# PRACE INSTYTUTU ODLEWNICTWA TRANSACTIONS OF FOUNDRY RESEARCH INSTITUTE

### Volume LIV

## Year 2014

#### Number 2

© 2014 Instytut Odlewnictwa. All rights reserved. DOI: 10.7356/iod.2014.08

# Popioły lotne jako faza zbrojąca kompozytów metalowych na osnowie stopów metali lekkich

# Cz. 3. Wpływ składu chemicznego na charakterystyczne temperatury topliwości węglowych popiołów lotnych

# Fly ash as a reinforcement of light metal matrix composites Part 3. The influence of a chemical composition on characteristic fusibility temperatures of coal fly ashes

Piotr Długosz<sup>1</sup>, Paweł Darłak<sup>1</sup>, Piotr Drzymała<sup>2</sup>, Jerzy J. Sobczak<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instytut Odlewnictwa, ul. Zakopiańska 73, 30-418 Kraków <sup>2</sup>Polska Akademia Nauk, Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej, ul. W. Reymonta 25, 30-059 Kraków <sup>1</sup>Foundry Research Institute, ul. Zakopiańska 73, 30-418 Kraków <sup>2</sup>Polish Academy of Sciences, Institute of Metallurgy and Materials Science, ul. W. Reymonta 25, 30-059 Kraków

E-mail: piotr.dlugosz@iod.krakow.pl

#### Streszczenie

Właściwości temperaturowe popiołu lotnego są ściśle skorelowane ze składem chemicznym i proporcjami głównych związków chemicznych, wchodzących w skład materiału odpadowego. Przeprowadzone w pracy ujęcie statystyczne danych otrzymanych w trakcie prowadzonych analiz temperaturowych wykazało dużą korelację temperatur charakterystycznych od składu chemicznego, zwłaszcza w przypadku temperatur topnienia i płynięcia dla popiołów o wysokiej zawartości tlenku krzemu i tlenku glinu. Duża ilość zgromadzonych danych doświadczalnych pozwoliła na wiarygodne i potwierdzone w badaniach wyznaczenie wzorów matematycznych, opisujących charakterystyki temperaturowe w funkcji udziału danego pierwiastka w składzie chemicznym.

<u>Słowa kluczowe</u>: energetyka, węgiel, popiół lotny, gospodarka odpadami, badania wysokotemperaturowe, kompozyty ALFA

#### 1. Wprowadzenie

Badania wysokotemperaturowe popiołów lotnych umożliwiają otrzymanie charakterystyk tempe-

#### Abstract

Temperature properties of fly ash are closely correlated to the chemical composition and proportions of the main compounds, comprising the waste material. Statistical analysis of data obtained during the measurement of fusibility, showed a high correlation of characteristic temperatures and chemical composition, especially in the case of melt and flow temperature of the ash with a high content of silica and alumina oxides. A large amount of experimental data collected allowed for reliable and confirmed formulation of mathematical models describing the temperature characteristics as a function of the fraction of a given element in the chemical composition.

<u>Key words</u>: power industry, coal, fly ash, waste management, high temperature investigations, ALFA composites

#### 1. Introduction

High temperature investigations of fly ash allow obtaining temperature profiles and examining selected

raturowych i zbadanie wybranych etapów, zachodzących podczas ich obróbki termicznej. Jednakże, ze względu na złożony charakter zachodzących zjawisk fizykochemicznych podczas ogrzewania popiołu lotnego, nie można w sposób ścisły wyróżnić granic etapów, wyznaczających temperatury topliwości popiołu. Do tych zjawisk zalicza się aglomeracja ziaren popiołu z prawdopodobnym powstawaniem pierwszej, niewielkiej ilości fazy ciekłej w początkowym etapie topnienia. W wyniku dalszego wzrostu temperatury popiół przechodzi w stan plastyczny i ulega stopieniu. Zatem, wyznaczone w badaniach temperatury charakterystyczne topliwości popiołu należy traktować w sposób umowny [1-3]. Przebieg spiekania i topnienia popiołów lotnych pochodzących ze spalania węgla uwarunkowany jest ich składem chemicznym i mineralogicznym, jednak ilościowe ujęcie tych relacji stanowi niezmiernie trudne zagadnienie. Otrzymane wyniki badań temperaturowych 23 różnych rodzajów popiołów lotnych nie pozwoliły na ich jednoznaczną interpretację, zgodną z teoretycznym wpływem poszczególnych składników na obniżenie lub podwyższenie temperatury topliwości [4]. Podobne badania przeprowadzone w Instytucie Energochemii Sorbentów AGH obejmowały 55 próbek popiołów pochodzących ze spalania krajowego węgla kamiennego. W odróżnieniu od metodyki badań przyjętej w danym cyklu publikacji, popioły otrzymano w warunkach laboratoryjnych przez spopielenie próbek węgla w jednakowej temperaturze 815°C [5]. Dzięki stabilnym warunkom otrzymywania popiołu uzyskane wartości temperatur charakterystycznych opisano wybranymi funkcjami wyrażonymi równaniami regresji [6]. Jednak w praktyce przemysłowej stosowane są różnorodne procesy spalania węgla, co dotyczy nie tylko parametrów temperatury, ciśnienia, rozdrobnienia węgla, ale również stosowania chociażby takiego dodatku jak biomasa. Nie bez znaczenia jest czas i warunki składowania popiołu ze względu na jego higroskopijność.

