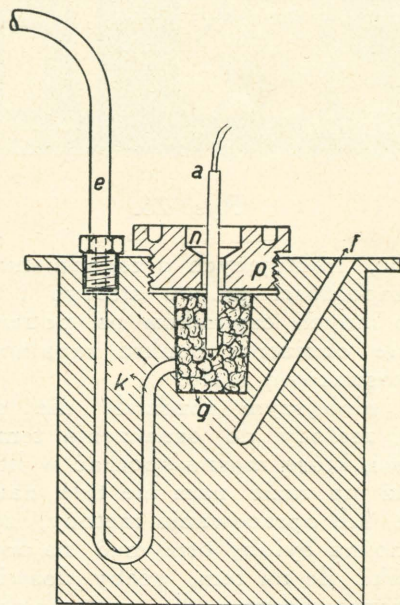
W tem miejscu chcemy zwrócić uwagę na bardzo cenną pracę doświadczalną, przeprowadzoną w Chemicznym Instytucie Badawczym przez Prof. Dr. W. Świątosławskiego i Dr. Inż. Rogę*).

Autorzy w swojej pracy podają szczegółowy opis literatury, poświęconej temperaturze zapalności paliwa stałego, opis przyrządu specjalnie skonstruowanego przez autorów dla

*) „Przemysł Chemiczny”, 1928, str. 18

oznaczeń temperatury zapalności, definicję punktu zapalności, szereg oznaczeń temperatury zapalności dla różnych rodzajów paliwa, między innymi i dla kokсів, pochodzących z koksowni górnośląskich „Emma” i „Wolfgang”. Następnie podają wpływ niektórych czynników na temperaturę zapalności, a zarazem podane są w tym kierunku dosyć szczegółowe wyniki badań dla węgla drzewnego.

Oznaczenie temperatury zapalności i zapłonienia koksu przeprowadziliśmy w piecu elektrycznym systemu Krupp'a (rys. 26). Główną częścią pieca jest masywny stalowy walec (rys. 27) o wadze $2\frac{1}{2}$ kg, w którym jest wydrążone wgłębienie g w kształcie ściętego stożka. Wgłębienia przykrywa się naśrubowaną przykrywką p z otworem n w środku. Wgłębienie g jest połączone pomocą kanału k z rurką e, służącą do doprowadzenia powietrza, wzgl. tlenu; obok wgłębienia g znajduje się otwór f, do którego wkłada się termoelement.



Rys 27.

Walec wkłada się do pieca A (rys. 26), następnie do wgłębienia g wsypuje się około 2 gr koksu w ziarnach wielkości 3—4 mm, zakręca się przykrywkę, przez otwór której wkłada się termoelement a tak, aby jego koniec był zanurzony w ziarnach koksu na 10 mm. Termoelement a jest połączony z miliwoltmetrem F. Do otworu f wkłada się drugi termoelement c, który jest połączony z samopiszącym aparatem E do notowania temperatur. Rurkę e łączy się zapomocą węża gumowego z wieżyczką B, napełnioną kwasem siarkowym, służącym do suszenia powietrza, wzgl. tlenu. Powietrze, wzgl. tlen z aspiratora D dopływa przez wieżyczkę B do wgłębienia g, napełnionego koksem.

Dopływ powietrza (tlenu) jest tak uregulowany, aby na minutę, przepływało 0,25 ltr.

Po zmontowaniu aparatury włącza się prąd do pieca i gdy walec ogrzeje się do przypuszczalnej temperatury zapłonienia (ok. 400°C) należy zacząć notowanie temperatur.

W czasie doświadczenia temperaturę odczytywano i notowano co 15 sek. Temperaturę koksu mierzono przytem zapomocą termoelementu a, a temperaturę walca zapomocą termoelementu c. Notowanie tej ostatniej odbywało się, jak już zaznaczyliśmy, automatycznie.

W ciągu pierwszych kilkudziesięciu sekund temperatura walca (termoelement c) była o $10\text{--}30^{\circ}\text{C}$ wyższą od temperatury koksu (termoelement a). W miarę silniejszego ogrzania pieca, różnica ta z początku malała bardzo powoli, lecz następnie następowało dosyć szybkie wyrównanie temperatur, ponieważ temperatura koksu w pewnym momencie gwałtownie podnosiła się. Powyższe wskazywało, że zapalenie koksu nastąpiło.

Na podstawie mierzonych temperatur i czasu, wyrażonego w sekundach, sporządzaliśmy wykresy, z których odczytujemy temperaturę zapalności i temperaturę zapłonienia.

Zilustrujemy to na przykładzie.

Tablica XVI podaje wyniki pomiarów przy badaniu temperatury zapalności koksu L. XIV.

Tablica XVI.

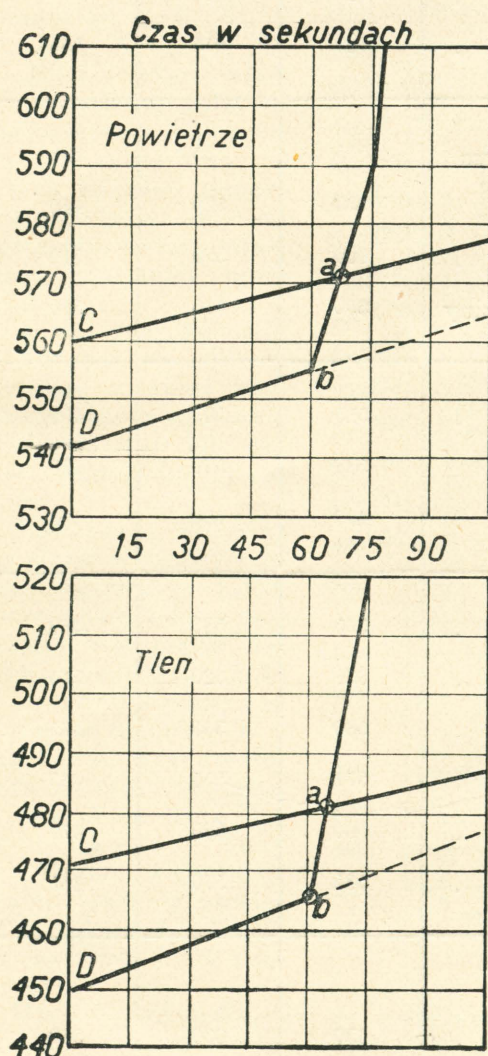
W strumieniu powietrza			W strumieniu tlenu		
Czas w se- kun- dach	Temperatura		Czas w se- kun- dach	Temperatura	
	walca (c)	koksu (a)		walca (c)	koksu (a)
0	560	542	0	471	450
15	562	544	15	473	453
30	565	548	30	476	458
45	567	552	45	478	461
60	570	555	60	481	465
75	573	590	75	483	520
90	575	700	90	485	900

Na podstawie wartości podanych w tablicy XVI został zestawiony wykres, uwidoczniony na rys. 28. Na osi rzędnych odłożone są temperatury, a na osi odciętych — czas w sekundach. Linja C przedstawia temperaturę walca w zależności od czasu. Linja D — temperaturę koksu. W pewnym momencie (punkt a) temperatura walca i koksu była jednakowa i temperaturę tę przyjmujemy, jako temperaturę zapalności przy spalaniu koksu w strumieniu powietrza.

Z wykresu (rys. 28) widzimy, że temperatura koksu z początku (odcinek D—b) podnosi się równomiernie, wprost proporcjonalnie do czasu, poczynając zaś od punktu b, proporcjonalność ta już nie istnieje a temperatura szybko się podnosi; otóż temperaturę odpowiadającą punktowi b przyjmujemy jako temperaturę zapłonienia.

W celu udowodnienia, że dla oznaczenia temperatury zapalności należy przyjąć temperaturę, odpowiadającą punktowi *a*, nie zaś jakimkolwiek innemu, leżącemu na odcinku *a—b*, przeprowadziliśmy następujące doświadczenie.

Badany koks był ogrzany w wgłębieniu *g* (rys. 27) powyżej temperatury, odpowiadającej punktowi *a*, dopływ powietrza był przytem zahamowany. Po nagraniu wyłączono prąd, wskutek czego walec i koks zaczynały się powoli ochładzać. W chwili, kiedy temperatura koks spadła poniżej temperatury, odpowiadającej punktowi *a*, zaczęto przepuszczać przez koks powietrze.



Rys. 28.

Zdawałoby się, że koks powinien się zapalić, jednak przy naszych badaniach w większości wypadków to nie nastąpiło; temperatura koks bardzo powoli spadała, ale nie tak szybko jak temperatura walca i w ciągu kilkunastu sekund była wyższą od temperatury walca. Od chwili zaś, kiedy temperatura koks spadła do temperatury, odpowiadającej mniej więcej punktowi *b*, zaczęła ona opadać dosyć szybko i nietylko wyrównała się wkrót-

ce z temperaturą walca, lecz nawet była niższą.

Powyższe doświadczenie potwierdza, że najniższa temperatura, przy której wytwarza się większa ilość ciepła, niż jest potrzebna na pokrycie strat zewnętrznych, odpowiada punktowi *a*.

Natomiast przy temperaturach, odpowiadających punktom odcinka *a—b*, ilość wytworzonego ciepła równa się mniej więcej ilości ciepła zużytego na pokrycie strat zewnętrznych; a więc temperaturę, odpowiadającą punktowi *b*, możemy zatem uważać jako temperaturę zapłoniczenia.

Przy spalaniu koks w strumieniu tlenu, sprawa ta przedstawia się nieco inaczej. Gdy w chwili ochłodzenia koks do jakiegokolwiek temperatury w granicach odcinka *a—b* (rys. 28) zaczęto przepuszczać strumień tlenu, to następowało zapalenie, na co wskazywało szybkie podnoszenie się temperatury. Z tego wynika, że temperaturę odpowiadającą punktowi *b* należy przyjąć jako temperaturę zapalności koks przy spalaniu w tlenie. Co się zaś tyczy temperatury zapłoniczenia, to przy spalaniu w tlenie bardzo nieznacznie różni się ona od temperatury zapalności.

Nie podajemy wykresów dla wszystkich badanych koksów, ponieważ charakter ich pozostaje ten sam a zmiana polega jedynie na przesunięciu punktów *a—b* w zależności od temperatury zapalności i zapłoniczenia badanego koks.

Tablica XVII uwidacznia temperaturę zapalności i zapłoniczenia koksów, spalanych w strumieniu powietrza oraz temperaturę zapalności przy spalaniu w tlenie. Jak widzimy, temperatura zapalności badanych koksów, spalanych w strumieniu powietrza waha się w granicach 490°C—650°C, przyczem zawsze jest niższą od temperatury zapalności grafitu, równej 705°C i wyższą od temperatury zapalności węgla drzewnego, odpowiadającej 310°C.

Przy spalaniu koks zapomocą czystego tlenu, temperatura zapalności obniża się o 50°C — 120°C i dla zbadanych koksów waha się w granicach 403°C — 560°C.

Ze wszystkich badanych koksów koks czechosłowacki odlewniczy L. XVII (rys. 29) posiada najwyższą temperaturę zapalności (650°C).

Nasuwa się pytanie: jakie własności badanych koksów głównie wpływają na temperaturę zapalności?

Z badanych przez nas materiałów opałowych najwyższą temperaturę zapalności posiada grafit. Z powyższego możemy wnioskować, że im większą ilość substancji grafitowej zawiera koks, tem temperatura jego zapalności będzie wyższą i przybliżać się będzie do temperatury zapalności grafitu.

Jak już wspominaliśmy, ciężar właściwy substancji organicznej zależy od ilości zawartej w koksie węgla w postaci grafitu i wzra-

T a b l i c a X V I I .
Temperatury zapalności i zapłonienia.

L. L. porządkowe	R o d z a j k o k s u	Spalanie w powietrzu		Spalanie w tlenie	
		Zapalność t ⁰ C	Zapłonienie t ⁰ C	Zapalność t ⁰ C	
	Koks Polski (Górnośląski).				
I	A*) Normalny	610	595	535	
II		Czas prażenia przedłużony	620	610	533
III		" " "	625	615	555
IV	B*) Węgiel mieszany z miałem koksowym	535	525	485	
V		Węgiel drodno zmielony	530	520	440
VI		Normalny	600	590	510
VII		Czas prażenia przedłużony o 2 godziny	630	615	530
VIII	C*) Normalny	515	505	450	
IX		Węgiel bardziej ubijany	588	570	470
X		" " "	490	480	403
XI		595	580	480	
XII		630	620	515	
XIII		580	565	475	
XIV		571	555	465	
XV		560	550	470	
XVI		585	570	465	
	Koks Czechosłowacki.				
XVII	Odlewniczy (twardy)	650	630	560	
XVIII	Wielkopiecowy (miękki)	535	520	480	
XIX	" "	540	530	450	
	Węgiel drzewny	310	300	220	
	Grafit	705	680	600	

*) Patrz str. 204.

sta ze zwiększeniem ilości grafitu. Z tego wynika, że prawdopodobnie im większy jest ciężar właściwy substancji organicznej koksu, tem temperatura zapalności powinna być wyższą.

Dla jasnego uwidocznienia zależności pomiędzy temperaturą zapalności a innemi własnościami koksów, sporządzono wykres (rys. 29), z którego widzimy, że pomiędzy temperaturą zapalności a ciężarem właściwym substancji organicznej koksu pozornie niema żadnej zależności.

Jednakowoż, jeżeli będziemy rozpatrywać tylko część badanych koksów a mianowicie L. X, V, XIV, XIII, XIV, IX, XI, VII i XVII (ciężary właściwe których są połączone na wykresie linją kreskową), to zobaczymy, że dla tych koksów temperatura zapalności wzrasta ze wzrostem ciężaru właściwego substancji organicznej.

Co się tyczy pozostałych koksów, to widocznie istnieją tu jakieś inne własności, które wpływają na podwyższenie lub obniżenie temperatury ich zapalności.

Np. koks L. VIII, który ma ciężar właściwy substancji organicznej 1,808, powinien mieć jedną z najwyższych temperatur zapalności badanych koksów, w rzeczywistości zaś ma jedną z najniższych i równą 515°C. Możemy tłumaczyć to tem, że koks ten zawiera wielką ilość części lotnych, a mianowicie 1,83%. To samo możemy powiedzieć o koksie L. XVIII, który zawiera 1,30% części lotnych.

Dla udowodnienia, że ze zwiększeniem części lotnych temperatura zapalności obniża się, przeprowadziliśmy następujące doświadczenie.

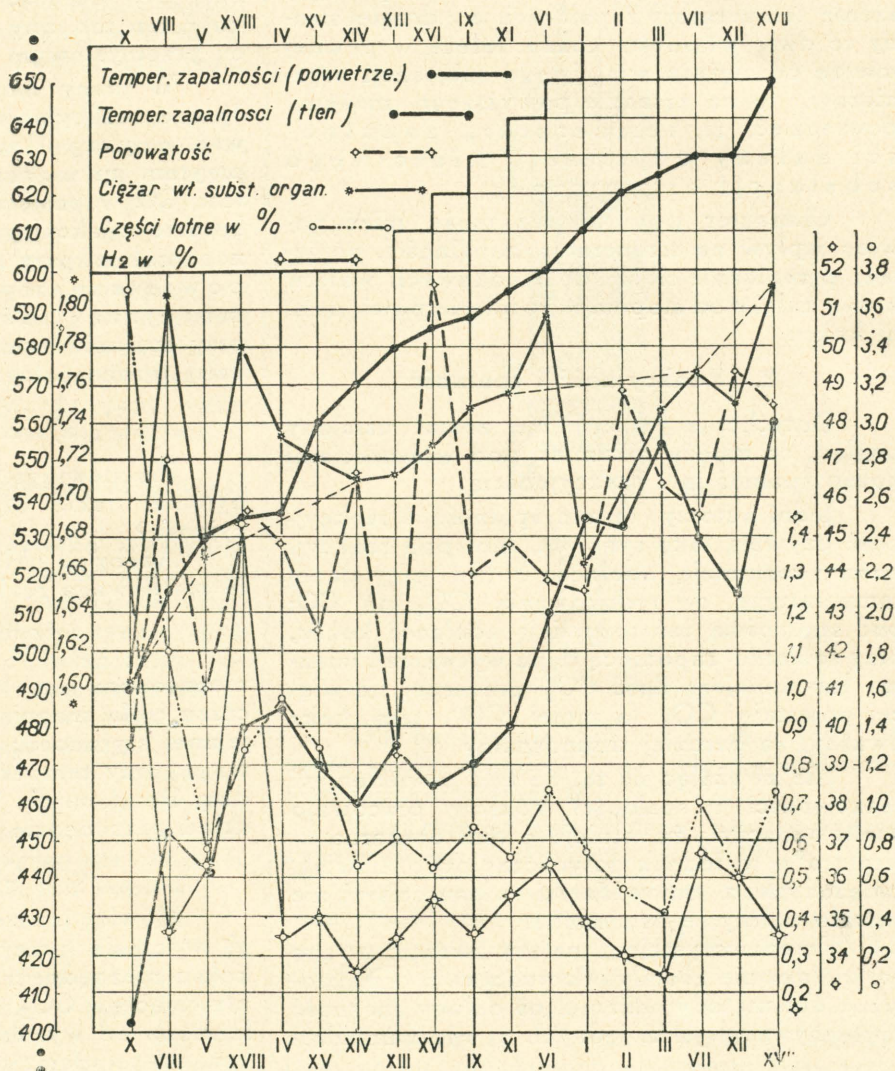
Koks L. X, który zawiera 3,71% części lotnych, był przeprażony przy temperaturze 1050°C w ciągu 6 minut. Po prażeniu zbadano temperaturę jego zapalności, która z 490°C wzrosła do 585°C.

Koks L. XII, którego ciężar właściwy substancji organicznej jest nieco mniejszy (1,752) od ciężaru właściwego koksu L. XI (1,578) ma mimo to temperaturę zapalności wyższą o 35°C. Tłumaczy to tem, że koks

ten zawiera wielką ilość ciał obojętnych w postaci popiołu (15,14%), co podwyższa temperaturę zapalności.

Oprócz tego na temperaturę zapalności może mieć pewien wpływ skład chemiczny popiołu, składniki którego mogą odgrywać w większym lub mniejszym stopniu rolę katalizatorów.

Na podstawie małej ilości zbadanych koksów nie możemy zrobić ostatecznych ogół-



Rys. 29.

nych wniosków o zależności temperatury zapalności od tych lub innych własności koksów, jednak możemy powiedzieć, że dla zbadanych koksów temperatura zapalności wzrasta: ze zwiększeniem ciężaru właściwego substancji organicznej ze zwiększeniem procentowej zawartości popiołu, oraz ze zmniejszeniem procentowej zawartości części lotnych, która zależy od ilości wodoru w koksie.

Ma się rozumieć temperatura zapalności koksu jest wyższą lub niższą nie bezpośrednio dlatego, że ciężar właściwy substancji organicznej jest większy lub mniejszy, lecz dlatego

go, że ciężar właściwy zależy od niektórych chemiczno-fizycznych własności koksu, które to właśnie wpływają bezpośrednio na temperaturę zapalności.