# 2. Sposób przeprowadzenia badań

Celem badań było scharakteryzowanie krajowych popiołów lotnych pod względem ich właściwości temperaturowych, pozwalające na ocenę potencjalnych zastosowań m.in. w procesach witryfikacji, zeszklenia, neutralizacji, a także jako dodatku do kompozytów na osnowie stopów metali lekkich. Plan badań obejmował analizę składu chemicznego, wykonanie charakterystyk temperaturowych (wyznaczenie temperatury spiekania, mięknięcia, topnienia i płynięcia) oraz ich modelowanie funkcjami umownego składu chemicznego. Populację badań stanowiły 23 rodzaje popiołów lotnych, pobranych z krajowych elektrowni i elektrociepłowni. Sposób prowadzenia badań oraz zestawienie populacji próbek przedstawiono w części 2 artykułu [2].

stages, which take place during the heat treatment of fly ash. However, due to a complex character of physicochemical phenomena which occur during heating fly ash, the stages, which define temperatures of fly ash fusibility, cannot be strictly determined. The mentioned phenomena include the agglomeration of ash grains with a possible creation of a small amount of liquid phase in the initial stage of melting. As a result of a further increase in temperature ash transforms into a plastic state and melts. Thus, characteristic temperatures, determined during the investigation of ash fusibility should be treated as approximated values [1-3]. Sintering and melting of fly ash which come from burning coal is conditioned by their chemical and mineralogical compositions; however quantitative representation of these relations is especially difficult. The achieved results of temperature investigations of 23 different types of fly ash did not allow their unambiguous interpretation, which is in accordance with a theoretical impact of particular components on decreasing or increasing fusibility temperature [4]. Similar research conducted in the Institute of Sorbents Energochemistry at AGH University of Science and Technology involved 55 samples of ashes which came from burning hard coal. Unlike the methodology of research assumed in the present series of publications, ash was obtained under laboratory conditions by reducing to ash samples of coal at a uniform temperature of 815°C [5]. Thanks to stable conditions of obtaining ash the achieved values of characteristic temperatures were described with the use of selected functions expressed by regression equations [6]. However, in industrial practice various processes of burning coal are utilised, which regards not only parameters of temperature, pressure, coal fragmentation, but also the utilisation of an addition in the form of biomass. Significant are also time and conditions of storage of ash due to its hygroscopic character.

## 2. The course of research

The aim of the research was to characterise types of domestic fly ash as regards their temperature properties, which allowed assessing potential applications, among others, in vitrification, glassification, and neutralisation processes; and as an addition to light metal matrix composites. The research plan involved the analysis of the chemical composition, conducting temperature characteristics (determining the temperature of sintering, softening, melting and flowing), as well as their modelling with functions of the assumed chemical composition. The research population constituted 23 types of fly ash, sampled from domestic power plants and electrical power and heating plants. The manner of conducting the research and specification of the population of samples is presented in Part 2 of the publication [2].

#### 3. Analiza otrzymanych wyników

Popioły poddane badaniom wysokotemperaturowym, których wyniki zaprezentowano w poprzedniej części publikacji [2], cechowały się dużą zmiennością składu chemicznego. Rysunek 1 przedstawia średnie zawartości składników badanych popiołów wyrażone za pomocą umownego składu tlenkowego wraz z naniesionym odchyleniem standardowym tych wartości. Największy wzrost zawartości, wyrażonej w % wag. wykazują składniki popiołu zawierające SiO<sub>2</sub>, CaO i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (umownie wyrażone w postaci tlenków). Ten wynik nie zaskakuje, jeżeli wziąć pod uwagę fakt, iż do głównych składników popiołów lotnych zalicza się kwarc, mullit, anhydryt, hematyt, magnetyt oraz wapno.

Średnie wartości i rozrzut otrzymanych temperatur charakterystycznych przedstawia rysunek 2. Temperatura spiekania cechowała się największym odchyleniem standardowym. Różnica między kolejnymi wartościami średnich temperatur charakterystycznych wyraźnie się zmniejszała.

#### 3. The analysis of achieved results

Ashes subjected to high temperature investigations, whose results are presented in the previous part of the publication [2], were characteristic of high changeability of the chemical composition. Figure 1 presents mean content of compounds of examined ashes expressed with the use of the assumed oxide content together with the standard deviation of these values. The highest increase of content, expressed in wt% show compounds of ash which include SiO<sub>2</sub>, CaO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (expressed in the form of oxides). This result is not surprising, considering the fact that the main compounds of fly ashes include quartz, mullite, anhydrite, hematite and lime.

Mean values and the spread of characteristic temperatures are presented in Figure 2. The temperature of sintering was characteristic of the highest standard deviation. The difference between consecutive values of mean characteristic temperatures is visibly lower.