Zazwyczaj koks o większym ciężarze właściwym substancji organicznej powinien mieć więcej węgla w postaci grafitowej, co wpływa na zwiększenie jego ciepła właściwego, oraz na zwiększenie przewodnictwa ciepła. Ponieważ wzrost ciepła właściwego i współczynnika przewodnictwa ciepła powoduje podwyższenie temperatury zapalności, a z drugiej strony te dwie własności koksu zależą w pewnej mierze od ciężaru właściwego substancji organicznej, to na zasadzie powyższego możemy powiedzieć, że temperatura zapalności zależy od ciężaru właściwego substancji organicznej.

Charakter por również może mieć pewien wpływ na temperaturę zapalności, ponieważ przenikanie ciepła do środkowych warstw koksu zależy od stopnia rozwinięcia powierzchni koksu.

2. Reakcyjność i spalność.

Dotychczas jeszcze nie został ustalony pogląd, co należy rozumieć pod własnościami koksu spalnością i reakcyjnością.

Jedni autorzy termin spalność i reakcyjność używają jako synonim, inni pod reakcyjnością rozumieją zdolność koksu przy danej temperaturze do redukowania CO_2 na CO ; pod spalnością zaś rozumieją zdolność koksu, przy spalaniu zapomocą tlenu wytwarzać większą lub mniejszą ilość CO_2 , przyczem im więcej powstaje CO_2 (a mniej CO), tem koks uważają za bardziej trudnospalny.

Nie zważając na to, że nad oświetleniem reakcyjności i spalności kokсів pracowało wielu badaczy i że istnieje o tem obszerna literatura*), to jednak dotychczas dużo zjawisk, związanych z omówionymi własnościami nie zostało należycie oświetlone.

Przedewszystkiem należy zwrócić uwagę na to, że nie zostały dotychczas znormalizowane ani metody badania, co dałoby możność porównywać wyniki jednych z wynikami dru-

gich badaczy, ani sposoby obliczenia wartości liczbowych reakcyjności i spalności; nie ustalono ostatecznie jakie własności koksu wpływają na reakcyjność lub spalność i czy reakcyjność ma jakikolwiek wpływ na spalanie koksu w piecach przemysłowych.

Jedni twierdzą, że własność reakcyjna koksu nie wpływa na procesy spalania koksu i jest tylko zajmującym zjawiskiem z punktu widzenia czysto teoretycznego, inni zaś twierdzą, że zdolność reakcyjna koksu powinna mieć ten lub inny wpływ przy spalaniu w piecu przemysłowym.

W pracy niniejszej będziemy rozumieć: 1) pod reakcyjnością—zdolność koksu redukować czysty dwutlenek węgla na CO , przytem im większa będzie procentowa zawartość CO w powstałych gazach, tem koks jest bardziej reakcyjny; 2) pod spalnością — zdolność koksu przy spalaniu zapomocą tlenu powietrza wytwarzać większą lub mniejszą ilość CO_2 ; koks wytwarzający przy spalaniu większą ilość CO_2 będzie bardziej trudnospalnym.

a) Reakcyjność.

Przedewszystkiem damy odpowiedź na pytanie, jakie czynniki wpływają na reakcyjność?

Ażeby w układzie CO_2 , CO i C nastąpiła równowaga reakcyj



niezbędne jest, by w ciągu pewnego okresu czasu ciała reagujące znajdowały się we wzajemnej styczności; np. ażeby nastąpiła równowaga przy temperaturze 850°C , potrzeba według Boudouard'a 9 godzin i wtedy chemiczny skład gazu będzie następujący:

6,5% CO_2 i 93,5% CO .

Mówiąc inaczej, dla osiągnięcia równowagi w czasie przepływu CO_2 przez warstwę koksu niezbędnym jest ażeby szybkość przepływającego CO_2 była ściśle określona i uzależniona od wysokości warstwy ogrzanego koksu, od temperatury oraz od obecności tych lub innych katalizatorów.

Z punktu widzenia teoretycznego możemy uważać, że w pewnych warunkach a głównie przy odpowiedniej szybkości przepływu CO_2 (t. zn. przy takiej szybkości ażeby zdążyła nastąpić równowaga), reakcyjność dla wszystkich kokсів powinna być jednakowa.

Zupełnie inaczej będzie się rzecz przedstawiać o ile czas styczności gazów z koksem będzie krótszy, niż potrzeba do ustalenia równowagi. W tym wypadku w zależności od szybkości przepływających gazów i wysokości warstwy rozżarzonego koksu, stosunek CO_2 do CO w gazach będzie mniej lub więcej różnić się od stosunku, jaki powinien być o ileby nastąpiła równowaga.

*) Bell, „St. u. Eis“, 1885, str. 298. Thörner, „St. u. Eis“, 1886, str. 77. Dr. Ing. H. Koppers, „St. u. Eis“, 1921, str. 1173 i 1254. F. Wüst u. G. Otto, „St. u. Eis“, 1906, str. 841. A. Sherman u. J. Blizard, „St. u. Eis“, 1923, str. 1351. Dr. Ing. A. Korevaar, „St. u. Eis“, 1923, str. 431 i 1565. Dr. Ing. F. Häusser, „St. u. Eis“, 1923, str. 903. Dr. H. Bähr, „St. u. Eis“, 1924, str. 1. Prof. E. Diepschlag, „St. u. Eis“, 1924, str. 496. W. A. Haven, „St. u. Eis“, 1926, str. 1442. K. Bunte u. W. Fitz, „Gas u. Wasserfach“, 1924, str. 241. H. Berger, „Gas u. Wasserfach“, 1924, str. 424. P. Bardenheuer u. G. Thanheiser, „Mitteilungen aus dem K.-W.-Inst. Für Eisenforschung“, 1924, str. 13. Sutcliffe, Evans, „Journ. Coc Chem. Ind.“, 1922, str. 196. P. Arend, I. Wagner, „Revue de Métallurgie“, 1924, str. 585. N. Czyżewskij, E. Krasowicz, „Gornyj Żurnal“, 1930, str. 19. A. N. Pochwinniew, „Topliwo“, pod red. P. Rubina, Ekaterinosław, 1925, str. 70. O. Simmersbach, „Grundlagen des Koks-Chemie“, Berlin, 1930, str. 257 i 327. W. Kreulen, Brennstoff-Chem. 1929, str. 128.

Przy doświadczeniach, pomijając własności chemiczne i fizyczne, reakcyjność koksu będzie zależeć od temperatury, ilości przepływającego w jednostkę czasu CO_2 , od wysokości warstwy koksu, od wielkości ziaren koksu oraz od ciśnienia.

Im więcej w jednostkę czasu będzie przepływać CO_2 , tem większa będzie szybkość i tem mniej zredukuje się CO_2 (procentowo), co pociąga za sobą zmniejszenie reakcyjności.

Zwiększenie wysokości warstwy koksu przedłuża czas przebywania gazów w styczości koksów, co powoduje zwiększenie reakcyjności.

Ze zwiększeniem ziaren koksu reakcyjność maleje, a to dlatego, że ze zwiększeniem wielkości ziaren koksu zmniejsza się przekrój prześwitu warstwy (przekrój kanału pomiędzy kawałkami koksu), a z drugiej strony przy większych kawałkach koksu powierzchnia styku z gazami reagującymi będzie mniejsza.

Przy wzrastaniu temperatury reakcyjność wzrasta, przyczem przy temperaturze ponad 1200°C równowaga następuje prawie momentalnie, czyli możemy przyjąć, że przy wysokich temperaturach reakcyjność dla wszystkich koksów będzie jednakowa.

Ze zwiększeniem ciśnienia reakcyjność maleje.

Biorąc pod uwagę wszystko wyżej powiedziane, widzimy, że reakcyjność koksu jest rzeczą bardzo względną i że przy jej oznaczeniu w celu porównania zdolności reakcyjnych różnych gatunków koksów, doświadczenia powinny być przeprowadzone bezwarunkowo w jednakowych warunkach.

Badania należy tak przeprowadzać, ażeby czas przebywania gazów (CO_2) w styczości z koksem był nieco krótszy, niż potrzeba dla otrzymania równowagi; w przeciwnym bowiem razie przy czasie wystarczającym dla ustalenia równowagi, reakcyjność badanych koksów będzie prawie jednakowa.

Ażeby można było porównywać zdolności reakcyjne badanych przez nas koksów, wysokość warstwy i wielkość ziaren przy wszystkich badaniach były jednakowe, a dopływ CO_2 i ciśnienie kontrolowano stale zapomocą gazowego zegara i manometru i regulowano tak ażeby ciśnienie było równe $760,2 \text{ mm}$ sł. rtęci ($1,0003 \text{ atm}$), a ilość przepływającego CO_2 odpowiadałaby $1,333$ litr. na minutę.

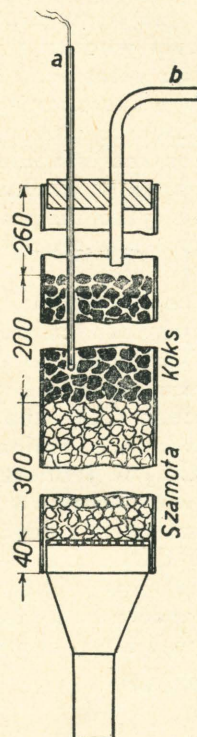
Sposób oznaczenia reakcyjności.

Podajemy poniżej krótki opis sposobu oznaczenia reakcyjności koksu, który był stosowany przy badaniach.

Dla badań używany był koks o ziarnach wielkości $8-10 \text{ mm}$, badania były przeprowadzone w piecu elektrycznym (rys. 4).

Do rurki porcelanowej (rys. 30) o średnicy 40 mm i długości 80 mm wsypuje się warstwę tłuczonej szamoty wysokości około 300 mm , a następnie warstwę koksu wysokości 200

mm . Rurkę napełnioną koksem wstawia się do pieca elektrycznego tak, ażeby warstwa koksu znajdowała się w środku pieca i była równomiernie ogrzana. Koks był ogrzewany do różnych temperatur, które mierzyliśmy zapomocą termoelementu a (rys. 30).



Rys. 30.

Dla oznaczenia CO_2 , CO oraz H i N część gazów doprowadzona była do analizatorów zapomocą rurki b.

Reakcyjność była badana przy ogrzaniu koksów w granicach $600^\circ\text{C} - 1200^\circ\text{C}$.

Przy badaniach zaobserwowaliśmy, że reakcyjność tego samego gatunku koksu zmienia się w zależności od ogólnej ilości CO_2 , który przepływał w czasie doświadczenia.

Gdy przy badaniach braliśmy świeżą próbkę koksu, to otrzymana przytem reakcyjność koksu dla danej temperatury była zwykle wyższą, jak dla wypadku, gdy próbka nie była świeżą, a już parokrotnie używana poprzednio przy oznaczeniu reakcyjności dla innych temperatur.

Wspomniane zjawisko można wytłumaczyć tem, że koks przedstawia mieszanekę kilku rodzajów substancji węglowych:

- 1) grafit,
- 2) węgiel bezpostaciowy,
- 3) węgiel chemicznie związany (węglowodory).

Dwutlenek węgla reaguje na jedne składniki więcej a na drugie mniej, a wobec tego im dłużej działa on na koks, tem więcej zostaje składników bardziej odpornych na działanie CO_2 , t. zn. mniej reakcyjnych.

Otóż, ażeby uniknąć wpływu dłuższego oddziaływania CO_2 na własność badanej próbki koksu, przy oznaczeniach reakcyjności przy różnych temperaturach brane były świeże próbki tego samego gatunku koksu, a jedną i tę samą próbkę badano tylko przy dwóch temperaturach w granicach 50°C .

Otrzymany gaz oprócz CO_2 i CO zawierał niewielkie ilości wodoru i azotu; procentowa zawartość tych ostatnich była zależną od gatunku koksu i od temperatury, przy której odbywało się doświadczenie.

Przy obliczeniach stopnia reakcyjności i sporządzeniu wykresów, chemiczny skład gazu został przeliczony tylko na procentową zawartość CO_2 i CO , nie uwzględniając reszty składników^{*)}.

Dla oznaczenia wpływu wielkości ziaren na reakcyjność przy innych jednakowych warunkach zbadaliśmy koks o ziarnach różnej wielkości; dla oznaczenia zaś wpływu szybkości przepływającego CO_2 zbadaliśmy koks w jednakowych warunkach, zmieniając tylko ilość dopływającego CO_2 w jednostkę czasu.

Na podstawie wyników badań zostały sporządzone wykresy w zależności od procentowej zawartości CO_2 i CO od temperatur.

Na wykresie (rys. 31) widzimy krzywe powyższej zależności dla koksu L. XIII o różnych wielkościach ziaren, a mianowicie:

Krzywa	Wielkość ziaren mm	Ilość CO_2 litr/min.
1	0 — 1	0,045
2	2 — 4	1,333
3	8 — 10	1,333
4	10 — 14	1,333
5	14 — 18	1,333
6	18 — 20	1,333
7	8 — 10	5,456

Jak widzimy z wykresu (rys. 31) ze zwiększeniem ziaren oraz ze zwiększeniem ilości przepływającego CO_2 reakcyjność maleje (krzywa 7).

Dla przedstawienia reakcyjności liczbowo istnieje kilka sposobów obliczenia, podanych przez różnych autorów. Przy naszych badaniach dla obliczenia liczbowej wartości reakcyjności koksu stosujemy sposób następujący:

Jak wiadomo, przy pewnych warunkach, pomiędzy ciałami reagującymi w układzie CO , CO_2 i C następuje równowaga



Stała równowaga równa się:

$$K = \frac{x^2 \cdot p}{(100 - x) \cdot 100} \quad \dots (18)$$

gdzie x — procentowa zawartość CO w gazach, znajdujących się w stanie równowagi, p — ciśnienie w atmosferach.

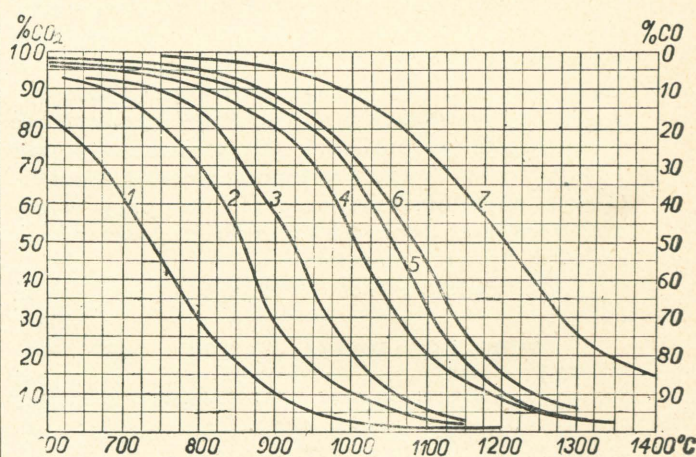
^{*)} Wobec nieznacznej ilości N_2 i H_2 w gazach, możemy przyjąć, że ciśnienie cząstkowe CO_2 i CO było przytem stałe i równe około 1 atm.

Zawartość procentowa CO w gazie w stanie równowagi określa się jako

$$x = \frac{50 (\sqrt{K(K+4p)} - K)}{p} \quad \dots (19)$$

Otóż, o ile przy badaniach koks znajdowałby się w takich warunkach i posiadałby takie własności, że równowaga mogłaby nastąpić, to w tym wypadku reakcyjność byłaby idealną, procentowa zawartość CO w gazie przy danym ciśnieniu p i przy danej temperaturze T (bezwzględna) odpowiadałaby x i reakcyjność wynosiłaby 100%.

Natomiast o ile koks wcale nie reagował na CO_2 i w gazach nie byłoby CO , to reakcyjność równałaby się 0.



Rys. 31.

Miarą lub stopniem reakcyjności kokсів będziemy nazywać stosunek wyrażony w procentach procentowej zawartości CO w gazach, reagujących do procentowej zawartości CO (x) w gazach, znajdujących się przy danej temperaturze w stanie równowagi; reakcyjność więc przy temperaturze T i danym ciśnieniu p będzie odpowiadać:

$$R = \frac{\text{CO} \cdot 100}{x} \quad \dots (20)$$

Reakcyjność R wyrazi się ostatecznie wzorem

$$R = \frac{100 \cdot \text{CO} \cdot p}{50 [\sqrt{K(K+4p)}] - K}$$

lub

$$R = \frac{\text{CO}}{2} (1 + \sqrt{1 + \frac{4p}{K}}) \quad \dots (21)$$

Stopień reakcyjności, pomijając własności fizyczne i termochemiczne koksu, zależy, jak widzimy (wzór 21) od temperatury i od ciśnienia

Ciśnienie wpływa przytem tak na wielkość x = ilość CO w równowadze, jak i na określoną analitycznie procentową zawartość CO w gazie przy badaniach koksu.

Dla obliczenia stałej K istnieje kilka równań, podanych przez różnych autorów, my dla swoich obliczeń wybraliśmy skrócony wzór, podany przez N. F. Juszkiewicza*).

$$\log \frac{K}{T} + \frac{37,520}{4,571 T} = G \dots (22)$$

gdzie G jest stała całkowania i średnio równa się 5,45.

Z równania (22) obliczamy K :

$$\log K = 5,46 + \log T - \frac{8208,26}{T} \dots (23)$$

W tablicy XVIII podane są wielkości dla różnych temperatur stałej K , obliczonej według równania (23).

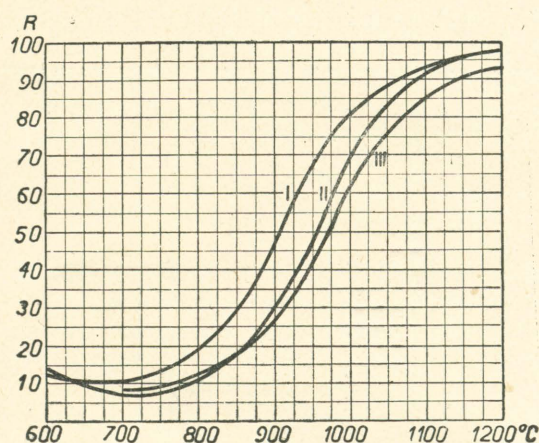
Podany sposób obliczenia reakcyjności, jak i każdy inny, ma swoje dodatnie i ujemne strony

T a b l i c a XVIII.

t	T	K	t	T	K	t	T	K
600	873	0,0996	850	1 123	15,89	1 100	1 373	416,2
650	923	0,3405	900	1 173	34,01	1 150	1 423	699,7
700	973	1,038	950	1 223	69,52	1 200	1 473	1 136,8
750	1 023	2,793	1 000	1 273	130,85	1 250	1 523	1 791,6
800	1 073	6,931	1 050	1 323	238,36	1 300	1 573	2 744,9

W naszej pracy nie będziemy wyszczególniać różnych sposobów obliczenia reakcyjności, ani omawiać ich dodatnich i ujemnych stron, ponieważ naszym głównym zadaniem jest porównanie reakcyjnych własności, badanych przez nas koksów, a w jakich wielkościach będzie wyrażona reakcyjność, w danym wypadku jest obojętne.

W tablicy XIX są podane reakcyjności badanych koksów przy różnych temperaturach, obliczone według wzoru (21) na podstawie procentowej zawartości CO w gazach, otrzymanych przy doświadczeniach.



Rys. 32.