Rys. 2. Wykres średnich wartości i odchyleń standardowych temperatur charakterystycznych badanych popiołów lotnych Fig. 2. Diagram of mean values and standard deviations of characteristic temperatures of examined fly ash

Zależność topliwości popiołów od składu chemicznego opisywano m.in. wskaźnikami  $K_i$  wyrażającymi stosunek określonych udziałów tlenków lub ich proste kombinacje [5,6]. Jednak w przypadku prezentowanych danych próba opracowania wzorów empirycznych, w których zmienną niezależną jest  $K_i$ , nie dała zadowalających rezultatów. W celu obliczenia syntetycznych wskaźników zastosowano normalizację składu chemicznego do 1:

– pięcioskładnikową

 $SiO_2 + AI_2O_3 + Fe_2O_3 + CaO + MgO = 1$  (1)

siedmioskładnikową

$$SiO_2 + AI_2O_3 + Fe_2O_3 + CaO + MgO + Na_2O + K_2O = 1 (2)$$

Zastosowano siedem wskaźników składu chemicznego, używanych w ocenie topliwości i lepkości popiołów. Wartości SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO stanowiły przeliczone udziały wagowe poszczególnych tlenków. Dla wyrażeń 3–5 stosowano normalizację pięcioskładnikową (1), a dla pozostałych (7–9) – siedmioskładnikową (2) [4]:

$$K_1 = \frac{CaO}{SiO_2} \tag{3}$$

$$K_2 = Fe_2O_3 + CaO + MgO \tag{4}$$

$$K_3 = \frac{SiO_2}{SiO_2 + Fe_2O_3 + CaO + MgO}$$
(5)

$$K_{4} = \frac{SiO_{2} + AI_{2}O_{3}}{K_{2}}$$
(6)

$$K_5 = Fe_2O_3 + CaO + MgO + Na_2O + K_2O$$

$$K_6 = \frac{SiO_2}{SiO_2 + Fe_2O_3 + CaO + MgO + Na_2O + K_2O}$$
(8)

$$K_{7} = \frac{SiO_{2} + AI_{2}O_{3}}{K_{5}}$$
(9)

Do obliczenia krzywych regresji średniokwadratowej przyjęto związki paraboliczne między poszczególnymi wskaźnikami  $K_i$  a temperaturą charakterystyczną – równanie 10. Zestawione w tabeli 1 wartości korelacji ukazały słaby stopień dopasowania funkcji do wartości doświadczalnych. Przykładowy wykres na rysunku 3 obrazuje skalę rozrzutu punktów w układzie osi współczynnik-temperatura i brak możliwości rozsądnego wyboru krzywej opisującej punkty dla temperatury topnienia i wskaźnika  $K_7$  o stopniu korelacji 0,51. The relation between fusibility of ash and the chemical composition was described, among others, by indicators  $K_i$ , which express the relation of particular participation of oxides or their simple combinations [5,6]. However, in the case of presented data the attempt to develop empirical formulas, in which the independent variable is  $K_i$ , did not give satisfactory results. In order to calculate synthetic indicators normalisation of the chemical composition to 1 was applied:

- Five compounds

$$SiO_2 + AI_2O_3 + Fe_2O_3 + CaO + MgO = 1$$
 (1)

- Seven compounds

$$SiO_2 + AI_2O_3 + Fe_2O_3 + CaO + MgO + Na_2O + K_2O = 1 (2)$$

Seven indicators of the chemical composition were applied, which were used in the assessment of fusibility and viscosity of ash. The values of  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ , CaO, and MgO constituted calculated weight participation of particular oxides. For Formulas 3–5 the five-compound normalisation was used (Eq. 1), and for other Formulas (7–9) – seven-compound one (Eq. 2) [4]:

$$K_1 = \frac{CaO}{SiO_2} \tag{3}$$

$$K_2 = Fe_2O_3 + CaO + MgO \tag{4}$$

$$K_3 = \frac{SiO_2}{SiO_2 + Fe_2O_3 + CaO + MgO}$$
(5)

$$K_4 = \frac{SiO_2 + AI_2O_3}{K_2} \tag{6}$$

(7) 
$$K_5 = Fe_2O_3 + CaO + MgO + Na_2O + K_2O$$
 (7)

$$K_6 = \frac{SiO_2}{SiO_2 + Fe_2O_3 + CaO + MgO + Na_2O + K_2O}$$
(8)

$$K_{7} = \frac{SiO_{2} + AI_{2}O_{3}}{K_{5}}$$
(9)

In order to calculate curves of mean squared regression parabolic compounds were assumed between particular  $K_i$  indicators and characteristic temperature – Equation 10. The values of correlation specified in Table 1 showed matching between functions and experimental values. An exemplary diagram in Figure 3 presents the scale of spread of points in the system of coordinate axes-temperature and lack of the possibility to reasonably select the curve describing the point

$$T_i = a_0 + a_1 K_i + a_2 K_i^2$$

(10) for the temperature of melting and  $K_7$  indicator with the degree of correlation 0.51.

$$T_i = a_0 + a_1 K_i + a_2 K_i^2 \tag{10}$$

Temperatura /	Syntetyczne wskaźniki składu chemicznego / Synthetic indicators of the chemical composition						
Temperature of	K <sub>1</sub>	K <sub>2</sub>	K <sub>3</sub>	K <sub>4</sub>	K <sub>5</sub>	K <sub>6</sub>	<b>K</b> <sub>7</sub>
Spiekania/ Sintering	0,43	0,52	0,53	0,13	0,53	0,55	0,24
Mięknięcia/ Softening	0,27	0,26	0,27	0,09	0,25	0,27	0,16
Topnienia/ Melting	0,41	0,48	0,51	0,57	0,48	0,48	0,51
Płynięcia/ Flowing	0,28	0,49	0,49	0,64	0,49	0,47	0,59