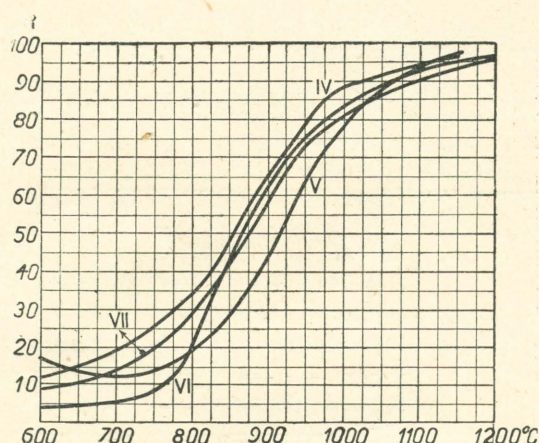
Jak widzimy z tablicy XIX, reakcyjność badanych koksów waha się dosyć znacznie, szczególnie przy temperaturach 850°C—1000°C, natomiast przy temperaturach tak wyższych, jak i niższych różnica pomiędzy reakcyjnością różnych gatunków koksu jest stosunkowo nieznaczna.

*) Żurnał Russkago Metalurgiczeskago Obszczestwa, 1925, str. 92.

Przedewszystkiem zwrócimy uwagę na to, jaki wpływ na reakcyjność wywiera czas prażenia oraz sposób przygotowania węgla kamiennego.

Dla porównania reakcyjnych własności koksów na podstawie danych, uwidocznionych w tablicy XIX zostały sporządzone wykresy (rys. 32, 33 i 34) zapomocą których łatwo wnioskować o reakcyjności, a głównie o różnicy reakcyjności różnych gatunków badanych koksów.

Reakcyjność koksów, należących do grupy A (LL. I, II i III) przedstawiona jest na



Rys. 33.

rys. 32. Najwięcej reakcyjnym jest koks L. I (czas prażenia normalny), natomiast koksy LL. II i III, które prażono o 2 godziny dłużej, są mniej reakcyjnymi, przyczem koks pochodzący od środka komory koksowej (L. II) jest bardziej reakcyjny niż koks, pochodzący od strony ścian komory koksowej (L. III).

Koksy należące do grupy B, uwidocznione są na rys. 33. Największą reakcyjność po-

siada koks L. IV, otrzumany z węgla kamiennego, zmieszanego z miałem kokсовым, chociaż inne własności tego koksu, jak np. porowatość, ciężar właściwy, są prawie identyczne z temi własnościami koksov LL. V, VI i VII. W danym wypadku na zwiększenie reakcyjności wpłynęły: wielka ilość rys (rys. 9), oraz duża zawartość części lotnych (1,57%). Koks L. V, otrzumany z węgla zmielonego drobniej, niż normalnie, jest mniej reakcyjny, niż koks L. VI, otrzumany w warunkach normalnych i L. VII, otrzumany przy dłuższym prażeniu, przytem koks L. VII jest mniej reakcyjny przy wyższych temperaturach i więcej reakcyjny przy temperaturach niższych, niż koks. L. VI (normalny).

Reakcyjność koksov, należących do grupy C przedstawia rys. 34; koksy tej grupy są otrzymane z węgla kamiennego różnie ubijanego. Niestety na podstawie naszych doświadczeń nie możemy sądzić jaki wpływ na reakcyjność ma stopień ubijanego węgla kamiennego, a to dlatego, że badane próbki koksov L. VIII i X były bardzo niedoprażone, koks. L. VIII zawierał 1,83% części lotnych, a koks L. X — 3,71%, koks L. IX zawierał 0,88% części lotnych.

Najmniej porowaty z tych koksov (L. X porow. 39,55%) otrzumany z węgla najbardziej ubijanego, był najwięcej reakcyjny, co spowodowała wielka zawartość części lotnych,

T a b l i c a XIX.
Stopień reakcyjności koksu.

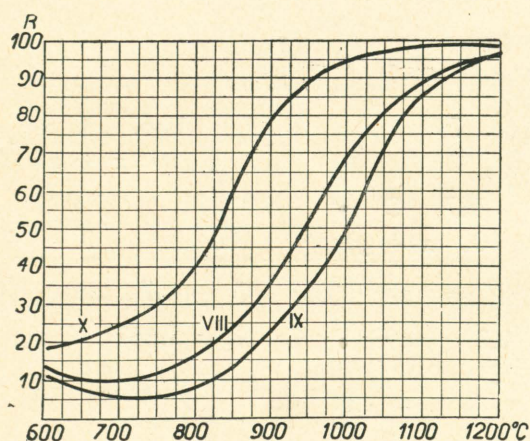
Temperatura	600°C	700°C	750°C	800°C	850°C	900°C	950°C	1000°C	1050°C	1100°C	1150°C	1120°C
L. L. porządkowe	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R	R
Koks Polski (górnosławski)												
I	13,23	10,98	13,12	20,03	29,91	46,54	67,30	80,03	88,12	93,40	96,29	97,27
II	14,83	7,84	7,80	11,65	18,33	30,85	48,91	69,01	84,43	92,18	96,09	97,37
III	—	8,00	9,85	13,13	18,43	26,74	42,34	62,76	74,28	86,57	90,09	94,07
IV	12,60	19,53	25,59	34,38	49,31	65,30	79,07	89,66	92,87	95,19	97,09	—
V	17,05	12,01	14,58	19,19	28,19	45,25	63,17	78,08	89,35	95,19	97,79	98,27
VI	4,08	4,80	8,57	20,56	45,56	63,76	76,11	84,12	89,95	93,58	96,09	97,07
VII	9,27	13,13	19,83	28,56	42,88	58,42	74,38	81,60	87,54	91,28	94,09	96,07
VIII	14,83	9,77	12,79	17,17	24,87	36,00	52,92	70,42	82,52	90,18	94,19	96,27
IX	12,23	6,40	5,75	7,54	13,93	23,44	35,35	50,87	71,28	86,17	93,39	96,97
X	18,54	24,02	29,42	40,01	61,53	79,70	89,77	95,51	97,99	98,19	98,29	98,37
XI	17,42	12,65	15,33	20,56	31,94	56,56	77,95	86,54	91,36	95,19	97,29	—
XII	19,15	22,23	27,20	36,00	51,53	71,78	85,26	92,51	94,98	96,89	98,19	98,47
XIII	22,61	12,81	12,79	17,70	31,08	44,73	65,21	81,61	90,36	95,39	97,59	98,27
XIV	10,52	10,01	11,31	14,14	20,05	29,81	46,17	65,31	80,05	88,51	92,89	96,17
XV	23,73	14,73	15,35	22,28	38,05	64,74	86,61	94,01	96,78	97,39	98,19	98,47
XVI	18,17	9,61	7,80	11,42	15,65	20,77	31,58	47,85	52,22	69,03	85,08	91,07
Koks Czechosłowacki												
XVII	14,46	7,72	6,19	7,68	9,64	14,39	20,38	30,72	52,22	73,14	81,58	87,27
XVIII	16,68	9,61	8,95	13,71	18,76	27,25	44,42	61,45	73,39	82,56	89,09	94,07
XIX	—	8,00	7,67	7,88	12,22	17,48	28,82	43,82	61,64	76,15	84,88	89,97

*) Patrz str. 204.

Chociaż, jak zaznaczyliśmy, na podstawie badań koksów, należących do grupy C nie możemy wnioskować o wpływie stopnia ubijania węgla na reakcyjność, to jednak w pewnej mierze możemy sądzić jak wpływają części lotne na reakcyjność, a mianowicie ze zwiększeniem procentowej zawartości części lotnych reakcyjność wzrasta.

Ze wszystkich badanych koksów najmniej reakcyjnym był koks czeskosłowacki L. XVII (rys. 35).

Na wykresie (rys. 35) przedstawiono graficznie reakcyjność przy temperaturze 950°C dla koksów L.L. I, II, III, V, XIV, XVII, zawierających mniej więcej jednakową ilość części lotnych (tabl. IV) i stopień porowatości których waha się w granicach 41 — 48%, dla tych koksów reakcyjność maleje ze zwiększeniem ciężaru właściwego substancji organicznej.



Rys. 34.

b) Spalność redukcyjna.

Przy spalaniu koksu tak samo jak i przy spalaniu innego paliwa, zawierającego węgiel, zachodzą dwie zasadnicze reakcje utlenienia:

1. $C + \frac{1}{2} O_2 = CO + 29\,400 \text{ cal.}$
2. $C + O_2 = CO_2 + 97\,600 \text{ cal.}$

Koks spalając się na CO według reakcji pierwszej potrzebuje tlenu (powietrza) dwa razy mniej, niż przy spalaniu na CO₂. Przy spalaniu koksu na CO wywiązuje się o 70% mniej ciepła niż przy spalaniu na CO₂.

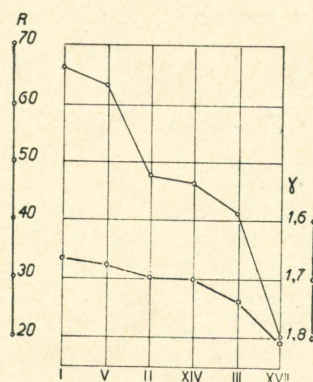
Z tego wynika, że przy spalaniu koksu w jednakowych warunkach a głównie przy doprowadzeniu jednakowej ilości powietrza w jednostce czasu, ilość spalonego koksu będzie zależeć od ilości wytworzonego CO₂ i CO. Im więcej przytem powstaje CO a mniej CO₂, tem więcej koksu spali się w jednostce czasu.

Ze zwiększeniem procentowej zawartości CO w spalinach zwiększają się straty ciepła wskutek niezupełnego spalania węgla, co pociąga za sobą zwiększenie rozchodu koksu; z drugiej zaś strony przy procesach metalurgicznych, których głównym zadaniem jest wytworzenie największej ilości ciepła (żeliwiaki), a

nie procesy chemiczne, (wielki piec, generator), przy wytworzeniu większej ilości CO koks może nie nadawać się do danego procesu, ponieważ temperatura spalania będzie za niska.

Zdolność koksu przy spalaniu w jednakowych warunkach z niedomiarem powietrza wytworzenia większej lub mniejszej ilości CO₂ wzgl. CO, będziemy nazywać spalnością redukcyjną, przyczem im więcej powstaje CO, t. zn. im więcej koksu spali się w jednostce czasu, tem koks będzie bardziej łatwo spalny.

Zaznaczam, że wprowadzenie przezemnie terminu spalność redukcyjna może wywołać pewne zastrzeżenia, mimo to jednak uważam, że ten termin jest najstosowniejszy, ponieważ w pewnej mierze odpowiada zjawisku, które odbywa się przy spalaniu koksu z niedomiarem powietrza.



Rys. 35.

Przyjmujemy, że w pierwszej chwili zetknięcia się tlenu z koksem powstaje CO₂, które może wytwarzać się bezpośrednio lub pośrednio; w wypadku ostatnim na powierzchni spalającego się koksu wytwarza się z początku CO, które stykając się z wolnym tlenem spala się na CO₂, powstałe CO₂ przepływając dalej przez warstwę podgrzanego koksu, redukuje się na CO w większym lub mniejszym stopniu.

Jak widzimy, proces spalania koksu z niedomiarem powietrza składa się z dwóch zasadniczych okresów: z okresu utleniania węgla lub spalania oraz z następnego okresu redukcji; te dwa połączone ze sobą zjawiska nazwalimy spalnością redukcyjną.

Zjawiska spalania redukcyjnego są nieco odmienne od spalania koksu w warunkach gdy powstaje tylko CO₂. Powyższe jest możliwe tylko w tym wypadku o ile w spalinach będzie znajdować się pewna ilość wolnego tlenu.

Zdolność koksu wytwarzania przy spalaniu w jednakowych warunkach z nadmiarem powietrza, większej lub mniejszej ilości CO₂ nazwiemy spalnością.

Dla porównania spalności redukcyjnej zbadanych koksów, oraz dla oznaczenia liczbowego spalności redukcyjnej obraliśmy sposób następujący:

Stopniem lub miarą spalności redukcyjnej będziemy nazywać wyrażony w procentach stosunek części koksu spalonego na CO do ogólnej ilości spalonego koksu.

O ile oznaczymy części koksu spalonego na CO przez G , a ogólną ilość spalonego koksu przez G_1 , to spalność redukcyjna będzie wyrażona następującym wzorem:

$$S_r = 100 \cdot \frac{G}{G_1} \% \quad (24)$$

Ilość spalonego koksu (G i G_1) można obliczyć kilkoma sposobami; my przeprowadzimy obliczenia ze składu chemicznego spalin i procentowej zawartości C w koksie.

Oznaczamy przez:

x — procentowa objętość CO w spalinach,

y — " " CO₂ " "

V — ilość m³ spalin, otrzymanych przy spalaniu 1 kg koksu, (0°C 760 mm Hg),

C — procentowa zawartość węgla w koksie.

Wobec tego, że w jednej objętości CO i CO₂ zawiera się jednakowa ilość C (12 gr w 1 drob. obj.), to jasnym jest, że stosunek części koksu G , spalonego na CO, do całkowitej ilości koksu G_1 , spalonego na CO+CO₂, będzie się równał

$$\frac{G}{G_1} = \frac{x}{x+y} \quad (25)$$

a wzór dla obliczenia spalności redukcyjnej będzie miał wygląd następujący:

$$S_r = 100 \cdot \frac{G}{G_1} = 100 \cdot \frac{x}{x+y} \quad (26)$$

Ponieważ w praktyce łatwiej jest oznaczać tylko CO₂, a nie CO₂ i CO, to wzór spalności redukcyjnej (25) przekształcamy, wyeliminowawszy z niego CO = x .

Uczynić to możemy, znając procentową zawartość C , H i S w koksie.

Przy spalaniu 1 kg koksu zawierającego $C\%$ węgla, otrzymujemy spalin:

$$V = \frac{1,867 \cdot C}{x+y} \quad (27)$$

Dla spalania 1 kg koksu trzeba zużyć tlenu:

$$\text{Dla spalania } C \text{ na CO} \quad \frac{1,867 \cdot C \cdot x}{2 \cdot 100 (x+y)} m^3$$

$$\text{" " } C \text{ " CO}_2 \quad \frac{1,867 \cdot C \cdot y}{100 (x+y)} m^3$$

*) Przy spalaniu 1 kg koksu wytwarza się:

$$CO + CO_2 = \frac{22,4}{12} = 1,867 \text{ (0°C i 760 mm Hg).}$$

$$\text{Dla spalania } H_2 \text{ na } H_2O \quad \frac{22,4 \cdot H}{4 \cdot 100} = \frac{5,6 \cdot H}{100} m^3$$

$$\text{" " } S \text{ " SO}_2 \quad \frac{22,4 \cdot S}{32 \cdot 100} = \frac{0,7 \cdot S}{100} m^3$$

$$\text{Razem } O_2 = \frac{1,867 \cdot C \cdot x}{2 \cdot 100 (x+y)} + \frac{1,867 \cdot C \cdot y}{100 (x+y)} + \frac{5,6 \cdot H}{100} + \frac{0,7 \cdot S}{100}$$

W powietrzu zawierającym tę ilość tlenu będzie azotu:

$$O_2 \cdot \frac{79}{21}$$

Ogólna ilość spalin V suchych wyniesie:

$$CO_2 + CO \quad \frac{1,867 \cdot C}{100}$$

$$SO_2 \quad \frac{0,7 \cdot S}{100}$$

$$N_2 \quad \frac{79}{21} \cdot O_2 = \frac{79}{21} \left(\frac{1,867 \cdot C \cdot x}{200 (x+y)} + \frac{1,867 \cdot C \cdot y}{100 (x+y)} + \frac{5,9 \cdot H}{100} + \frac{0,7 \cdot S}{100} \right)$$

$$V = 0,01 (1,867 \cdot C + 0,7 \cdot S) + \frac{0,79}{21} \left(\frac{0,9335 \cdot C \cdot x + 1,867 \cdot C \cdot y}{x+y} + 5,6 \cdot H + 0,7 \cdot S \right) \quad (28)$$

Z równania 27 i 28 znajdujemy x :

$$x = \frac{1,867 \cdot C - y(0,889 \cdot C + 0,21 \cdot H + 0,33 \cdot S)}{0,05378 \cdot C + 0,21 \cdot H + 0,033 \cdot S} \quad (29)$$

Dla koksów górnośląskich procentową zawartość wodoru, siarki i węgla możemy przyjąć średnio: $H = 0,40\%$, $S = 0,70\%$, $C = 85\%$, wtedy x będzie się równało.

$$x = \frac{158,693 - y(7,556 + 0,084 + 0,023)}{4,5713 + 0,084 + 0,023} = 33,93 - 1,66 \cdot y \quad (30)$$

Podstawiając x równania 30 w równanie 26, otrzymujemy ostateczny wzór dla określania spalności redukcyjnej koksów górnośląskich w postaci następującej:

$$S_r = \frac{3393 - 166 \cdot y}{33,93 - 0,66 \cdot y} \quad (31)$$

W celu ułatwienia obliczeń spalności redukcyjnej według wzoru (31), sporządziliśmy nomogram (rys. 36), za pomocą którego znając procentową zawartość CO₂ (y) w spalinach, można odczytać: liczbową wartość spalności redukcyjnej (S_r), procentową zawartość CO w spalinach, oraz odpowiednią do tego ilość powietrza potrzebnego do spalania 1 kg koksu

w zależności od procentowej zawartości węgla w koksie.

Zapomocą wzoru dla obliczenia spalności redukcyjnej oraz nomogramu (rys. 36) można łatwo obliczyć ilość spalonego koksu w zależności od ilości doprowadzonego powietrza oraz ilość koksu spalonego na CO, jako też i straty ciepłne, powstałe wskutek niekompletnego spalania na CO.

Zilustrujemy to na przykładzie:

Przy naszych doświadczeniach przepływało 0,61 ltr. powietrza na sekundę. Obliczyć chcemy ile koksu L. XVI spali się na minutę przy warstwie koksu 95 mm. Z tablicy XX znajdujemy, że przy tej wysokości warstwy koksu w spalinach było 9,3% CO₂. Z nomogramu (rys. 36), względnie z obliczenia według wzoru (31) znajdujemy, że spalność redukcyjna wyniesie:

$$S_r = \frac{3393 - 166 \cdot 9,3}{33,93 - 0,66 \cdot 9,3} = 66,5\%$$

Z nomogramu (rys. 36) znajdujemy, że dla spalania 1 kg koksu L. XVI, który zawiera 87,92% C (tabl. III), przy zawartości 9,3% CO₂ w spalinach potrzeba zużyć 5,2 ltr. powietrza.

Ilość koksu spalonego na minutę będzie się równać:

$$G_1 = \frac{0,61 \cdot 60}{5,2} = 7,04 \text{ gr}$$

Na CO spali się koks:

$$S_r = \frac{G}{G_1} \cdot 100;$$

czyli

$$G = \frac{66,5 \cdot 7,04}{100} = 4,68 \text{ gr}$$

Wskutek spalania części koksu na CO, straty ciepłne wyniosą:

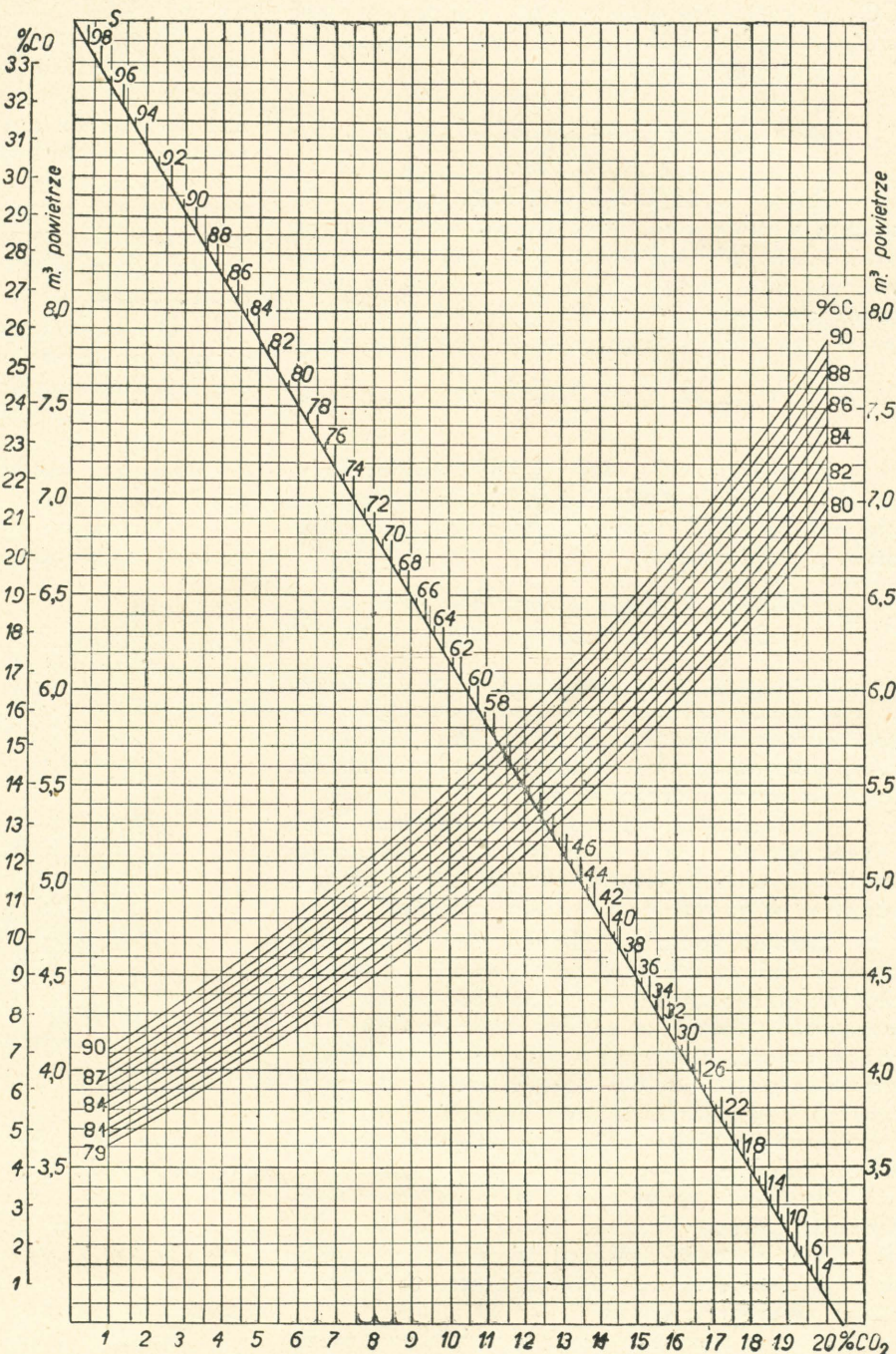
$$\frac{66,5 \cdot 70}{100} = 46,55\%$$

Absolutna ilość straconego ciepła wyniesie: $4,68 \cdot 0,8792 (8133 - 2450) = \text{ok. } 23383 \text{ cal.}$ co stanowi

$$\frac{23383 \cdot 100}{7,04 \cdot 7272^*)} = 45,67\%$$

Jak widzimy, różnica pomiędzy pierwszym a drugim obliczeniem procentowych strat ciepłnych jest nieznaczna (46,55% i 45,67%).

Wyżej podane obliczenia oraz odpowie-



Rys. 36.

dni nomogram są miarodajne dla wypadku, gdy znajdujący się w spalinach CO₂ i CO, powstałe tylko ze spalania koksu.

Zwykle przy spalaniu koksu w piecach przemysłowych, np. w wielkich piecach lub w

*) Wartość opałowa koksu. Tabl. V.

żeliwiakach, pewna ilość CO_2 powstaje z rozkładu topnika (kamienia wapiennego). W tym wypadku przy oznaczeniu spalności redukcyjnej koksu zapomocą wzoru (31) lub nomogramu należy wprowadzić pewną poprawkę. Mianowicie, oznaczając przez g procentową ilość kamienia wapiennego w stosunku do zużytego koksu, a przez p procentową zawartość CO_2 w kamieniu wapiennym, obliczamy ilość CO_2 (A) w m^3 , którą otrzymamy z topnika na 1 kg spalonego koksu.

$$A = \frac{22,4}{44} \cdot \frac{g \cdot p}{10000} = 0,000051 \cdot g \cdot p \dots (32)$$

Znając ilość CO_2 , wytworzonego z kamienia wapiennego, ilość gazów otrzymanych przy spalaniu 1 kg koksu oraz procentową zawartość CO_2 w spalinach (y_1) — CO_2 , wytworzone ze spalania koksu i kamienia wapiennego — możemy wyprowadzić następujący wzór:

$$y_1 = \frac{V \cdot y + 100 \cdot A}{V + A} \dots (33)$$

Z równań (27), (30) i (33) znajdujemy, czemu będzie się równać y , o ile w gazach nie byłoby CO_2 , powstałego z rozkładu kamienia wapiennego:

$$y = \frac{y_1 (33,93 \cdot A + 1,867 \cdot C) - 3393 \cdot A}{1,867 \cdot C + A (0,66 \cdot y_1 - 60)} \dots (34)$$

podstawiając y z równania (34) w równanie (31) możemy znaleźć spalność redukcyjną koksu w tym wypadku, gdy spaliny zawierają CO_2 , pochodzące nie tylko ze spalania koksu, lecz i z innych części wsadu.

Spalność redukcyjna koksu tak samo, jak i reakcyjność, zależy nie tylko od własności chemicznych i fizycznych koksu, lecz i od warunków, w jakich odbywa się spalanie.

Stopień spalności redukcyjnej w wielkiej mierze zależy od wielkości kawałków koksu, ze zmniejszeniem których spalność redukcyjna wzrasta. Koksy o małej wytrzymałości na rozkruszość, które nie wytrzymują załadowania, transportu i t. d., dostają się do pieca w małych kawałkach, a tem samem i spalność redukcyjna takiego koksu będzie większa, niż koksu bardziej wytrzymałego na rozkruszość.

Spalność redukcyjna wzrasta ze zwiększeniem warstwy koksu, przez który przechodzą gazy ze zwiększeniem temperatury ogrzanego koksu oraz ze zmniejszeniem szybkości przepływających gazów.

Oprócz tego obecność katalizatorów może w tym lub innym stopniu wpływać na spalność redukcyjną.

Oznaczenia spalności redukcyjnej koksu zostały przeprowadzone dla kokсів o ziarnach 8—10 mm.

Do rury szamotowej o średnicy 40 mm (rys. 30) wsypywało się taką ilość odważonego koksu, ażeby warstwa jego była równa 200 mm. Rurę wkładało się do pieca elek-

trycznego (rys. 4) tak, ażeby badany koks znajdował się w środku pieca na średniej wysokości.

Po ogrzaniu koksu do temperatury 800°C wyłączało się prąd i zapomocą wentylatora wdmuchiwało się powietrze w ilości 0,6 l. na sekundę, przyczem ciśnienie w rurze koksu tak regulowało się, ażeby wynosiło 760,2 mm sł. Hg

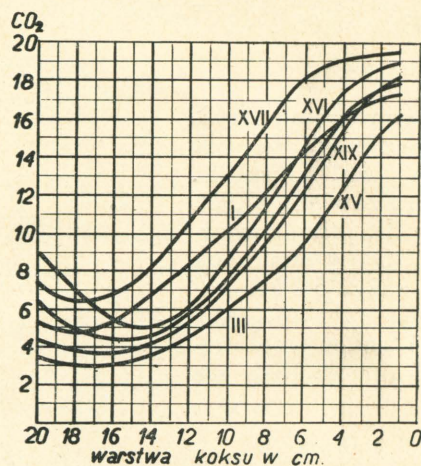
Temperaturę spalającego się koksu mierzono zapomocą termoelementu, którego gorący lut był umieszczony na wysokości 10 mm nad poziomem szamoty, na której znajdowała się warstwa badanego koksu

Procentowe zawartości CO_2 i CO oznaczano w miarę możliwości jak najczęściej, mniej więcej co 2—3 minuty; oprócz tego mierzono wysokość warstwy koksu, pozostałego po spalaniu, także co 2—3 minuty.

Dla uniknięcia powstawania gniazd niewypełnionych koksem, które mogą wytwarzać się wskutek spalania koksu, warstwę koksu od czasu do czasu przebijano prętem.

Przy każdym doświadczeniu pomiary przeprowadzano tak długo, aż pozostawała warstwa niespalonego koksu równa 5—10 mm.

Otrzymane wyniki z pomiarów badanych kokсів są podane w tablicy XX.



Rys. 37.

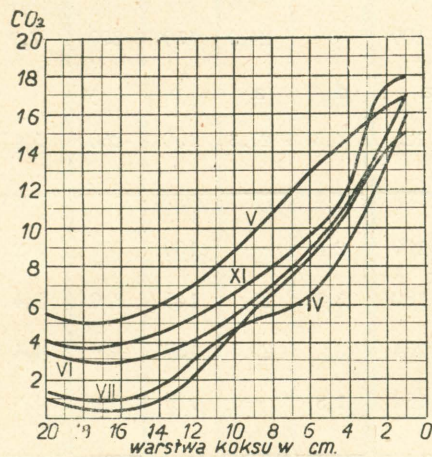
Rys. 37, 38 i 39 uwidoczniają procentową zawartość CO_2 w spalinach, w zależności od wysokości warstwy koksu. Na podstawie danych tablicy XX i zapomocą wykresów (rys. 37, 38 i 39) obliczone zostały wartości dla spalności redukcyjnej przy różnych warstwach koksu, które są podane w tablicy XXI.

Spalność redukcyjna badanych kokсів waha się w dosyć znacznych granicach. Jednemi z najłatwiej spalnych kokсів były koksy L.L. XII i X. Najbardziej trudnospalnymi kokсами są koksy górnośląskie L.L. I, IX i XVI. Ze wszystkich badanych kokсів, koks czechosłowacki odlewniczy L. XVII jest najwięcej trudnospalnym.

Spalność redukcyjna kokсів tak samo jak i reakcyjność, głównie zależy od ciężaru

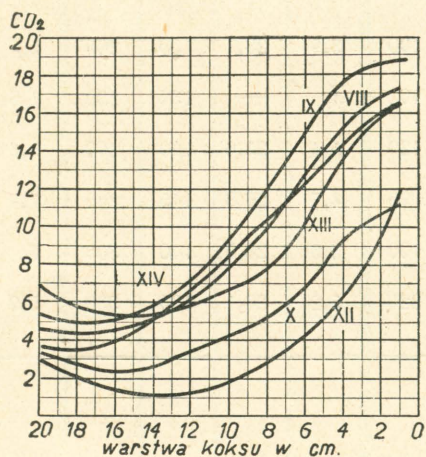
właściwego substancji organicznej (rys. 40) i od stopnia rozwinięcia powierzchni kawałków koksu. Oprócz tych własności na spalność wywiera pewien wpływ większa zawartość części lotnych oraz obecność tych lub innych ciał katalitycznych, które mogą znajdować się w koksie jako składowa część popiołu.

Prof. Dr. Inż. F. Pisek*) twierdzi, że przy spalaniu koksu w żeliwiakach żylżając koks do 5%, procentowa zawartość CO_2 wzrasta t. zn., że spalność redukcyjna maleje.



Rys. 38.

Chociaż spalność redukcyjna, jak zaznaczyliśmy, zależy od tych samych własności koksu co i reakcyjność, a tem samem powinna, być zależną od reakcyjności, mimo to zależność ta niezawsze miała miejsce.

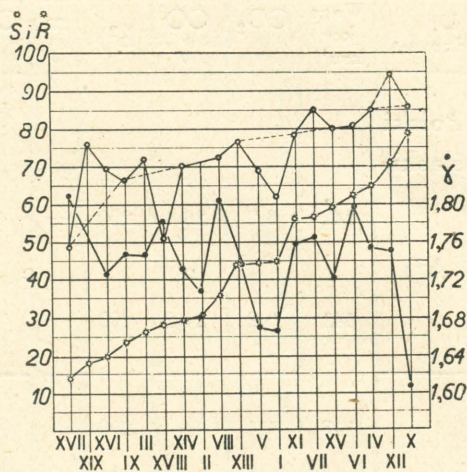


Rys. 39.

Rys. 40 przedstawia graficznie reakcyjność koksu przy temperaturze 900°C i spalność reakcyjną przy spalaniu koksu w 100 mm warstwie.

Jak widzimy z wykresu, naogół, ze zmniejszeniem reakcyjności spalność redukcyjna maleje; wyjątkami są koksy: L. L. XIX, XVI, III,

XVIII, V, I, VII i XII. Ta wielka ilość wyjątków wskazuje na to, że na podgrzany koks całkiem odmiennie reaguje czysty CO_2 aniżeli CO_2 o małej koncentracji t. j. rozcieńczony azotem powietrza.



Rys. 40.

Koks L. XIX, którego reakcyjność jest jedna z najmniejszych, przy spalaniu zapomocą powietrza, był dosyć łatwospalnym. Natomiast koksy L. L. XVIII i I, których reakcyjność była średnią, posiadały spalność redukcyjną jedną z najmniejszych.

3. Temperatura spalania.

Przy oznaczaniu temperatury spalania metodami laboratoryjnymi, otrzymanie danych zbliżonych do wyników otrzymywanych w piecach przemysłowych jest rzeczą jeżeli nie niemożliwą, to w każdym razie dosyć trudną. Objaśnia się to tem, że na temperaturę spalania wpływa wiele czynników, które są inne przy procesie spalania w piecu przemysłowym, a inne w piecu laboratoryjnym.

Zgóry można przewidzieć, że temperatury spalania otrzymane sposobem laboratoryjnym będą się mniej lub więcej różnić od temperatury spalania, wytworzonej przy spalaniu koksu w piecu przemysłowym. Jednak mimo to przeprowadzenie doświadczeń laboratoryjnych jest nie tylko pouczające lecz może dać pewne praktyczne korzyści, chociażby dlatego, że mając kilka rodzajów kokсів możemy zbadać czy koksy przy spalaniu w jednakowych warunkach zachowują się jednakowo, czy też ich temperatura spalania będzie różną. Pewna proporcjonalność temperatur spalania w piecu laboratoryjnym do temperatur spalania w piecach przemysłowych jest bowiem niewątpliwą.

Sposób oznaczenia temperatury spalania.

Dla oznaczenia temperatury spalania użyliśmy koks o ziarnach, które przeszły przez sito o oczkach 5 mm i pozostały na sicie o oczkach 4 mm.

*) „O próbach topienia w żeliwiakach koksem z kosowni Franticek w Morawskiej Ostrawie”. „Przegląd Techniczny” 1931, Nr. 33 — 34.

T a b l i
Wyniki pomiarów

L. L. pomiarów		1.					2.				3.				4.	
L. L. porządkowe	Waga ko- ksu ¹⁾	CO ₂ % %	CO % %	h ²⁾	m ³⁾	CO ₂ % %	CO % %	h	m	CO ₂ % %	CO % %	h	m	CO ₂ % %	CO % %	
Koks Polski (górnosławski)																
I	A*)	142	6,2	26,1	200	—	4,8	26,7	180	100	6	24,6	150	290	7,9	21,3
II		n i e					b a		d a n y							
III		141	6,2	24,2	200	—	4,6	27,1	175	125	4,5	27,3	150	250	5,4	25,7
IV	B*)	143	1,4	—	200	—	0,8	—	165	160	2,4	—	130	300	5,2	26
V		146	5,6	25,4	200	—	5	26,3	170	180	5,8	25	145	310	8,4	20,6
VI		147	3,5	29	200	—	3	29,4	170	154	3	29,5	150	—	4,4	27,3
VII		143	1	31	200	—	0,3	—	160	180	1,8	—	125	360	4,6	27,1
VIII	C*)	142	4,6	27,1	200	—	4,4	28	180	100	4,6	27,2	160	195	6,2	24,1
IX		145	5,4	25,7	200	—	4,9	26,5	175	130	5,1	26,4	155	235	6,4	24
X		145	3,3	29,3	200	—	2,5	—	170	120	2,6	—	140	240	4,7	27
XI		142	4	28	200	—	3,6	28	180	100	3,9	28,1	160	205	5,5	25,6
XII		136	3	29,7	200	—	1,5	—	160	100	1	—	130	230	1,8	—
XIII		164	7	23	200	—	5,7	25,2	180	120	5,4	25,6	160	200	5,6	25,5
XIV		137	3,8	28	200	—	3,5	28,9	180	95	4,7	26,8	145	260	7,4	22,3
XV		145	3,4	29,2	200	—	3	29,5	180	100	3,6	28,7	140	305	6	24,5
XVI		132	9	19,5	200	—	5,4	25,6	160	220	5,2	26,1	135	330	5,9	24,6
Koks Czechosło- wacki																
XVII		140	7,4	22,3	200	—	6,4	24	180	105	6,8	23,3	160	210	9,9	18
XVIII		144	4,5	27,4	200	—	5	26,4	170	100	7,3	22,5	140	190	12,5	13,3
XIX		—	4,3	27,6	200	—	3,6	28,6	165	180	4,2	24,3	140	310	6,2	24,2

*) Patrz str. 204.

¹⁾ Waga w gramach koksu zużytego do doświadczeń.

²⁾ Wysokość warstwy koksu w mm.

³⁾ Czas spalania w sekundach.

c a XX.

spalności redukcyjnej.