Tabela 1. Wartości współczynników korelacji dla równania (10) i w przypadku badanych popiołów lotnych Table 1. Values of correlation coefficients for equation (10) and in case of investigated fly ash



Rys. 3. Krzywa opisująca temperaturę topnienia w zależności od wskaźnika K<sub>7</sub> Fig. 3. Curve describing temperature of melting in relation to K<sub>7</sub> indicator

Kolejnym sposobem stosowanym w technologii petrurgii (obróbki termicznej surowców skalnych) jest zastosowanie formuły rozwinięcia wielomianowego, w której zmiennymi niezależnymi są udziały wagowe poszczególnych sum tlenków. Zastosowano, podobnie jak w pracy doktorskiej [7], dwa warianty ujęcia zmiennych niezależnych. Another way used in the petrurgic method (heat treatment of rock materials) is the application of a formula of polynomial extension, in which independent variables are weight participation of particular sums of oxides. Similarly to the doctoral dissertation [7] applied were two variants of description of independent variables.

I wariant:

 $X_1 = SiO_2 + AI_2O_3$ 

(11) 
$$X_1 = SiO_2 + Al_2O_3$$
 (11)

 $X_2 = CaO + MgO \tag{12} \qquad (12) \qquad X_2 = CaO + MgO \tag{12}$ 

Variant I:

$$X_3 = Fe_2O_3$$
 (13)  $X_3 = Fe_2O_3$  (13)

gdzie SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO oznaczały udziały wagowe składników wyrażone w normalizacji pięcio-składnikowej.

II wariant:

 $Y_1 = SiO_2 + Al_2O_3 \tag{14}$ 

 $Y_2 = CaO + MgO + Na_2O + K_2O$  (15)

 $Y_3 = Fe_2O_3 \tag{16}$ 

gdzie SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O oznaczały udziały wagowe składników wyrażone w normalizacji siedmioskładnikowej.

Ze względu na zależności  $X_1 + X_2 + X_3 = 1$  oraz  $Y_1 + Y_2 + Y_3 = 1$  zmienne  $X_3$  i  $Y_3$  można wyrazić za pomocą pozostałych zmiennych – odpowiednio  $X_1, X_2$  (11 i 12) oraz  $Y_1$  i  $Y_2$  (14 i 15). Stąd jedynie dwie zmienne były zmiennymi niezależnymi dla obu wariantów normalizacji.

Wykorzystując metody aproksymacji średniokwadratowej [8], obliczono współczynniki regresji  $a_i$  oraz  $b_i$  (i = 1,...,5) dla następujących równań:

$$T_{chX} = a_0 + a_1 X_1 + a_2 X_2 + a_3 X_1^2 + a_4 X_2^2 + a_5 X_1 X_2$$
(17)

$$T_{chY} = b_0 + b_1 Y_1 + b_2 Y_2 + b_3 Y_1^2 + b_4 Y_2^2 + b_5 Y_1 Y_2$$
(18)

gdzie  $T_{chX}$ ,  $T_{chY}$  oznaczały temperaturę charakterystyczną w stopniach Celsjusza odpowiednio dla normalizacji pięcio- i siedmioskładnikowej.

Obliczone współczynniki  $a_i$  oraz  $b_i$  (17 i 18) okazały się w większości przypadków nieistotne na poziomie 0,05 dla testu F [9], co oznaczało, że hipotezę wpływu czynników  $X_i$  lub  $Y_k$  odpowiednio na  $T_{chX}$  i  $T_{chY}$  należało odrzucić. Stopień powiązania składu chemicznego z temperaturami charakterystycznymi przedstawia tabela 2 dla wartości współczynników korelacji wielokrotnej R i zależności (17) i (18). where SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO were weight participation of compounds expressed in the five-compound normalisation.

Variant II:

$$Y_1 = SiO_2 + AI_2O_3 \tag{14}$$

$$Y_2 = CaO + MgO + Na_2O + K_2O$$
 (15)

$$Y_3 = Fe_2O_3 \tag{16}$$

where SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O were weight participation of compounds expressed in the seven-compound normalisation.

Due to the relation  $X_1 + X_2 + X_3 = 1$  and  $Y_1 + Y_2 + Y_3 = 1$  variables  $X_3$  and  $Y_3$  can be expressed by means of the remaining variables – respectively  $X_1$ ,  $X_2$  (Eq. 11 and 12), as well as  $Y_1$  and  $Y_2$  (Eq. 14 and 15). Hence, only two variables were independent variables for both variants of normalisation.

With the use of the method of mean squared approximation [8], coefficients of regression were calculated  $a_i$  and  $b_i$  (i = 1,...,5) for the following Equations:

$$T_{chX} = a_0 + a_1 X_1 + a_2 X_2 + a_3 X_1^2 + a_4 X_2^2 + a_5 X_1 X_2$$
(17)

$$T_{chY} = b_0 + b_1 Y_1 + b_2 Y_2 + b_3 Y_1^2 + b_4 Y_2^2 + b_5 Y_1 Y_2$$
(18)

where  $T_{chX}$ ,  $T_{chY}$  described characteristic temperature in Celsius degrees respectively for the five- and seven-compound normalisation.