4.		5.				6.				7.				8.			
h	m	CO ₂ %	CO %	h	m	CO ₂ %	CO %	h	m	CO ₂ %	CO %	h	m	CO ₂ %	CO %	h	m
125	425	10,7	17,8	95	610	14,2	10,7	60	850	16,7	6,5	30	1 070	17,2	4,4	10	1 225
n i e b a d a n y																	
125	380	9	19,6	90	580	12,4	12,7	65	750	16,6	6,7	35	975	18	3,9	5	1 215
90	520	6,8	23,3	55	690	11	16,1	30	870	13,8	11,2	20	930	16	7,7	10	990
110	550	12	14,3	70	780	14,2	—	45	915	16	7,6	25	1 080	17	5,9	10	—
115	—	7	23	80	675	11	16	40	940	16	7,5	15	1 100	18	2,1	5	1 290
100	480	8	21,3	65	650	12,8	12,1	30	880	15	9,3	10	1 040	14	7,5	5	1 050
120	400	9,9	17,9	80	620	15,3	8,7	40	870	17	5,9	20	920	17,4	5,1	10	995
130	365	12	14,4	80	675	16,6	6,7	50	910	18,2	3,7	35	—	18,7	1,5	5	1 140
90	475	7	22,9	55	655	8,8	20,7	35	770	10,6	16,7	20	840	11,6	10,2	5	960
120	425	9,2	19,3	65	620	13,6	11,6	35	820	17,2	5,4	25	895	18	—	10	1 020
100	320	5,4	25,6	50	540	9	19,5	20	660	12	—	10	880	14	8	5	940
130	380	6,7	23,5	100	560	10	17,8	60	780	15	9,2	30	980	16,7	6,3	10	1 140
110	440	13,1	12,5	50	790	15,2	9	30	920	16,5	6,8	15	1 025	16,6	5,4	5	—
100	520	10	17,8	55	790	13,7	15,2	30	955	15,2	8,8	20	1 025	15,9	7,4	10	—
120	385	9,3	14,7	95	530	16	7,7	50	840	18,6	3,1	25	1 030	19	1,8	5	1 180
125	460	15,8	8	80	760	18,2	3,8	60	915	19,2	2,1	25	1 205	19,5	0,6	5	1 365
100	400	15	9,3	70	660	16,4	6,8	40	770	18,4	3,3	20	1 030	18,6	2,3	5	1 070
110	470	12,2	13,8	60	770	15,5	8,2	40	905	17,6	4,8	20	1 055	18,2	3,7	10	1 135

Tablica XXI.
Spalność redukcyjna.

h*)	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200
L. L. porządkowe	S _r *)	S _r	S _r	S _r	S _r	S _r	S _r	S _r	S _r	S _r	S _r	S _r	S _r	S _r	S _r	S _r	S _r	S _r	S _r	S _r
Koks Polski (górnosławski)																				
I	24	25,5	27	31,5	36,5	41	47	53	58	62,5	66,5	71	74	78	80	82	84	84,5	84	83
II	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
III	19	21,5	25	31,5	40	48	55,5	62	67,5	72,5	77	81	84	85,5	86	86	85,5	84,5	83	79
IV	31,5	44	58	67	73,5	78,5	81	82	83	85,5	87,5	90	92,5	94	96,5	97	97	97	97,5	96
V	25	30	34	39	43	48,5	54,5	61	65	68,5	72	75	78	80	82	83	83,5	83,5	83	81,5
VI	25	37,5	49	58	63	67,5	72	76	79	82	85	87	88	89	90,5	90,5	90,5	90,5	90	89
VII	38	41	50	59	64,5	69,5	73,5	77,5	82	85,5	89,5	93	95	97	98,5	99	99	98,5	98	97
VIII	24	26	30	36	43	50	57,5	63,5	68	72	76	79	81,5	83,5	84,5	85,5	86	86	86	85,5
IX	14,5	14	15	20	28	38	47	54	61	66	71	75	78	80,5	83	84	84,5	84	83,5	82
X	57	61	63	66,5	73	77,5	81	83	85	87	88,5	89,5	90,5	92	93	93	92	91,5	90,5	90
XI	18,5	21,5	34	54	61	64	68,5	72	75	77,5	80	82	84	86	87,5	88	88,5	89	88,5	87,5
XII	54	67	74	79	83	86	89	91	93	94	96	96,5	97	96,5	96	94,5	94	93,5	92	91
XIII	28	33	39	46	54	63	68,5	72,5	75,5	77	79	80	81	82	82	82	82	81	80	76
XIV	28	31	36,5	43	48	53,5	57,5	62,5	66,5	70,5	74,5	77,5	81	83,5	86	87,5	88,5	89	89	88,5
XV	30	36,5	44	47,5	61	65,5	70	74	77	80	83	85,5	87,5	88	89,5	90,5	90,5	90,5	90	89
XVI	12	13	17	24	31,5	41	49,5	57	63,5	70	75	80	82	84	84	82,5	80	76	72	68
Koks Cze- chosławski																				
XVII	9	10	11	12	13,5	17,5	25	33	41	48	54,5	61	66,5	71	74,5	77	78,5	78,5	77	74,5
XVIII	17	16	23	30	35	37,5	39	42	45	50	56,5	62	68,5	75	79	82	84	84,5	85,5	86
XIX	18	22	27	35	44	53	60,5	65,5	71	76	89,5	83	85,5	87	88	89	89	88	87,5	87

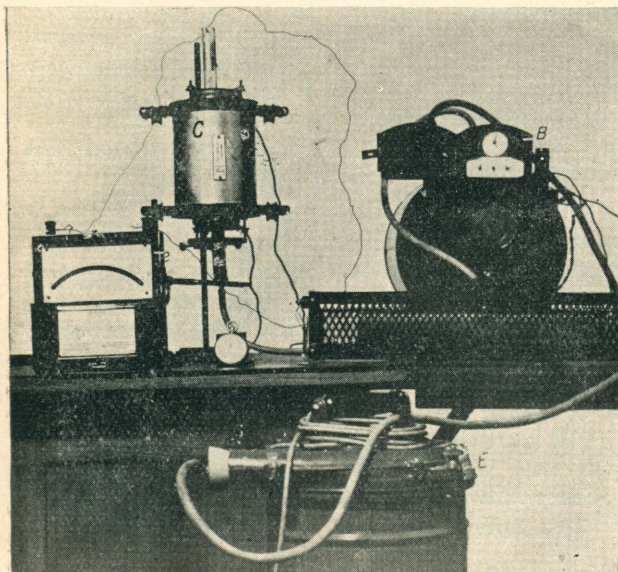
*) h — wysokość warstwy w mm, S_r — spalność redukcyjna.

**) Patrz str. 204.

Piec elektryczny i niezbędne przyrządy miernicze przedstawia rys. 41.

Spalanie koksu przeprowadza się w rurce kwarcowej A o średnicy wewnętrznej 25 mm i długości 350 mm, której dolny koniec zatyka się korkiem z otworem, przez który przechodzi szklana rurka o średnicy 8 mm. Do rurki wysypuje się warstwę wysokości 120 mm ziaren szamoty wielkości 4—5 mm, a następnie warstwę koksu wysokości 100 mm, którą pozatem przykrywa się warstwą ziaren szamotowych wysokości 50 mm.

Przed wsypywaniem koksu do rurki wkłada się termoelement tak, ażeby jego koniec (gorący lut) znajdował się o 20 mm wyżej od powierzchni dolnej warstwy szamoty, i w ten sposób pod końcem termoelementu znajdowała się 20 mm wysoka warstwa badanego koksu, którego temperatura spalania określa się w czasie doświadczeń.



Rys. 41.

Rurkę A, po napełnieniu jej szamotą i koksem, wkłada się do piecyka C; zapomocą węża gumowego łączy się dolną część rurki z gazomierzem B, który połączono przedtem z wentylatorem E.

Po zmontowaniu przyrządów, włącza się prąd do pieca i uruchamia się wentylator; dopływ powietrza reguluje się tak, ażeby na minutę przepływało 3 litry.

W chwili gdy koks zostanie ogrzany do temperatury nieco niższej od temperatury zapłonu, należy zacząć pomiary, notując temperaturę co 15 sekund. Po ogrzaniu koksu do temperatury zapalności wyłącza się prąd.

W czasie spalania koksu należy co kilka sekund zlekka uderzać w rurkę A, a to w tym celu, aby wskutek spalania koksu nie powstały gniazda niezapełnione koksem.

Na podstawie otrzymanych danych sporządzono wykresy, z których łatwo odczytać

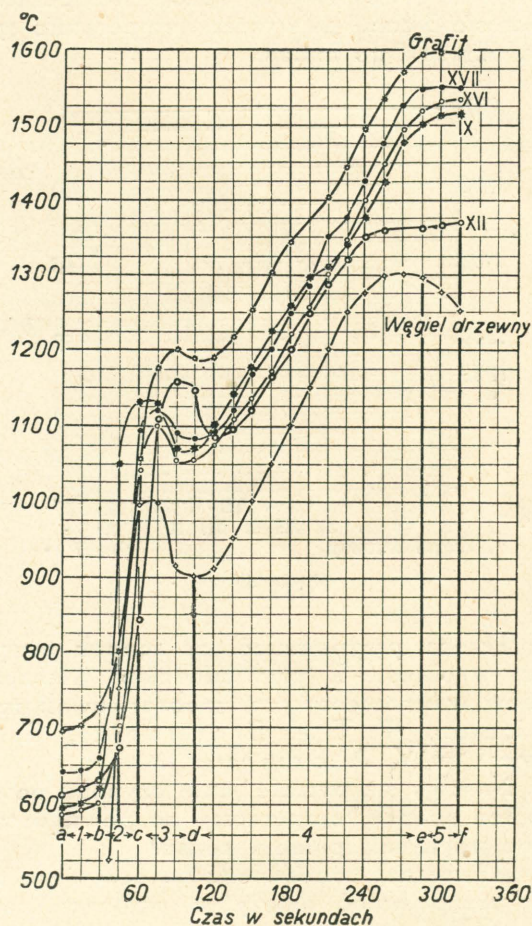
temperaturę spalania w każdej sekundzie w ciągu całego okresu spalania.

Wykres (rys. 42) uwidacznia temperatury otrzymane przy spalaniu kokсів górnośląskich L. L. IX, XII, XVI, koksu czeskosłowackiego L. XVII oraz grafitu i węgla drzewnego.

Jak widać z wykresów charakter przebiegu temperatur badanych kokсів w ciągu każdego czasu doświadczenia jest mniej więcej jednakowy.

Proces spalania koksu przy każdorazowym doświadczeniu można podzielić na 5 okresów:

1. okres ogrzania koksu do temperatury zapalności, co odpowiada, mniej więcej, od-



Rys. 42.

cinkowi a — b (rys. 42); w tym okresie temperatura koksu bardzo powoli i równomiernie podnosi się;

2. okres spalania koksu, w którym temperatura szybko podnosi się i osiąga pierwsze maksimum; odcinek mniej więcej b — c;

3. okres spalania, w którym temperatura spada; odcinek, mniej więcej c — d;

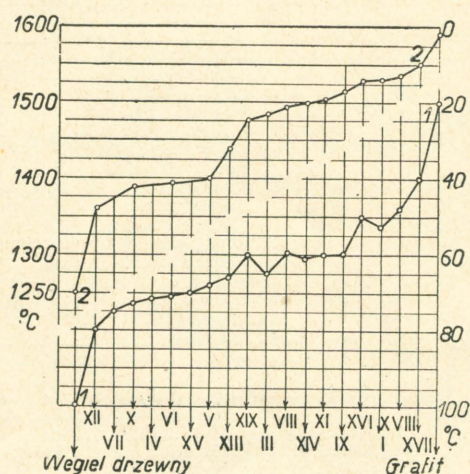
4. okres spalania, w którym temperatura zaczyna znów stosunkowo powoli podnosić się, odcinek, mniej więcej, d — e;

5. okres spalania, w którym temperatura osiąga drugie maksimum i pozostaje prawie bez zmiany, odcinek, mniej więcej e — f.

Przy spalaniu koksu zaobserwowaliśmy charakterystyczne zjawisko. Mianowicie, po osiągnięciu pewnej wysokości w okresie 2-gim temperatura zaczyna opadać, aby później podnosić się znowu i już równomiernie, do góry. Spadek ten występuje jaskrawo na krzywych przebiegu temperatur (rys. 42), lecz nie jest jednakowy dla różnych rodzajów paliwa. Największy spadek jest dla węgla drzewnego (100°C) i najmniejszy dla grafitu (20°C).

Wartości spadku temperatur dla badanych kokсів przedstawiono graficznie na rys. 43 — (linja 1), na którym także są naniesione najwyższe temperatury spalania — (linja 2), otrzymane przy badaniach koksu.

Z wykresu widać, że dla różnych rodzajów kokсів ze zwiększeniem spadku temperatury w okresie 3-cim, najwyższa temperatura spalania okresu 5-go maleje.



Rys. 43.

Trzeba przypomnieć, że spadek temperatury w okresie 3, przy badaniach własności kokсів wielkopieczowych, zaobserwowali między innymi W. T. K. Braunholtz, G. M. Nave i H. V. A. Briscoe*).

Nasuwa się pytanie jakie czynniki powodują ten spadek temperatury po pewnym czasie od początku spalania koksu?

Ażeby dać odpowiedź na powyższe pytanie przypomnieć należy w ogólnych zarysach, jakie zjawiska występują przy spalaniu i od czego zależy temperatura spalania.

W pierwszych sekundach po zapaleniu koksu reakcja pomiędzy cząsteczkami koksu a tlenem powietrza odbywa się stosunkowo niebardzo szybko; temperatura ciał reagujących początkowo jest niezbyt wysoka ($800 - 900^{\circ}\text{C}$), wskutek czego spalanie odbywa się głównie w kierunku wytworzenia CO_2 . Lecz w miarę podwyższenia temperatury ciał reagujących, reakcja odbywa się coraz szybciej, co pociąga za sobą zwiększenie ciepła wytworzonego w jednostce czasu, a to zwiększenie — powoduje podwyżkę temperatury.

Z drugiej strony wraz z podwyższaniem temperatury zwiększa się ilość CO , wskutek czego ilość ciepła wytworzonego przy jednakowym dopływie powietrza maleje, a ilość spalin w jednostkę czasu wzrasta, co powinno obniżyć temperaturę spalania, ponieważ ta ostatnia zależy od ilości spalin i od ilości wytworzonego ciepła.

Wracając do naszych doświadczeń rozpatrzmy jak odbywają się procesy spalania w poszczególnych okresach.

W okresie 2 (b — c, rys. 42) temperatura szybko idzie do góry; reakcja odbywa się coraz szybciej, wydziela się więc wielka ilość ciepła przez spalanie węgla na CO_2 ; wytworzona ilość ciepła zużywa się na ogrzanie koksu i spalin, lecz jednocześnie z podwyższeniem temperatury zwiększa się w spalinach ilość CO za rachunek zmniejszenia CO_2 (średnio przy temperaturze $800 - 900^{\circ}\text{C}$ było 17% CO_2 , a przy temperaturze 1000°C — 3%).

Otóż w pewnym momencie ilość wytworzonego ciepła będzie daleko mniejsza niż ilość ciepła wytworzona w momencie poprzednim, wskutek czego temperatura powinna obniżyć się, i obniżenie będzie tem większe, im więcej wytworzy się CO (okres 3-ci).

W miarę spalania próbki, koks, który opuszcza się do strefy spalania, jest coraz gorętszy, rurka i szamota ogrzewają się do temperatury wyższej. To wszystko razem podnosi temperaturę spalania (okres 4), ponieważ z jednej strony zmniejszają się straty ciepłne, a z drugiej — paliwo, postępujące do strefy spalania ogrzewa się do coraz wyższej temperatury. W okresie 5-ym następuje ustalenie się warunków w układzie, w którym odbywa się proces spalania i temperatura pozostaje prawie bez zmiany.

Przytoczone rozumowanie jest czysto hipotetyczne.

Tak zajmujące zjawisko obniżenia temperatur, które następuje w pewnym okresie spalania koksu, występuje regularnie przy wszystkich zbadanych przez nas kokсах oraz graficie i węglu drzewnym. Powyższe zjawisko możnaby było uzasadnić matematycznie, jednak dokładne obliczenia byłyby zbyt skomplikowane i zajęłyby zbyt dużo czasu, przyjmując pod uwagę, że zasłaby potrzeba otrzymania w drodze doświadczalnej pewnej ilości dodatkowych danych, dotychczas niezbadanych. Wobec powyższego, dokładnego matematycznego udowodnienia przeprowadzać nie będziemy, lecz zadowolimy się obliczeniami przybliżonemi.

Obliczenie temperatury spalania.

Dane doświadczalne dla koksu L. XIII.

Koks zawiera 86,73% C (reszty składników nie uwzględniamy).

*) „Fuel” 7, 1928 i „St. u. Eis.” 1928, str. 1645.

Chemiczny skład spalin:

przy temp. 800°C	przy temp. 1000°C
CO ₂ — 17%	CO ₂ — 3%
CO — 6,5%	CO — 29,5%
N ₂ — 76,5%	N ₂ — 67,5%

Ilość powietrza wdmuchanego na sekundę — 0,083 ltr.

Okres 2 dzielimy na dwa podokresy (rys. 42): pierwszy do temperatury 800°C, który trwa około 15 sekund i drugi od temperatury 800°C do temp. maksymalnej (około 1150°C), który trwa też około 15 sekund.

Przyjmujemy, że w ciągu ostatniej sekundy podokresu pierwszego spaliny składały się z 17% CO₂ i 6,5% CO, zaś w ciągu pierwszej sekundy podokresu drugiego spaliny składały się z 3% CO₂ i 29,5% CO.

Obliczamy ilość ciepła wytworzonego przy spalaniu koksu w ostatniej sekundzie podokresu pierwszego i w pierwszej sekundzie podokresu drugiego.

W ostatniej sekundzie podokresu pierwszego.

Doprowadzając 0,084 ltr. powietrza na sekundę przy założeniu, że w spalinach jest 76,5% azotu, otrzymamy objętościową ilość spalin (V) w sekundzie:

$$V = \frac{0,083 \cdot 0,79 \cdot 100}{76,5} = 0,08571 \text{ ltr./sek.}$$

Ilość poszczególnych składników w spalinach będzie następująca:

$$\text{CO}_2 = \frac{0,08571 \cdot 17}{100} = 0,01457 \text{ ltr.}$$

$$\text{CO} = \frac{0,08571 \cdot 6,5}{100} = 0,00557 \text{ „}$$

$$\text{N}_2 = \frac{0,08571 \cdot 76,5}{100} = 0,06557 \text{ „}$$

$$V = \dots\dots\dots = 0,08571 \text{ ltr.}$$

Ilość wytworzonego ciepła:

$$\text{przy spalaniu C na CO}_2 \quad 0,01457 \cdot 4357 = 63,48 \text{ cal.}$$

$$\text{„ „ C „ CO} \quad 0,00557 \cdot 1312 = 7,79 \text{ „}$$

Razem . 70,79 cal.

Zakładamy, że całkowita ilość ciepła będzie zużyta na ogrzanie spalin. Strat, które będą minimalne, nie uwzględniamy, ponieważ piec był ogrzany ciepłem obcym do temperatury 630°C.

Przy tem założeniu średnia temperatura spalin i koksu powinna się równać około 2000°C.

Spaliny w ilości 0,08571 ltr. ogrzane do temperatury 2000°C zawierają ciepła:

$$\begin{array}{l} \text{CO}_2 \dots\dots 0,01457 \cdot 1422 = 20,71 \text{ cal.} \\ \text{CO} \dots\dots\dots \\ \text{N}_2 \dots\dots\dots 0,07114 \cdot 717 = 51,00 \text{ „} \end{array}$$

Razem . 71,71 cal.

Wytwarza się 70,79 cal. ciepła, a więc temperatura spalania powinna być równą około 2000°C. Temperatura spalania w końcu podokresu pierwszego powinna podnosić się, co w rzeczywistości miało miejsce.

Teraz rozpatrzmy jak przedstawia się proces w pierwszej sekundzie podokresu drugiego, zakładając, że procentowa zawartość CO₂ raptownie spadła.

W pierwszej sekundzie podokresu drugiego.

Doprowadzając 0,083 ltr. powietrza na sekundę i mając w spalinach 67,6% azotu, otrzymamy spalin:

$$V = \frac{0,083 \cdot 0,179 \cdot 100}{67,5} = 0,09786 \text{ ltr./sek.}$$

Ilość poszczególnych składników w spalinach będzie następująca:

$$\text{CO}_2 = \frac{0,09786 \cdot 3}{100} = 0,00294 \text{ ltr.}$$

$$\text{CO} = \frac{0,09786 \cdot 29,5}{100} = 0,02887 \text{ „}$$

$$\text{N}_2 = \frac{0,09786 \cdot 67,5}{100} = 0,06605 \text{ „}$$

$$V = \dots\dots\dots = 0,09786 \text{ ltr.}$$

Ilość wytworzonego ciepła:

$$\text{przy spalaniu C na CO}_2 \quad 0,00294 \cdot 4357 = 12,81 \text{ cal.}$$

$$\text{„ „ „ „ CO} \quad 0,02887 \cdot 13123 = 7,87 \text{ „}$$

Razem . 50,68 cal.