Calculated coefficients  $a_i$  and  $b_i$  (Eq. 17 and 18) turned out, in the majority of cases, insignificant at the level of 0.05 for the *F* test [9], which meant that the hypothesis of the impact of factors  $X_i$  and  $Y_k$  respectively on  $T_{chX}$  and  $T_{chY}$  had to be rejected. The degree of correlation between the chemical composition and characteristic temperatures is presented in Table 2 for values of coefficients of multiple correlation *R* and the relation (17) and (18).

Tabela 2. Wartości współczynników korelacji dla równań (17) i (18) dla badanych popiołów lotnychTable 2. Values of coefficients of correlation for equations (17) and (18) for the investigated fly ash

Tomporoturo/	Normalizacja/Normalisation			
Temperature of	Pięcioskładnikowa/ Five-compound	Siedmioskładnikowa/ Seven-compound		
Spiekania/Sintering	0,59	0,59		
Mięknięcia/Softening	0,29	0,29		
Topnienia/Melting	0,55	0,52		
Płynięcia/Flowing	0,54	0,55		

Ze względu na słaby związek między temperaturami charakterystycznymi a składem chemicznym, uznano, że wyznaczone wzory nie mogą stanowić prawidłowego modelu opisującego topliwość popiołów. Prowadzone dotychczas badania topliwości popiołów często ograniczały się do opisu i obserwacji jedynie temperatury topnienia ze względu na dużą korelację ze składem chemicznym i przydatność we wdrażaniu zastosowań w dziedzinie petrurgii. Zaproponowany w pracy [6] trójskładnikowy układ opierał się na podziale dziesięciu podstawowych składników na trzy grupy o różnym wpływie na temperaturę topnienia popiołu. Podobnie jak w przypadku wariantów I i II dla ujęcia zmiennych niezależnych w równaniach (17) i (18) występowała grupa składników wysokotopliwych, która podnosiła wartość temperatury topnienia (19), grupa alkaliów (20) obniżająca temperaturę topnienia oraz grupa składników lekko ją obniżająca (21).

$$A = SiO_2 + AI_2O_3 + TiO_2 + P_2O_5$$
(19)

 $B = CaO + K_2O + Na_2O \tag{20}$ 

$$C = Fe_2O_3 + MgO + MnO$$
(21)

Prezentacja wyników w odmiennym układzie trójskładnikowym pozwoliła zauważyć, że większość wyników (15 spośród 23) skupiona była w pewnym obszarze wykresu, o zawartości  $SiO_2 + Al_2O_3 + TiO_2 + P_2O_5$  nie mniejszej niż 65% (rys. 4). Popioły z następujących elektrowni i elektrociepłowni spełniały zadane kryterium składu chemicznego: Białystok (sekcja I i II oraz składowisko), Dolna Odra, Kielce (kocioł WP 140), Opole (bloki 2, 3 oraz elewator), Połaniec (2 bloki), Poznań, Siekierki (ZRP3), Szczecin, Wybrzeże (ZRP1 i ZRP2) [2].

Rysunki 4 i 5 obrazują uzyskane wyniki pomiaru temperatury topnienia dla badanych popiołów poddanych badaniu w mikroskopie grzewczym. Największa koncentracja wyników wystąpiła w okolicach udziału ułamkowego składników: A = 0,8; B = 0,1; C = 0,1.

Na rysunku 6 zaprezentowano skład i wartości temperatury topnienia dla grupy wybranych 15 popiołów lotnych o zawartości składników wysokotopliwych nie mniejszej niż 65% wraz z pochodzącymi z pracy [7] empirycznymi izotermami topnienia popiołów lotnych.

Uzyskane dane znajdowały się poza empirycznie wyznaczonym obszarem, ale mogły stanowić podstawę do wyznaczenia wzoru opisującego wyraźny trend spadku w wyniku zwiększania zawartości alkaliów.

Rysunek 7 przedstawia rozkład doświadczalnych temperatur w zawężonym obszarze danych. Duża koncentracja wyników w pobliżu składu chemicznego A = 10%, B = 10% i C = 80% stanowiła istotną przeszkodę w stworzeniu modelu opisującego z dużą pewnością właściwości termiczne popiołów w obrębie przedstawionego układu. Z tej samej przyczyny próby zbudowania

Due to a weak relationship between characteristic temperatures and the chemical composition, it was stated that the equations cannot constitute a correct model which would describe fusibility of ash. The previous research conducted on fusibility of ash was often limited to the description and observation of only temperature of melting because of a high correlation with the chemical composition and usefulness in implementing applications within the scope of petrurgy. The three-compound system, suggested in publication [6] was based on the division of ten basic compounds into three groups with a different impact on melting temperature of ash. Similarly to variants I and II in order to include independent variables in Equations (17) and (18) there was a group of high-melting compounds which increased the value of the temperature of melting (19), a group of alkali (20) which decreased the temperature of melting and a group of compounds which slightly decreased this temperature (21).