Temperatura spalania powinna się równać około 1500°C, ponieważ spaliny ogrzane do temperatury 1500°C zawierają ciepła:

$$\text{CO}_2 \dots\dots 0,00294 \cdot 942 = 2,76 \text{ cal.}$$

$$\text{CO} \dots\dots\dots 0,09492 \cdot 517 = 49,07 \text{ „}$$

Razem . 51,83 cal.

Z naszego obliczenia, zresztą bardzo pośpiesznego wynika, że temperatura po osiągnięciu pewnego maksimum powinna spadać wskutek tego, że węgiel w przeważnej ilości spala się na CO. Spadek jest jednak nieznaczny dlatego, że ze zwiększeniem czasu spalania koks postępuje do coraz gorętszej strefy spalania, co powoduje podwyższenie temperatury spalania.

Wychodząc z wyżej przytoczonych rozważań, jak również na podstawie wyników

doświadczalnych możemy wnioskować, że ze zwiększeniem spalności redukcyjnej koksu, spadek temperatury w okresie 3 powinien się zwiększać, z drugiej zaś strony po ustaleniu równowagi w okresie 5 temperatura spalania koksu powinna się zmniejszyć, czyli mówiąc inaczej, ze zmniejszeniem spadku temperatury w okresie 3-im, temperatura spalania w okresie 5-ym wzrasta.

To ostatnie twierdzenie znajduje całkowite potwierdzenie w naszych badaniach.

Na wykresie (rys. 43) widzimy, że prawie dla wszystkich zbadanych koksów, ze zwiększeniem temperatury w okresie 5-ym, spadek temperatury w okresie 3-im maleje.

Spadek temperatur dla zbadanych koksów waha się w granicach 40—50°C i jest zawsze mniejszy od spadku temperatury przy spalaniu węgla drzewnego (100°C), a większy od spadku temperatury przy spalaniu grafitu (20°C).

Przy badaniach laboratoryjnych temperatura spalania koksu była zależną głównie od spalności redukcyjnej, czyli zależy od tych samych własności co i spalność redukcyjna.

Temperatura spalania koksów górnośląskich w okresie 5-ym waha się w granicach 1380—1520°C. Największą temperaturę spalania posiada koks odlewniczy czesłowski L. XVII.

O ile przy spalaniu koksu podwyższenie lub obniżenie temperatury spalania o kilkadziesiąt stopni nie odgrywa wielkiej roli przy procesach wielkopieczowych, gdzie, o ile zachodzi potrzeba, można temperaturę spalania podwyższyć silniejszym ogrzaniem powietrza, to całkiem inaczej przedstawia się sprawa w żeliwiakach, gdzie temperatura spalania zależy głównie od własności koksu.

Przy procesach żeliwiakowych, otrzymanie temperatury o kilkadziesiąt stopni wyższej lub niższej może odegrać decydującą rolę i stwierdzić czy dany koks wogóle nadaje się do żeliwiaka.

Na początku tego rozdziału zaznaczyliśmy, że temperatura spalania koksu otrzymana sposobem laboratoryjnym będzie więcej lub mniej różnić się od temperatury spalania takiego samego gatunku koksu w piecu przemysłowym. Temperatura spalania w piecach przemysłowych zależy głównie (pomijając własności koksu) od szybkości spalania, t. zn. od ilości doprowadzonego powietrza, od wysokości warstwy koksu, od wielkości kawałków koksu, od konstrukcji pieca i t. d.

Tak samo i przy spalaniu koksu metodami laboratoryjnymi, temperatura spalania będzie zależeć od warunków, w jakich odbywa się doświadczenie.

Tak np. spalając koks sposobem wyżej opisanym, przy zmniejszeniu dopływu powietrza, temperatura spalania okresu 5-go obniża się; w okresie 2-im podnoszenie temperatury

nie jest tak strome, pomimo to naogół charakter krzywej temperatury spalania pozostaje ten sam jak i przy dopływie zwiększonej ilości powietrza.

W celu oznaczenia, w jakim stopniu zmiana ilości doprowadzonego powietrza wpływa na temperaturę spalania, zbadano koksy L.L. XVI i XV, spalając je przy wdmuchiwanie na minutę różnych ilości powietrza.

Przy wdmuchiwanie 5 ltr. na minutę (normalny wdmuch przy naszych badaniach), otrzymaliśmy temperaturę spalania w okresie 5-ym dla koksu L. XVI — 1530°C, a dla koksu L. XV — 1500°C, natomiast przy zmniejszeniu ilości wdmuchanego powietrza do 3 ltr. na minutę, temperatura spadła przy spalaniu koksu L. XVI do 1300°C, a L. XV do 1290°C.

O ile przy badaniach laboratoryjnych tyle czynników, całkiem odmiennych od czynników występujących przy procesach spalania w piecach przemysłowych, wpływa na temperaturę spalania, to nasuwa się pytanie czy wyniki badań przy oznaczeniu temperatury spalania sposobem laboratoryjnym nie będą wypadkowe i czy można sądzić na podstawie tych doświadczeń o zdatności lub niezdatności badanego koksu do tych lub innych procesów hutniczych?

Przedewszystkiem zaznaczmy, że wnioskowanie tylko na podstawie temperatury spalania o zdatności koksu do danego procesu hutniczego jest niemożliwym; natomiast o ile zbadamy równolegle niektóre inne własności koksu, to badania temperatury spalania mogą być bardzo korzystne.

Odnosnie do temperatury spalania, pomijając wszystkie inne czynniki, które mogą mieć ten lub inny wpływ na proces spalania i które nie zależą od własności koksu, musimy przypomnieć, że na temperaturę spalania i wogóle na procesy spalania (rys. 31) ma bardzo poważny wpływ wielkość kawałków koksu. Wielkość kawałków zależy głównie od wytrzymałości koksu na rozkruszość, a więc, temperatura spalania zależy w pewnym stopniu od wytrzymałości koksu na rozkruszość.

Na zasadzie przeprowadzonych doświadczeń oraz rozumowań powyższych, możemy przypuszczać, że dla wypadku gdy mamy kilka rodzaj koksów o prawie jednakowej wytrzymałości na rozkruszość (próba Micum), to najwyższą temperaturę spalania w piecach przemysłowych da ten koks, który w czasie badań laboratoryjnych wykazał tak samo temperaturę spalania najwyższą.

Natomiast, jeżeli mamy do czynienia z kokсами o różnej wytrzymałości, lecz które podczas badań laboratoryjnych wykazały prawie jednakową temperaturę spalania, to prawdopodobnie jest, że przy spalaniu w piecach przemysłowych najwyższą temperaturę da ten koks, który jest najbardziej wytrzymały na rozkruszość.

Część IV

Przegląd literatury.

Nie zważając na to, iż wszechstronnie oświetleniem jakości koksu zajmowało się wiele autorów, a przeprowadzono przytem wielką ilość badań tak laboratoryjnych, jak i w skali przemysłowej, i ogłoszono na ten temat dużo prac, to jednak wiele zjawisk, związanych z wpływem tych lub innych czynników na własności koksów, dotychczas nie zostało należycie wyjaśnione.

Na podstawie wyników badań koksów Polskich i częściowo Czechosłowackich, przeprowadzonych przezemnie stwierdziłem, że pewne własności termiczne koksu zmieniają się więcej lub mniej regularnie w zależności od stanu fizycznego oraz składu chemicznego badanych koksów. Zmuszony jestem zaznaczyć, że zbyt wielka ilość czynników, sumarycznie działających na ogólne zachowanie się koksu, nie dała możliwości ustalić zgóry tych czynników, które mają decydujący wpływ na termochemiczne własności koksu. Tembardziej jest to trudnem do ustalenia, ponieważ w poszczególnych kokсах o różnych własnościach, jedne czynniki wpływają silniej lub słabiej na termochemiczne własności w innych zaś kokсах wpływ tych samych czynników jest całkiem odwrotny.

Badając eksperymentalnie termochemiczne własności koksów spotykamy się z wielu przeszkodami, które dotychczas niezupełnie zostały opanowane.

J. Perrott i A. Fieldner³⁰⁾ (1924) w referacie wygłoszonym w roku 1934 na zebraniu Amerykańskiego Stowarzyszenia Badania Materiałów (American Society for Testing Materials), omawiając własności i sposoby badania koksów, zaznaczyli, że chociaż o jakości koksu można sądzić tylko na podstawie wyników wszechstronnych badań własności koksów, a mianowicie: fizycznych, chemicznych, termochemicznych i mechanicznych, mimo to jednak należy uważać że dotychczas jedynem badaniem, dającym ściśle wyniki, jest oznaczenie składu chemicznego.

Poznanie termochemicznych własności koksów oraz czynników, wpływających na te własności, jest rzeczą bardzo ważną wogóle, a w szczególności dla krajów, do których należy też i Polska, które nie posiadają dobrego koksującego węgla kamiennego, a tem samem nie mogą — narazie — wytwarzać koks, własności którego całkowicie zadawalniałyby wymagania przemysłu hutniczego.

Przedewszystkiem, jak już nieraz wspominaliśmy, należy zwrócić uwagę na to, że kawałki koksu, otrzymane z węgla kamiennego zupełnie jednakowego pochodzenia, z jednej i tej samej bryły koksowej, posiadają w gruncie rzeczy różne własności chemiczne, fizyczne i termochemiczne, co przy badaniach w wysokim stopniu utrudnia ustalenie zależności jednych własności od drugich.

Przy badaniu termochemicznych własności koksów przy wysokich temperaturach jest nadzwyczaj trudno ustalić jednakowe warunki badania różnych próbek, co nie pozwala wyciągnąć ostatecznych wniosków na podstawie otrzymanych wyników.

Należy jeszcze raz przypomnieć, że dotychczas nie ustalono metody badania własności termochemicznych koksów, co dałoby możliwość porównania wyników badań (przeprowadzonych przez różnych badaczy) koksów pochodzących z różnych zagłębi, otrzymanych w różnych warunkach koksowania i t. d.

Chcąc porównać wnioski, jakie starałem się wyciągnąć z wyników doświadczeń, podaję krótki przegląd literatury poświęconej wspomnianym własnościom oraz wyniki badań otrzymanych przez niektórych eksperymentatorów.

Badania termochemicznych własności koksów rozpoczęto przed pół wiekiem. Pierwszym badaczem, który zainteresował się termochemicznymi własnościami koksów, był Prof. Church³²⁾, który w roku 1878 zajmował się badaniem redukcyjnych zdolności koksów w wielkim piecu, w zależności od własności koksów, temperatury i ilości przepływającego powietrza.

Zdolność koksu redukowania w większym lub mniejszym stopniu CO₂ na CO nazwał Church spalnością koksu; nazwa ta utrzymała się do ostatniego dziesięciolecia, przy tem pod spalnością (Verbrennlichkeit; combustibility) rozumiano nie tylko zdolność koksu reagowania z CO₂, lecz i z tlenem.

W ostatnich latach niektórzy autorzy zaznaczali, że pod spalnością, należy rozumieć zdolność koksu mniej lub więcej energicznego łączenia się z tlenem, natomiast zdolność koksu redukowania dwutlenku węgla należałoby nazwać „reakcyjnością” lub „redukcyjnością”.

Pomiędzy zwolennikami terminów starego i nowego powstał spór, który dotychczas nie jest jeszcze rozstrzygnięty, pomimo, że w

Ameryce w roku 1927, dla rozstrzygnięcia tego sporu terminologicznego, (spalność, reakcyjność, redukcyjność) był zwołany kongres, w którym wzięli udział sławy fachowe, a jednak ostatecznej decyzji nie powzięto⁵²⁾.

W literaturze współczesnej tak polskiej, jak i obcej, można spotkać kilka terminów określających tą lub inną termochemiczną własność koksu w ten sposób, że w jednym wypadku różne terminy używają się jako synonimy, w drugim zaś ten sam termin używa się dla określenia różnych własności.

Bell¹⁾ (1885) i W. Thörner²⁾ (1885) oznaczyli reakcyjność (względnie spalność) na

podstawie zmniejszenia wagi próbki koksu ogrzanej do pewnej temperatury wskutek spalania w określonej ilości powietrza lub CO₂.

Wüst i Otto⁴⁾ (1906) przepuszczali dwutlenek węgla przez warstwę koksu, ogrzanego do 1000°C. Stopniem lub miarą reakcyjności była, wyrażona w procentach ilość wagowa koksu zużytego na redukcję CO₂ w stosunku do zużytej do badania próbki.

Autorzy zbadali 62 próbek koksu tak odlewniczego, jak i wielkopieczowego.

Tablica XXII przedstawia wyciąg z pracy autorów, w której podane są wyniki średnie maksymalne i minimalne.

Tablica XXII.

Rodzaj koksu	Ciężar właściwy						Porowatość			Reakcyjność		
	pozorny			rzeczywisty								
	maksymalny	minimalny	średni	maksymalny	minimalny	średni	maksymalna	minimalna	średnia	maksymalna	minimalna	średnia
Wielkopieczowy	1,00	0,77	0,90	2,04	1,72	1,87	67,30	38,39	53,34	9,56	1,44	5,07
Odlewniczy	1,02	0,69	0,89	2,02	1,82	1,92	62,75	44,60	53,34	12,38	1,56	4,46

Z pracy Wüst'a⁴⁾ i Ott'a możemy wnioskować:

1. że koks odlewniczy może posiadać daleko większą porowatość niż koks wielkopieczowy (wbrew dosyć utartemu zdaniu, że koks odlewniczy powinien być jaknajmniej porowaty),

2. że pomiędzy stopniem porowatości a reakcyjnością ścisła zależność nie istnieje.

O. Simmersbach⁵⁾ (1913) przeprowadził doświadczenie z kokсами pochodzącymi z różnych zagłębi, między innymi z kokсами górnośląskimi. Przez warstwę ogrzanej próbki (10 gr) przepuszczało się powietrze, CO₂ lub gaz wielkopieczowy. Stopień reakcyjności (spalność) obliczało się sposobami, jak poprzednio.

Do roku 1921 większego zainteresowania termochemicznymi własnościami kokсів nie było i, prac poświęconych tym własnościom ogłoszono stosunkowo mało.

Możemy to tłumaczyć tem, że przemysł koksowy posiadał wystarczające zapasy dobrego węgla koksującego, z którego produkowało się koks pierwszorzędnej jakości, który całkowicie odpowiadał wymogom hutnictwa tak wielkopieczowego, jak i żeliwiakowego.

Zmniejszenie zapasów węgla koksującego z jednej strony, a z drugiej zwiększenie zapotrzebowania koksu, powstanie nowych ośrodków przemysłowych, odzyskanie po wojnie światowej, niepodległości przez niektóre państwa, co pociągnęło za sobą ustalenie nowych granic, i spowodowało uzależnienie wielkiego przemysłu żelaznego niektórych państw od innych, posiadających kopalnie węgla koksującego, nareszcie dążenie przedsiębiorstw do zmniejszenia kosztów własnych produkcji, które

w wielkiej mierze zależą od materiału opałowego, to wszystko wzięte razem, dało impuls do większego zainteresowania się tak własnościami koksu, jak i poszukiwaniem sposobów otrzymania koksu technicznego z tych węgeli kamiennych, z których zwykłym sposobem nie da się otrzymać dobrego koksu.

W roku 1921 H. Koppers⁶⁾ ogłosił swoją pracę, w której na podstawie doświadczeń, przeprowadzonych w amerykańskich wielkich piecach, twierdzi, iż główną własnością, od której zależy rozchód koksu przy procesach wielkopieczowych, jest jego łatwopalność (wysoka reakcyjność).

Referat Koppers'a spowodował wielkie zainteresowanie tak wśród kół technicznych, jak i naukowych, wynikiem czego była wielka ilość prac teoretycznych i eksperymentalnych, przeprowadzonych tak w warunkach laboratoryjnych, jak i w skali przemysłowej.

H. Koppers⁸⁾ (1922) dla oznaczenia spalności redukcyjnej zbudował mały, szybowy piecyk, do którego, przy badaniu różnych gatunków koksu, ładowano koks w kawałkach jednakowej wielkości i jednakowej warstwy.

Koks spalał się zapomocą tlenu powietrza.

Miarą lub stopniem spalności redukcyjnej była wysokość płomienia, który powstał nad szybem pieca wskutek spalania CO, wytwarzanego w piecu. Ponieważ wysokość płomienia zależała od procentowej zawartości CO w gazach spalinowych, to na podstawie wysokości płomienia można było sądzić o większej lub mniejszej ilości wytworzonego CO. Im większy był płomień, tem dany koks uważano za łatwiej spalny.

H. Koppers uważał, że głównym czynnikiem, wpływającym na spalność redukcyjną

koksu, są części lotne, a wobec tego zaproponował przyjąć za miarę spalności tą temperaturę, przy której zaczyna się energiczne wydzielanie części lotnych.

Wychodząc z powyższego założenia, dla oznaczenia spalności, próbkę koksu ogrzewało się zapomocą piecyka elektrycznego, w rurce kwarcowej, połączonej z naczyniem mierniczym, w którym mierzono wytworzone gazy. Temperaturę, przy której w ciągu jednostki czasu wytworzyło się najwięcej gazów, przyjęto jako miarę spalności dla porównania reakcyjnych zdolności koksów.

H. Koppers proponował ażeby dla otrzymania dobrego koksu wielkopieczowego (łatwopalnego) prowadzić koksowanie węgla kamiennego przy temperaturze 825°C.

A. Korevaar¹⁰⁾ (1923) zaproponował oznaczenie spalności redukcyjnej (Verbrennlichkeit) w piecu szybowym w ten sposób, że przy jednakowych warunkach przepływającego powietrza zwiększać lub obniżać warstwę koksu tak, ażeby wysokość płomienia spalającego CO, powstałego przy spalaniu koksu, była jednakowa; w ten sposób spalność oznaczaloby się na podstawie wysokości warstwy koksu.

Im warstwa koksu była wyższą, tem koks powinien być więcej trudno spalnym*).

A. Shermann i Blizzard¹²⁾ (1923) spalność i spalność redukcyjną oznaczali w piecyku szybowym o wysokości 762 i średnicy 343 mm; koks spalał się na rusztach.

Stopień spalności (spalność redukcyjna) oznaczano się z chemicznego składu gazów wylotowych zapomocą następującego wzoru:

$$V = \frac{\text{CO}_2 + \text{CO}}{2 \text{CO}_2 + \text{CO} + 2 \text{O}_2}$$

gdzie przez CO₂, CO i O₂ oznaczono procentową zawartość dwutlenku węgla, tlenku węgla i tlenu w gazach wylotowych.

Na podstawie wyniku swoich badań autorzy zwrócili uwagę na to, że spalność zależy głównie od wysokości warstwy koksu, przytem im warstwa koksu była mniejsza, tem większe różnice otrzymano dla różnych gatunków koksu; natomiast przy zwiększeniu warstwy różnice te malały. Naprzykład przy 300 mm wysokości warstwy koksu różnica pomiędzy różnymi gatunkami badanych koksów była bardzo nieznaczna, z czego autorzy wyciągnęli wniosek, że dla celów praktycznych badanie spalności redukcyjnej jest bezcelowe, a wobec tego własność ta nie może być charakterystyczną dla koksu.