$$A = SiO_2 + AI_2O_3 + TiO_2 + P_2O_5$$
(19)

$$B = CaO + K_2O + Na_2O \tag{20}$$

$$C = Fe_2O_3 + MgO + MnO$$
(21)

The presentation of results in a different threecompound system allowed observation that the majority of results (15 out of 23) were concentrated in a certain area of the diagram, with the content of  $SiO_2 + AI_2O_3 + TiO_2 + P_2O_5$  not less than 65% (Fig. 4). Ash from the following power plants and electrical power and heating plants met the requirement of the chemical composition: Białystok (section I and II and dumping ground), Dolna Odra, Kielce (boiler WP 140), Opole (blocks 2, 3 and elevator), Połaniec (2 blocks), Poznań, Siekierki (ZRP3), Szczecin, Wybrzeże (ZRP1 and ZRP2) [2].

Figure 4 and 5 illustrate the results of the measurement of melting temperature for the investigated ash subjected to an examination with a heating microscope. The highest concentration of results occurred in the area of fractional participation of compounds: A = 0.8; B = 0.1; C = 0.1.

Figure 6 depicts the coordinate system and values of melting temperature for the group of selected 15 types of fly ash with the content of high-melting compounds not less than 65% together with empirical isotherms of melting of fly ash from paper [7].

The achieved data were outside the empirically determined area, but could constitute a basis to determine a formula which would describe a clearly falling trend as a result of increased content of alkali.

Figure 7 presents the distribution of experimental temperatures in a narrowed field of research. High concentration of results near the chemical composition A = 10%, B = 10% and C = 80% constituted a considermodelu w oparciu o metody opisane w pracach [5,6] nie dały dobrych rezultatów.

able barrier in creating a model which would describe with high certainty thermal properties in the area of the presented system. For the same reason attempts to design a model on the basis of the methods descried in papers [5,6] did not have positive outcomes.



Rys. 4. Lokalizacja badanych popiołów w zdefiniowanym układzie trójskładnikowym

Fig. 4. The location of investigated ash in the defined three-compound system



Rys. 6. Porównanie wyników badań temperatury topnienia z wynikami pracy [7]

*Fig. 6. The comparison of results of melting temperature research with the results from publication [7]* 

W celu sprawdzenia słuszności pogrupowania 10 związków umownego składu chemicznego popiołów lotnych na trzy kategorie: A, B, C zestawiono wykresy wpływu poszczególnych składników na wartość temperatury topnienia dla danych popiołów o zawartości minimum 65% składników wysokotopliwych (grupy A).



Rys. 5. Wartości temperatury topnienia w zdefiniowanym układzie trójskładnikowym







In order to check the legitimacy of grouping 10 compounds of the assumed chemical composition of fly ash into three categories: A, B, C diagrams of the impact of particular compounds on the value of melting temperature for particular ashes with the content of minimum 65% of high-melting compounds (group A) were compiled. W przypadku tlenków grupy A (19) można stwierdzić, że wszystkie rozważane osobno tlenki miały dodatni lub neutralny wpływ na temperaturę topnienia popiołu. Tlenki grup B i C (20 i 21) miały działanie obniżające temperaturę topnienia, z wyjątkiem tlenku potasu, który silnie podnosił jej wartość.

Wyniki regresji wielokrotnej dały bardzo dobre dopasowanie modelu do układu punktów ( $R^2 = 0,979$ ) na poziomie istotności 0,1. Jednak wpływ poszczególnych składników  $\beta_k$  na temperaturę topnienia w równaniu  $T_t = \sum_{k=1}^{n} \beta_k c_k$ , gdzie  $c_k$  oznaczało udział składnika k, k = 1, ..., n, był sprzeczny z fizycznymi właściwościami tych substancji, co przedstawia tabela 3. In case of oxides from group A (Eq. 19) it can be stated that all separately considered oxides had a positive or neutral impact on melting temperature of ash. Oxides from groups B and C (Eq. 20 and 21) had an effect which decreased melting temperature, with the exception of potassium which strongly increased these values.

The results of multiple regression proved a very good match between the model and the system of points ( $R^2 = 0.979$ ) at the level of significance 0.1. However, the impact of particular compounds  $\beta_k$  on melting temperature in the equation  $T_t = \sum_{k=1}^n \beta_k c_k$  where  $c_k$  determined the participation of a compound k, k = 1,...n, was contradictory to physical properties of these substances, which is presented in Table 3.

k	$\beta_k$
$AI_2O_3$	-0,45
MnO	-1,30
Na <sub>2</sub> O	-0,33
SiO <sub>2</sub>	-0,45
$P_2O_5$	-0,50
CaO	-0,88
TiO <sub>2</sub>	0,52

 Tabela 3. Wyniki obliczeń regresji wielokrotnej dla pojedynczych parametrów składu chemicznego

 Table 3. Multiple regression results for single parameters of the chemical composition

Stosowany w petrurgii układ trójskładnikowy zawierający odpowiednio pogrupowane składniki na sumy A, B i C pozwala otrzymać model  $T_t = \sum_{k \in \{A,B,C\}} \beta_k c_k$ o lepszej interpretacji fizycznej przy nieco gorszym  $R^2 = 0,767$ . W związku z tym, że suma trzech zmiennych A, B oraz C (19–21) wynosiła zawsze 100%, tylko dwie spośród nich były w rzeczywistości zmiennymi niezależnymi. Trzeci parametr składu chemicznego C, jako zależny od pozostałych, nie został uwzględniony w analizie (tabela 4). The three-compound system used in petrurgy which includes compounds properly grouped into sums A, B and C allows achieving a model  $T_t = \sum_{k \in \{A,B,C\}} \beta_k c_k$ , with better physical interpretation with slightly worse  $R^2 = 0.767$ . Because the sum of three variables A, B and C described by Eq. 19–21 always equalled 100%, only two of these variables were actually independent. The third parameter of the chemical composition C as the one which depends on the remaining variables was not accounted for in the analysis (Table 4).

Tabela 4. Wyniki obliczeń regresji wielokrotnej dla zmiennych A, B Table 4. Multiple regression results for variables A, B

k	β <sub>k</sub>
$SiO_2 + AI_2O_3 + TiO_2 + P_2O_5$	0,603
$CaO + K_2O + Na_2O$	-0,660

Na podstawie wyznaczonych współczynników regresji temperaturę topnienia można wyrazić za pomocą następującego wzoru:

$$T_t = 16,6A - 8,0B + 10,7C \tag{22}$$

Zestawienie otrzymanych i aproksymowanych wartości temperatury topnienia przedstawia tabela 5. Równanie dopasowanej płaszczyzny dało dobre przybliżenie mierzonych wartości temperatury topnienia, On the basis of determined coefficients of regression melting temperature can be expressed with the use of the following formula:

$$T_t = 16,6A - 8,0B + 10,7C \tag{22}$$

The compilation of achieved and approximated values of melting temperature is presented in Table 5. The equation of the adjusted plane gave a decent approximation of measured values of melting temperature,

spośród których tylko dwa skrajne pomiary odbiegły o 40°C od wartości przewidywanych równaniem (22).

among which only two extreme measurements diverged by 40°C from the values predicted by the Equation (22).

Wartość zmierzona / Observed Value	Wartość przewidziana / Predicted Value	Różnica/Residual
1316	1310	6
1310	1324	-14
1366	1356	10
1377	1376	1
1395	1374	21
1312	1356	-44
1288	1309	-21
1383	1383	0
1309	1289	20
1321	1327	-6
1413	1418	-5
1353	1356	-3
1307	1296	11
1321	1338	-17
1403	1364	39

Tabela 5. Zestawienie zmierzonych i przewidzianych wzorem (22) wartości temperatury topnieniaTable 5. Compilation of values of melting temperature measured and predicted by the Equation 22

Płaszczyzna dana równaniem (22) ma następującą interpretację graficzną ukazaną na rysunku 8. Można zauważyć dużą zbieżność z diagramem zawartym w pracy [7] (rys. 6) w zakresie zawartości alkaliów 0–10%. Wyznaczona płaszczyzna stanowiła naturalne przedłużenie naniesionych empirycznych izoterm na rysunku 6 i mogła służyć do obliczania temperatury topnienia do zawartości około 15% sumy alkaliów. The plane resulting from the Equation (22) has the following graphic interpretation showed in Figure 8. It can be seen that there is vast convergence with the diagram included in paper [7] (Fig. 6) within the range of alkali content 0-10%. The determined plane constituted a natural continuation of empirical isotherms drawn in Figure 6 and could server for the calculation of melting temperature to the content of approx. 15% of the sum of alkali.



*Rys. 8. Graficzne przedstawienie wzoru 22 Fig. 8. Graphic illustration of the Equation 22* 

# 4. Weryfikacja wzorów

Przyczyną ponownego rozpatrzenia wzorów (10), (17) i (18) była duża korelacja między temperaturą topnienia a składem chemicznym ujętym w postaci współczynników A, B i C dla popiołów o podwyższonej zawartości składników wysokotopliwych. Z tego względu przeprowadzono weryfikację wzoru (10) dla siedmiu wskaźników składu chemicznego oraz wzorów (17) i (18) modelu wielomianowego dla 14 popiołów, których skład chemiczny mieścił się w zakresie  $A \in [75,85]$ ,  $B \in [5,15]$ ,  $C \in [5,15]$  o sumie czynników A, B i C równej 100%. Zastosowano oba warianty normalizacji składu chemicznego, co dało następujące rezultaty (tabela 6).

# 4. The verification of formulas

The reason for reconsidering Equations (10), (17) and (18) was a strong correlation between melting temperature and the chemical composition described in the form of coefficients A, B and C for ash with an increased content of high-melting compounds. Due to this fact the verification of Formula (10) was conducted for seven indicators of chemical composition and Equations (17) and (18) of the polynomial model for 14 types of ash whose chemical composition was within the range  $A \in [75,85], B \in [5,15], C \in [5,15]$  with the sum of coefficients A, B and C which equalled 100%. Two variants of normalisation of chemical composition were applied, which gave the following results (Table 6).