Prof. F. Häusser¹¹⁾ (1923) zaproponował jako miarę (stopień) spalności (Verbrennlichkeit) stosunek:

$$S_r = \left(\frac{\sum C}{\sum O} \right) : \left(\frac{\sum C}{\sum O} \right)_{\max} \quad . \quad 35)$$

gdzie przez $\left(\frac{\sum C}{\sum O} \right)$ oznaczono stosunek procentowej zawartości w gazach spalinowych (CO₂ + CO) do tlenu, zużytego na wytworzenie CO₂ i CO, a przez $\left(\frac{\sum C}{\sum O} \right)_{\max}$ — oznaczono stosunek procentowej zawartości (CO₂ + CO) do tlenu zużytego na wytworzenie tych składników w tym wypadku o ileby przy danej temperaturze w układzie C, CO₂ i CO nastąpiła równowaga



W tablicy XXIII są podane wartości obliczone dla $\left(\frac{\sum C}{\sum O} \right)$ dla różnych temperatur, na podstawie następującego równania,

$$\frac{d \ln K}{d T} = \frac{d \ln \frac{p(\text{CO})^2}{p \text{CO}_2}}{d T} = \frac{q}{R T} \quad . \quad 36)$$

gdzie q oznacza ciepło reakcyjne.

Tablica XXIII.

Temp. °C	700	750	800	850	900	950	1000	1100	1200
$\left(\frac{\sum C}{\sum O} \right)_{\max}$	1,76	1,88	1,95	1,98	1,98	1,99	1,99	1,999	2,000

Jak widzimy z tabelki XXIII stosunek $\left(\frac{\sum C}{\sum O} \right)_{\max}$ w stanie równowagi dla temperatur przekraczających 900°C, można przyjąć jako równy 2.

Wobec tego dla temperatur wyższych równanie 35 dla obliczenia stopnia spalności będzie przedstawiać się jak następuje:

$$S_r = \frac{C}{\text{O}_2 \cdot 2} = \frac{\text{CO}_2 + \text{CO}}{2 (\text{CO}_2 + \frac{1}{2} \text{CO})} = \frac{\text{CO}_2 + \text{CO}^*)}{2 \text{CO}_2 + \text{CO}} \quad . \quad 37)$$

Przy obliczeniu spalności redukcyjnej, względnie reakcyjności według wzorów proponowanych przez A. Shermann'a i Blizzard'a oraz F. Häusser'a (wzór 35 i 37), otrzymujemy wielkości wyrażone w % w granicach 50 — 100%, to znaczy, że o ile w spalinach będzie tylko CO₂, to spalność redukcyjna (reakcyjność) wynosi 50% (koks idealnie trudnospalny), o ile zaś w spalinach będzie tylko CO (koks idealnie łatwopalny), to spalność redukcyjna wynosi 100%.

Z wspomnianych powodów uważam, że

*) Zdaje się, że metoda podana przez A. Korevaar'a praktycznie nie była zastosowana, przynajmniej wzmianek o tem w literaturze nie znalazłem.

*) Ten wzór jest identyczny z wzorem podanym przez Shermann'a dla wypadków o ile w spalinach nie znajduje się tlen.

powyższe wzory dla obliczenia spalności (reakcyjności) przedstawiają pewne niedogodności.

F. Häusser, badając spalność redukcyjną w generatorze laboratoryjnym, zwrócił uwagę na to, że dominujący wpływ na spalanie wywiera wielkość kawałków koksu użytego do badania. Im kawałki koksu były większe, tem spalanie redukcyjne było mniejsze.

F. Fischer, P. Breuer i H. Broch¹³⁾ wnioskowali o reakcyjności koksu na podstawie zdolności tegoż do redukowania CO_2 . Dla badania reakcyjności używano ziarna koksu, które przeszły przez sito o 40 oczkach na cm^2 , a pozostały na sicie o 30 oczkach na cm^2 . Przez warstwę ogrzanego koksu przepuszczano czysty CO_2 . Jako miarę reakcyjności przyjmowano stosunek CO_2 do CO w gazach wylotowych.

Na podstawie własnych doświadczeń autorzy przyszli do następujących wniosków.

1. Reakcyjność zależy głównie od rozwinięcia kontaktowej powierzchni ziarna koksu, ze zwiększeniem której wzrasta reakcyjność.

2. Zawartość części lotnych w koksie mało wpływa na reakcyjność. (H. Koppers twierdził przeciwnie).

3. Powtórne ogrzanie koksu w obojętnej atmosferze mało wpływa na reakcyjność.

4. Ilość CO przy temperaturze 900°C jest tem większa, im niższa była temperatura przy której zaczyna się wyraźna redukcja CO_2 .

G. Perrot i S. Kinney¹⁴⁾ (1923) przeprowadzili doświadczenia nad spalnością koksów w jedenastu wielkich piecach i, na podstawie wyników badań, przyszli do następujących wniosków:

1. Czas koksowania i temperatura koksowania nie mają większego wpływu na stopień spalności koksu.

2. Ciężar właściwy, porowatość i procentowa zawartość części lotnych w koksie nieznacznie wpływają na spalność koksu.

3. Głównym czynnikiem, który ma wpływ na spalność, jest wielkość kawałków koksu (analogiczne twierdzenie Häusser'a), czyli spalność głównie zależy od wytrzymałości koksu ścieralność (rozkruszość).

Autorzy zaznaczają jednak, że ich wniosek nie mogą być przyjęte jako pewniki, ponieważ na spalność mogły wpływać inne czynniki, które przy doświadczeniach nie udało się dokładnie zbadać.

F. Heyd¹⁶⁾ (1923) na podstawie rozważań teoretycznych uważa, że chemiczny skład popiołu jest głównym czynnikiem wpływającym na spalność (reakcyjność) koksu. Autor tłumaczy to tem, że krzemionka i tlenek glinu mogą wytworzyć szklistą masę, która pokrywałaby powierzchnię por, co — w pewnym stopniu — utrudnia przebieg reakcji pomiędzy gazami a koksem.

Oprócz tego autor przypuszcza możliwość tworzenia karbidów, a ponieważ normalnie dla tworzenia karbidów jest potrzebna stosunko-

wo wyższa temperatura niż osiąga się w piecu koksowym, to powstanie karbidów w piecu koksowym należy wytłumaczyć katalitycznymi własnościami wodoru.

Badanie przeprowadzone przez H. Broch'a¹⁵⁾ (1923) nie potwierdziło hipotezy F. Heyd'a.

H. Broche¹⁵⁾, na podstawie dodatkowych badań twierdzi że powtórne prażenie koksu nie wpływa na reakcyjność tylko w tym wypadku, o ile ogrzewanie odbywało się stosunkowo krótko, natomiast przy ogrzewaniu dłuższem reakcyjność zmniejsza się.

Naprzykład przy ogrzewaniu koksu w atmosferze azotu do temperatury 1000°C , w ciągu 10 minut, reakcyjność pozostała prawie bez zmiany, natomiast przy ogrzewaniu dłuższem reakcyjność zmniejszyła się.

Autor skonstatował, iż po ogrzaniu na powierzchni koksu pozostały cząsteczki błyszczącego grafitu, ilość którego zależała od temperatury i czasu ogrzewania.

Przy ogrzaniu w atmosferze wodoru potrzebny był krótszy okres szasu ażeby otrzymać koks o wyraźnem zmniejszeniu reakcyjności.

Autor tłumaczy to tem, że w obecności wodoru powstaje metan, który następnie rozkłada się z wydzieleniem węgla w postaci grafitowej.

Po ogrzaniu koksu, zmniejszenie reakcyjności wywołuje powstały grafit, który naogół biorąc jest mniej reakcyjny niż węgiel chemicznie związany i bezpostaciowy, a oprócz tego cząsteczki grafitu zatykają pory powierzchniowe koksu, co powoduje zmniejszenie powierzchni, znajdującej się w kontakcie z gazami reagującymi.

Autor twierdzi, że dłuższy czas koksowania powinien zmniejszyć reakcyjność koksu.

Następnie autor podaje wyniki doświadczeń przeprowadzonych w celu udowodnienia (wbrew twierdzeniu F. Heyd'a), że popiół nie ma decydującego wpływu na reakcyjność.

Badanie było przeprowadzone w następujący sposób. Część węgla spalono, a otrzymany popiół dodano do części węgla tego samego gatunku. Z próbek bez dodania popiołu i z dodatkiem tegoż otrzymano koks, które następnie zostały przeprażone przy temperaturze 1000°C w atmosferze wodoru i zbadano na reakcyjność. Reakcyjność koksów otrzymanych z węgla kamiennego z dodaniem i bez dodania popiołu, różniła się nieznacznie.

Broche, na podstawie swych doświadczeń, przychodzi do wniosku, że wodór nie wpływa na tworzenie karbidów, jak to twierdzi F. Heyd i. że popiół może wpływać na reakcyjność tylko w sposób pośredni, a mianowicie odgrywając rolę katalityczną przy tworzeniu grafitu.

Schreiber¹⁷⁾ (1923) uważa, że chemiczny skład popiołu koksu ma nieznaczny wpływ na reakcyjność, która zależy głównie

od substancji grafitowej, powstałej podczas koksowania z rozkładu metanu.

G. A g d e i F. R e c k e¹⁹⁾ (1923), ażeby sprawdzić pogląd F. Heyd'a i Schreiber'a, oznaczyli reakcyjność koksów otrzymanych przy różnych temperaturach koksowania (500° — 1200°C), w rurze żelaznej.

Reakcyjność określono na podstawie temperatury zapalności zakładając, że ze wzrostem temperatury zapalności, reakcyjność maleje.

Autorzy przyszli do wniosku, iż reakcyjność zależy od temperatury koksowania, od ilości wytworzonego grafitu, przytem największa różnica pomiędzy temperaturami zapalności była dla koksu otrzymanego przy koksowaniu 500° i 800°C; z tego można było wyciągnąć przypuszczenie, że najwięcej tworzy się grafitu przy temperaturach w granicach 500° — 800°C.

J. B r a u n²⁰⁾ (1923) ustalił, że koksując węgiel kamienny z dodaniem doń paku wytwarza się koks zawierający większą ilość grafitu niż przy koksowaniu bez dodawania paku. Według zdania autora grafit powstaje z rozkładu produktów destylacji paku.

H. B e r g e r²¹⁾ (1924) zbadał spalność koksów otrzymanych z pięciu gatunków węgla kamiennego, przytem koksowanie każdego gatunku węgla odbywało się przy różnych temperaturach.

Autor przyszedł do wniosku, że spalność nie zależy od temperatury koksowania (Koppers twierdził przeciwnie), lecz od stopnia porowatości.

P. B a r d e n h e u e r i G. T h a n h e i s e r²²⁾ (1924) mieli za zadanie ustalić na podstawie jakich własności fizycznych można sądzić o reakcyjności koksu; w tym celu były przeprowadzone następujące doświadczenia:

1. Spalanie próbek koksu i węgla drzewnego w określonej ilości powietrza. (Verbrennlichkeit).

2. Oznaczenie temperatury zapalności (Zündpunkt).

3) Oznaczenie przepuszczalności koksu.

Dla oznaczenia spalności sproszkowane paliwo w ilości (0,2 gr) spalało się w strumieniu powietrza, przepływającego w ciągu dwóch godzin w ilości 7 lit. przez próbki koksu ogrzewane do różnych temperatur (200 — 900°C).

Znaleziono, że czas spalania koksu przy danej temperaturze jest o wiele dłuższy niż czas spalania węgla drzewnego, natomiast różnica w czasie spalania pomiędzy różnymi gatunkami koksu była nieznaczna.

Druga serja badań na spalność była przeprowadzona nie z sproszkowanym koksem, lecz z próbkami w postaci ziaren (3 — 4 mm) w ilości 3 gr ogrzewanymi do 600°C, powietrze przepływało w ciągu 27,5 minut z szybkością 0,21 l/min. Stopień spalności wyrażał się w mg spalonego C.

I przy takim badaniu spalności autorzy nie ustalili wielkiej różnicy pomiędzy różnymi gatunkami koksów.

Przy oznaczaniu temperatury zapalności, autorzy znaleźli, iż ta ostatnia zależy od czasu koksowania: im czas koksowania był dłuższy tem temperatura zapalności była wyższa.

Na podstawie swych doświadczeń autorzy przyszli do wniosku, że pomiędzy temperaturą zapalności, a spalnością (reakcyjnością) nie istnieje określona zależność (w przeciwieństwie do poglądu Bunde^{9, 27)}).

Przepuszczalność koksów zbadano sposobem podanym przez Wüst'a i Rütten'a²⁹⁾ dla oznaczenia przepuszczalności rud.

Za miarę przepuszczalności gazów została przyjęta ilość cm³ azotu (0° ciśnienie 780 mm Hg), która przepływała przez sześciąt o 10 mm boku, w ciągu minuty przy ciśnieniu 10 mm sł. H₂O lub 20 mm sł. H₂O.

Autorzy twierdzą, że od gazoprzepuszczalności koksu zależy spalność, ponieważ spalność powinna zależeć nie od stopnia porowatości, lecz od charakteru por (pogląd Perrot'a i Kinney'a¹⁴⁾), a wobec tego dla badania spalności (reakcyjności) przepuszczalność koksów może być stosowana dla pośredniego oznaczenia spalności.

F. R. S u t c l i f e i E. C. E v a n s²¹⁾ (1923) w referacie wygłoszonym na Zgromadzeniu „Iron and steel Instituts“ podali między innymi sposób otrzymania koksu, który pomimo to, że posiadał porowatość tylko 22%, był więcej reakcyjny niż węgiel drzewny (porowatość około 75%).

To w dosyć wielkiej mierze udowadnia pogląd, że spalność (reakcyjność) nie zależy od stopnia porowatości, lecz tylko od rodzaju por.

J. P e r r o t t i A. F i e l d n e r³⁰⁾ (1924) w referacie wygłoszonym w Amerykańskim Stowarzyszeniu Badania Materiałów (American Society for Testing Materials) podali przegląd wszystkich metod badania koksu, stosowanych od roku 1924 i przychodzą do wniosku, że dla poznania własności koksów należy badać:

1. Wytrzymałość na ścieralność,
2. Chemiczny skład,
3. Ciężar właściwy pozorny i rzeczywisty,
4. Porowatość (w kawałkach koksu w jakim postępuje do pieca),
5. Wytrzymałość na spadanie,
6. Reakcyjność.

E. D i e p s c h l a g³²⁾ (1924) wypowiada pogląd, że wielka ilość przeprowadzonych doświadczeń dlatego nie doprowadziła do konkretnych wniosków o własności koksów, że z jednej strony koks jest bardzo niejednorodnym (niejednorodnym) materiałem, a z drugiej — że główne własności koksu: wytrzymałość na ścieralność, reakcyjność, zależą od wielu różnych czynników.

H. Bähr³³⁾ (1924) stosował do badania reakcyjności koksu (reaktionsfähigkeit) próbki w ziarnach 2 — 3 mm. Próbkę w warstwie 100 mm, w pionowo ustawionej rurce, przez którą przepływał CO₂, ogrzewało się do 900° C. Ogrzewanie odbywało się zapomocą pieca elektrycznego. Stopień reakcyjności oznaczało się z analizy produktów spalania, zapomocą następującego wzoru:

$$R = (100 \frac{0,0536 (CO_2 + CO)}{0,0714 CO + 0,1428 CO_2} - 37,5) \cdot 2,6667 \dots 38)$$

Wzór ten wyprowadzono z wzoru:

$$\frac{C_{gaz}}{O_{2gaz}} = \frac{12}{22,4} (CO_2 + CO) \dots 39)$$

$$\frac{16}{22} (CO + \frac{32}{22,4} CO_2)$$

Na podstawie badań Bähr przyszedł do następujących wniosków:

1. Reakcyjność zależy od rodzaju (struktury) węgla w koksie; im struktura jest bardziej przybliżona do grafitu, tem koks jest mniej reakcyjny.

2. Stopień porowatości mało wpływa na reakcyjność.

3. Ilość części lotnych zupełnie nie wpływa na reakcyjność.

4. Na reakcyjność wpływają ciała katalityczne; najlepszymi katalizatorami były żelazo i sole FeCl₃ i Fe₂ (SO₄)₃.

Arend i Wagner³⁴⁾ (1924) oznaczali reakcyjność koksu, przepuszczając CO₂ przez rurkę porcelanową, w której był umieszczony cylindrycznie wycięty kawałek koksu o średnicy 30 mm, i wysokości 100 mm. Autorzy zbadali 22 próbki różnych gatunków koksu i węgla drzewny.

Na podstawie danych z analizy gazów były sporządzone wykresy podobne do wykresów Bouduard'a, przytem w porównaniu z krzywą Bouduard'a — im przesunięcie otrzymanych krzywych było więcej w prawo (przy założeniu, że na osi odciętych odkładano temperatury), tem koks był mniej reakcyjny.

Liczbowo stopień reakcyjności obliczono procentowo na podstawie stosunku zredukowanego CO₂ do ogólnej ilości CO₂.

$$R = \frac{CO}{2 CO_2 + CO} 100\% \dots 40)$$

Ze swoich badań autorzy wyciągnęli następujące wnioski:

1. Porowatość wpływa na reakcyjność. Ze zwiększeniem porowatości reakcyjność wzrasta; zależność ta istnieje tak dla koksów

pochodzących z jednego zagłębia, jak i dla koksów pochodzących z różnych zagłębi.

2. Dla koksów o jednakowej porowatości, pochodzących z różnych zagłębi, różnica pomiędzy reakcyjnością sięga 15%, co tłumaczy rodzajem C, który w badanych kokсах znajduje się w różnych postaciach.

3. Pomiędzy chemicznym składem węgla kamiennego, z którego otrzymano koks, a reakcyjnością regularna zależność nie istnieje.

4. Szybkość ogrzania przy koksowaniu wpływa na reakcyjność w ten sposób, że przy szybkim ogrzewaniu reakcyjność była mniejsza niż przy ogrzewaniu powolnym.

5. Przy dodaniu do węgla kamiennego niektórych dodatków reakcyjność zwiększa się znacznie

Tak na przykład koks otrzymany z węgla kamiennego, do którego dodano 15% Fe₂O₃, był bardziej reakcyjny niż koks otrzymany z węgla kamiennego bez dodania tlenu żelaza.

Prof. N. P. Czyżewski i E. Krasawin⁵³⁾ (1930) badali przy różnych temperaturach reakcyjność koksów zagłębia Donieckiego. Na podstawie procentowej zawartości CO₂ i CO zostały sporządzone wykresy; o reakcyjności badanego koksu wnioskowano na podstawie większego lub mniejszego przesunięcia krzywych w porównaniu do krzywej Bouduard'a.

Na podstawie otrzymanych danych zrobiono następujące wnioski: Reakcyjność zależy:

1. od rodzaju węgla kamiennego, z którego otrzymano koks,

2. od czasu i temperatury koksowania,

3. porowatość badzo mało wpływa na reakcyjność,

4. części lotne zwiększają reakcyjność.

Prof. inż. R. Dawidowski⁵¹⁾ na podstawie doświadczeń przeprowadzonych w skali przemysłowej stwierdza, iż reakcyjność koksu zależy głównie od wielkości kawałków koksu.

Z podanego przeglądu prac, poświęconych termochemicznym własnościom koksu, oraz badań przeprowadzonych przezemnie⁵⁷⁾, widzimy, że nie została ustalona zgodność poglądów co do zależności termochemicznych własności od tych lub innych czynników, wręcz przeciwnie — mamy szereg sprzeczności.

O ile, na przykład, jedni autorzy twierdzą, że reakcyjność zależy od porowatości, to inni znów kategorycznie temu zaprzeczają i t. d.

Z naszego punktu widzenia, sprzeczności te są raczej pozorne niż rzeczywiste.

Eksperymentator, który na podstawie swoich doświadczeń wyprowadził jakiegokolwiek wniosek, miał pewną słusność; sprzeczność zaś w poglądach różnych autorów co do wpły-

wu na reakcyjność tych lub innych własności koksu, polega na tem, że jedni badacze mieli do czynienia z kokсами, w których dominujący wpływ na reakcyjność miała jedna własność — na przykład stopień porowatości, inni zaś — z kokсами, o innych własnościach, w których jakiś inny czynnik najwięcej wpływał na reakcyjność, przytłumiając wpływ innych własności.

Na podstawie wyników badań, przeprowadzonych przez różnych autorów, oraz danych otrzymanych przezemnie⁵⁷⁾ przy badaniu kokсів górnośląskich, spróbujemy zrobić ogólny wniosek o zależności reakcyjności (spalności redukcyjnej) od chemicznych i fizycznych własności kokсів.

Biorąc rzecz ogólnie możemy twierdzić, że ze zmianą fizycznych i chemicznych własności koksu powinny zmieniać się w większym lub mniejszym stopniu i własności termodynamiczne.

Wyprowadzając wniosek o zależności reakcyjności koksu od innych własności, weźmiemy pod uwagę, że zmienia się jakakolwiek jedna własność koksu, inne zaś pozostają bez zmiany.

Przy takim założeniu reakcyjność i spalność redukcyjna będą zależeć od następujących wyników.

1. Stopień porowatości.

Przy zwiększeniu stopnia porowatości reakcyjność i spalność redukcyjna wzrastają.

2. Charakter por.

Reakcyjność i spalność redukcyjna wzrastają:

- a) ze zmniejszeniem wielkości por,
- b) ze zwiększeniem rozwinięcia powierzchni por.

3. Wielkość kawałków.

Ze zwiększeniem wielkości kawałków koksu reakcyjność lub spalność redukcyjna maleją.

4. Ciężar właściwy.

Ze zwiększeniem ciężaru właściwego substancji organicznej reakcyjność i spalność redukcyjna maleją.

5. Części lotne.

Ze zwiększeniem części lotnych reakcyjność i spalność redukcyjna wzrastają.

6. Popiół.

Reakcyjność i spalność redukcyjna może zależeć od ilości i chemicznego składu popiołu.

7. Własności termodynamiczne w znacznej mierze zależą od tego w jakiej postaci węgiel znajduje się w koksie.

Ze wszystkich przeliczonych własności dominujący wpływ na reakcyjność i spalność redukcyjną mają następujące czynniki:

1. Wielkość kawałków koksu.
2. Zawartość substancji grafitowej w koksie.
3. Charakter por.

Literatura.

1. L. Bell „Stahl und Eisen” r. 1885, str. 298.
2. Dr. Tohrner. „Stahl und Eisen” r. 1886, str. 71.
3. L. Lévêque. „Bull. de la Soc. de l'Ind. Minérale” r. 1906, str. 441.
4. F. Wüst und G. Otto. „Stahl und Eisen” r. 1905, str. 841-844.
5. O. Simmersbach. „Stahl und Eisen” r. 1913, str. 512.
6. Dr. H. Koppers. „Stahl und Eisen” r. 1921, str. 1173-1181; str. 1254-1262.
7. Dr. H. Koppers. „Mitteilungen” r. 1921, str. 129.
8. E. R. Sudcliffe i E. G. Evans. „J. Soc. Chem. Ind.” r. 1922, str. 196.
9. Dr. H. Koppers. „Stahl und Eisen” r. 1922, str. 569-573.
10. K. Bunte i A. Kölmel. „Gas- und Wasserfach” r. 1922, str. 592.
11. Dr. A. Korrevaar. „Stahl und Eisen” r. 1923, str. 431-435.
12. Dr. Häusser. „Stahl und Eisen” r. 1923, str. 905-907.
13. A. Sherman i J. Blizard. „Transaction of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers” r. 1923, LXIX, str. 526-542; także streszczenie Dr. A. Wagner „Stahl und Eisen” r. 1925, str. 1351-1352.
14. F. Fischer, P. K. Brenner, H. Broche. „Brennstoffchemie”, r. 1923, str. 9-33.
15. G. Perrot i S. Kinney. Transactions Amer. Instit. Min. Met. Eng. 1923, str. 544-586.
16. H. Broche. „Brennstoffchemie” 1923, str. 343-346.
17. F. Heyd. „Brennstoffchemie” 4 (1923) Nr. str. 198.
18. „Brennstoffchemie” 1 „ „ „ 339-340.
19. Schreiber. „Brennstoffchemie” r. 1923, str. 273-275, 341.
20. F. Fischer. „Brennstoffchemie” r. 1923, str. 33.
21. Prof. Agde i F. Recke. „Brennstoffchemie” r. 1923, str. 341-343.
22. J. Braun. „Zeitschrift für angewandte Chemie” r. 1923, str. 410.
23. E. R. Sutcliffe, E. G. Evans. The Journal of the Iron and Steel Institute. 1923. Nr. 1.
24. Prof. S. P. Wotohodin i B. S. Pienkiewicz. „Wiestnik Metallopromyshlennosti” Nr. 7-9, r. 1924.
25. G. Gales. „Gas- und Wasserfach” r. 1924, str. 233.
26. P. Schläpfer i P. Debrunner. „Chem. Zentralblatt” r. 1934, str. 17-48.
27. R. V. Wheeler. Feul in Science ond Practice. 3(1924), Nr. 10, str. Jos 366-70.
28. Bunte i Fitz. „Gas- und Wasserfach” r. 1924, str. 424-425.
29. H. Berger. „Gas- und Wasserfach” r. 1924, str. 424-425.
30. P. Bardenheuer und C. Thanheiser. „Mitteilungen aus dem K. W. Institut für Eisenforschung” r. 1924, część V, str. 13.
31. Streszczenie „Stahl und Eisen” r. 1923, str. 1542-1543.
32. F. Wüst und P. Rütten. „Mitteilungen auf dem K.W. Inst. für Eisenforschung” r. 1924, część V, str. 1.
33. G. St. J. Perrott und A. C. Fieldner. „Stahl und Eisen” r. 1924, str. 102.
34. Ch. Eberle. „Gas- und Wasserfach” r. 1924, str. 538-587.
35. E. Diepschlag. „Stahl und Eisen” r. 1924, str. 496-498.
36. Dr. Hans Bähr. „Stahl und Eisen” r. 1924, str. 1-9, 39-42. „Brennstoffchemie” r. 1924, str. 365-384.
37. J. P. Arend et I. Wagner. Revue de Métallurgie r. 1924, Nr. 10, str. 585-600.

35. H. Banen. „Stahl und Eisen“ r. 1926, str. 1028.
36. R. Metzger und F. Pister. „Die Reaktionsfähigkeit des Koks“ Halle 1927.
37. G. Agde i H. Schmitt. „Brennstoffchemie“ r. 1927 str. 121.
38. Dr. L. Nettlenbusch. „Stahl und Eisen“ r. 1927, str. 669 - 670.
39. G. Agde i H. Schmitt. „Theorie der Reduktionsfähigkeit von Steinkohlenkoks. Halle 1928, str. 85.
40. J. H. Jones, J. G. King und F. S. Simmatt. „Stahl und Eisen“ r. 1928, str. 595.
41. W. I. K. Brauholtz, G. M. Nave i H. V. A. Briscoe. Feul 7, r. 1828, str. 100-117.
42. S. A. Paar und W. D. Staley. Feul 7, r. 1928, str. 540-542.
43. D. J. W. Kreulen. „Brennstoffchemie“ r. 1929, str. 287-9.
44. F. G. Hoffman. „Feuerungstechnik“ r. 1929, str. 225-232.
45. R. Kattwinkel. „Glückauf“ r. 1929, str. 634.
46. Oskar Simmersbach. „Grundlagen der Koks-Chemie“, Berlin, 1930.
47. Dufraine. „Revue de Métallurgie“ r. 1930, str. 509-512.
48. R. A. Mutt. „Feul“ 9, 1930, str. 400-411.
49. K. Bunte i A. Gietzen. „Gas- und Wasserfach“ r. 1930, str. 241-247.
50. Prof. R. Dawidowski. „Przegl. Techn.“ r. 1931, Nr. 41-42.
51. Prof. R. Dawidowski. „ „ r. 1933, Nr. 10.
52. Prof. R. Dawidowski. „Technoloja Ciepła i Paliwa“. Wydawnictwo S. A. A. G. Kraków, 1932.
53. N. P. Czyżewski i E. Krasawin. „Gornyj Żurnał“ r. 1930, Nr. 10-11, str. 18.
54. N. P. Czyżewski. „Gornyj Żurnał“ r. 1931, Nr. 5, str. 58.
55. „Rapport de la Commission Scietifique de l'Assotiation Technique de Fonderie de Belgique. „Réactivité du coke“. Mizińarodni Sjezd Slevárensky. Praha, 1933, str. 34.
56. V. Samuel. Studie o reaktivnosti a porovitosti slevárenského koks. Mezińarodni Sjezd Slevárensky. Praha. 1933. str. 431.

Streszczenie.

Chemiczny skład koksu. Koksy górnośląskie pod względem składu chemicznego należy uważać za koksy dobre. Zawierają one, w porównaniu z kokсами innych zagłębi, małą ilość siarki (0,8 — 1,3%) i fosforu (0,01 — 0,05%).

Procentowa zawartość popiołu waha się w granicach 6,2 — 15%, a procentowa zawartość innych składników w granicach następujących:

C... 82 — 91%; H₂... 0,3 — 1,3%; O₂... 0,15 — 1,4%

N₂... około 1%.

Części lotnych koksy górnośląskie posiadają naogół mało. Kilka badanych koksów zawierało jednak dosyć znaczną ilość części lotnych, co można tłumaczyć tem, że próba była wzięta widocznie całkiem wypadkowo, lub tem, że czas prażenia był zbyt krótki, względnie temperatura prażenia zbyt niska.

Wartość opałowa. Otrzymane wartości opałowe górne koksów wysuszonych na powietrzu wahają się w granicach 6750—7350 Kal., a dolne — 6700 — 7300 Kal.

Wartość opałowa koksu, pomijając jego skład pierwiastkowy, zależną jest w znacznym stopniu od zawartości części lotnych. Na podstawie składu chemicznego zbadanych koksów zestawiliśmy wzór empiryczny dla obliczenia wartości opałowej koksów górnośląskich w zależności od zawartości części lotnych.

Temperatura topliwości popiołu. Popioły koksów górnośląskich są naogół łatwotopliwe. Ustaliliśmy przytem, że temperatura topliwości popiołu koksów górnośląskich zależy głównie od stosunku SiO₂ do CaO. Na zasadzie tego stosunku można obliczyć w pewnym przybliżeniu temperaturę topliwości popiołu. W tym celu wyprowadziliśmy odpowiedni wzór empiryczny, który pozwala obliczać temperatury topliwości popiołu koksu górnośląskiego z dostateczną dokładnością dla celów przemysłowych.

Własności fizyczne.

Ciężar właściwy rzeczywisty koksów górnośląskich waha się w granicach 1,702—1,886; pozorny 0,895—1,084. Na zasadzie ciężaru właściwego rzeczywistego koksu i popiołu oraz procentowej zawartości popiołu zostały obliczone ciężary właściwe substancji organicznej; od ciężaru właściwego substancji organicznej zależą niektóre termodynamiczne własności koksu.

Porowatość koksów waha się w granicach 39,28 — 51,70%. Pory naogół są małe.

Ciepło właściwe badanych koksów zależy głównie od procentowej zawartości popiołu i od ciężaru właściwego substancji organicznej. Ciepła właściwe koksów górnośląskich różnią się pomiędzy sobą nieznacznie. Na pod-

Résumé.

Composition chimique. La composition chimique des cokes de la Haute Silésie varie dans les limites suivantes:

C %	S %	P %	H ₂ %
82—91	0,8—1,3	0,01—0,05	0,3—1,3
	O ₂ %	N ₂ %	condre
	0,15—1,4	env. 16,2—15	

La quantité de matières volatiles est petite à l'exception de quelques échantillons. Dans ces derniers cas la cuisson était probablement trop courte ou la température de la cuisson trop basse.

Le pouvoir calorifique supérieur du coke séché à l'air varie entre 6750 et 7350 Cal. et le pouvoir calorifique inférieur entre 6700 et 7300 Cal.

Le pouvoir calorifique en dehors de l'influence de la composition, dépend de la quantité des matières volatiles. En se basant sur la composition chimique des cokes on propose une formule empirique de calcul du pouvoir calorifique des cokes en fonction de la quantité des matières volatiles.

Température de fusion des cendres. Les cendres des cokes de la Haute Silésie ont une température de fusion généralement assez basse. Elle dépend en premier lieu de la proportion SiO₂ : CaO. En se basant sur cette proportion on peut calculer cette température d'après une formule proposée avec une approximation suffisante pour l'industrie.

Propriétés physiques.

Le poids spécifique vrai des cokes de la Haute Silésie se trouve dans les limites: 1,702 — 1,886, le poids spécifique apparent: 0,895 — 1,084. De la différence entre le poids spécifique vrai du coke et de la quantité du cendre on calcule le poids spécifique de la matière organique; ce poids spécifique a une influence sur certaine propriété thermochimique du coke.

Porosité. Les pores occupent environ 39,28—51,70% du volume; elles sont généralement petites.

Chaleur spécifique. La chaleur spécifique dépend en grande partie de la quantité des cendres et du poids spécifique de la matière organique du coke. Elle ne diffère que

stawie danych otrzymanych eksperymentalnie został wyprowadzony ogólny wzór dla obliczenia ciepła właściwego w zależności od temperatury.

Własności termochemiczne.

Temperatura zapalności przy spalaniu zapomocą powietrza waha się w granicach 500 — 630°C.

Reakcyjność koksu jest dosyć znaczna; koksy są łatwopalne. Zdolność koksu, przy spalaniu z niedomiarem powietrza, wytwarzania większej lub mniejszej ilości CO, nazwalismy spalnością redukcyjną.

Wskutek łatwopalności temperatura spalania koksów górnośląskich jest niższą od temperatury spalania koksu czechosłowackiego. Główną wadą koksów górnośląskich jest, jak wiadomo, mała wytrzymałość na rozkruszość, a przeto koks ten jest mało przydatny dla procesów żeliwiakowych ponieważ z powodu rozdrobnienia, przy spalaniu wytwarza się temperatura zbyt niska.

Ażeby koks krajowy można było stosować w odlewniach należy dążyć dwiema drogami, a mianowicie: z jednej strony koksownie powinny dążyć do ulepszenia koksu pod względem wytrzymałości, z drugiej zaś strony odlewnie powinny przystosować się do koksu krajowego, co — zdaje się — może być przeprowadzone z pewnym skutkiem o ile będą budowane żeliwiaki odpowiedniej konstrukcji. Głównie należałoby zerwać z konserwatywnym przesądem, w odlewnictwie, że tylko na „twardym“ koksie da się otrzymać należycie przegrzane żeliwo.

Ulepszenie jakości koksów górnośląskich jest u nas sprawą nadzwyczaj ważną i palącą. W tym kierunku szereg doniosłych prac doświadczalnych, jak już wspominalismy, wykonał Chemiczny Instytut Badawczy w Warszawie, niektóre z nich zostały już ogłoszone drukiem*).

Praca niniejsza, myślę, też wniesie coś nowego i pożytecznego dla wyświeatlenia charakteru naszych koksów oraz da materiał, potrzebny przy pracach nad ulepszeniem ich jakości.

*) Prof. Dr. Świętosławski, Dr. Inż. M. Chorąży i Dr. Inż. B. Roga „Z badań nad poprawą jakości koksu górnośląskiego“ „Przemysł Chemiczny“ 1932, zeszyt 5 i 8; „Przegląd Górniczo-Hutniczy“ 1932, zeszyt 1 i 2.

B. Roga. „Z badań fizyko-chemicznych nad różnymi typami węgla koksujących“ „Przemysł Chemiczny“ 1931, zeszyt 17 — 24.

tres peu pour les différents cokes de la Haute Silésie. D'après des données numériques obtenues expérimentalement ou propose une formule permettant de calculer sa chaleur spécifique pour des différentes températures.

Propriété termochemique.

La température de la combustion vive en contact avec l'air se trouve entre 500 et 650°C.

La réactivité de ces cokes est assez grande; ils sont facilement combustibles. On propose de nommer l'aptitude de former une plus ou moins grande quantité de CO pendant la combustion avec un manque d'air „combustibilité reductrice“. A cause de cette facilité de combustion on n'obtient pas avec les cokes de la Haute Silésie des températures de combustion aussi élevées qu'avec des cokes de fonderie Tchequo-Slovaque.

Une des tares du coke de la Haute Silésie est sa petite résistance à l'usure, qui le dépressionne comme combustible au cubilot, parceque cette désagrégation ne permet pas d'obtenir une température suffisamment élevée.

L'augmentation de l'usage de ces cokes par les fonderies peut se poursuivre par deux voies: d'une part les cokeries doivent tacher d'améliorer sa résistance l'usure, d'autre parts les fonderies doivent adapter leurs cubilots aux propriétés du coke dont elles disposent. Il faudrait absolument que les fondeurs changent leurs point de vue: seulement un coke dur permet d'obtenir une fonte suffisamment surchauffée.

Sprostowanie zauważonych omyłek.

Strona	Szpalta	Wiersz	wydrukowano	powinno być
2	prawa	1 od dołu	posiadanie-	posiada nie-
4	"	9 od góry	Leing-	Lang-
6	"	10 " "	różnych	równych
6	"	11 " "	(po 5 gr)	(po 0,5 gr)
7	rubryka 1	koks L. III	2,26	0,26
9	" 4	koks L. VIII	8785	6785
10	tablica VI	rubryka 2	oznaczona spo- sobem W ₁	oznaczona sposobem zwykłym W ₁
10	"	koks L. IV	7112	7173
10	"	"	7202	7263
12	tablica VIII	3 od góry	1000 koksu,	1000 kg koksu
14	prawa	18 od dołu	od tlenków	do tlenków
16	"	2 od góry	znormalizowane	znormalizowany
16	"	5 " "	Brabc'a	Brabec'a
22	"	6 " "	442	432
25	"	9 " "	powyższych	poniższych
42	lewa	2 od dołu	1 kl koksu	1 kl węgla (C)
43	"	28 od góry	S _r —	S _r =
19, 34, 40, 46, 48	"	1 od dołu	Patrz str. 204	Patrz str. 3

BIBLIOTEKA
GŁÓWNA



AKADEMII
GÓRNICZO
HUTNICZEJ

III 23363

Nie

wypożycza się

NZB 6625