			'	( )		, ,	
Temperatura/ Temperature of	Syntetyczne wskaźniki składu chemicznego / Synthetic indicators of the chemical composition						
	<b>K</b> <sub>1</sub>	K <sub>2</sub>	K <sub>3</sub>	K <sub>4</sub>	K <sub>5</sub>	K <sub>6</sub>	<b>K</b> <sub>7</sub>
Spiekania/Sintering	0,21	0,24	0,48	0,21	0,32	0,44	0,25
Mięknięcia/Softening	0,32	0,51	0,77	0,47	0,56	0,68	0,49
Topnienia/Melting	0,83	0,93	0,86	0,93	0,87	0,71	0,87
Płynięcia/Flowing	0,63	0,91	0,81	0,92	0,89	0,71	0,91

Tabela 6. Wartości współczynników korelacji dla równania (10) i 14 próbek popiołów lotnych Table 6. Values of correlation coefficients for the Equation (10) and 14 samples of fly ashes

Dla zastosowanej metody wykorzystującej wskaźniki składu chemicznego zauważalna była wyraźna tendencja wzrostowa współczynnika korelacji *R* równania (10) w miarę wzrostu temperatury, aż do temperatury topnienia (tabela 6), i to dla wszystkich wskaźników. Temperatura spiekania była słabo związana z wartościami wskaźników, temperatura mięknięcia już nieco bardziej, a temperatury topnienia i płynięcia wykazywały silną korelację z tymi wskaźnikami. Potwierdziło to spostrzeżenia zawarte w pracy [7], że tlenkowe ujęcie składu chemicznego nie dało adekwatnego opisu fizykochemicznej natury popiołu we wczesnych etapach topnienia, a o przebiegu tego procesu decydował skład mineralogiczny.

Współczynniki  $a_0$ ,  $a_1$  i  $a_2$  równania (10) okazały się istotne w przypadku temperatury mięknięcia dla wskaźników  $K_2$ – $K_7$  na poziomie istotności 0,1 dla testu F, potwierdzając słuszność przyjęcia modelu parabolicznego. Natomiast wysoki poziom istotności w przypadku współczynnika  $a_2$  dla temperatur topnienia i płynięcia sugeruje zastosowanie modelu liniowego. Współczynniki  $a_0$ ,  $a_1$  i  $a_2$  dla temperatury spiekania okazały się nieistotne.

Biorąc pod uwagę powyższe spostrzeżenia, stopień korelacji i istotność współczynników równania (10) przeprowadzono regresję liniową równania (23) dla wskaźników  $K_2$ ,  $K_4$  w przypadku temperatury topnienia i płynięcia oraz regresję równania (24) dla wskaźnika  $K_7$  For the applied method which uses indicators of the chemical composition there was a noticeable increasing tendency of the correlation coefficient *R* of the equation (10) with the increase in temperature up to melting temperature (Table 6), which was observed for all indicators. Sintering temperature was weakly related with the values of indictors, softening temperature was better related, whereas melting and flowing temperatures showed a strong correlation with these indicators. It was confirmed by an observation included in paper [7], that the chemical composition described with the use of oxides did not result in an adequate description of physicochemical nature of ash in the early stages of melting, and the course of this process was determined by mineralogical composition.

Coefficients  $a_0$ ,  $a_1$  and  $a_2$  of the Equation (10) proved to have been significant in case of softening temperature for indicators  $K_2$ - $K_7$  at the level of significance 0.1 for the *F* test, thus proving the legitimacy of the assumed parabolic model. While a high level of significance in case of the coefficient  $a_2$  for melting and flowing temperatures suggests the application of the linear model. Coefficients  $a_0$ ,  $a_1$  and  $a_2$  for sintering temperature proved insignificant.

Taking into account the above-mentioned observations, the degree of correlation and the significance of coefficients of the Equation (10) a linear regression of the equation (23) was carried out for indicators  $K_2$ ,

w przypadku temperatury płynięcia. Temperaturę topnienia lepiej opisywało równanie liniowe dla wskaźnika  $K_7$ .

$$T_{X} = a_{0} + a_{1}K_{i} \tag{23}$$

$$T_{X} = a_{1}K_{i} + a_{2}K_{i}^{2}$$
(24)

Uzyskane rezultaty przedstawiono w tabeli 7. Zestawienie danych eksperymentalnych z otrzymanym modelem dla temperatury topnienia i płynięcia przedstawiają rysunki 9–11.  $K_4$  in case of melting and flowing temperatures, as well as a regression of the equation (24) for indicator  $K_7$  in case of flowing temperature. Melting temperature was better described by the linear equation for indicator  $K_7$ .

$$T_{X} = a_{0} + a_{1}K_{i} \tag{23}$$

$$T_{X} = a_{1}K_{i} + a_{2}K_{i}^{2}$$
(24)

The achieved results are presented in Table 7.

The compilation of experimental data with the obtained model for melting and flowing temperatures is shown in Figures 9–11.

Tabela 7. Wartości współczynników korelacji dla równania (23) i (24) dla 14 próbek popiołów Table 7. Values of correlation coefficients for the Equations (23) and (24) for 14 samples of fly ashes

Temperatura/	Wskaźniki składu chemicznego / Indicator of the chemical composition			
Temperature of	K <sub>2</sub>	K4	<b>K</b> <sub>7</sub>	
Topnienia/Melting	0,93	0,93	0,87	
Płynięcia/Flowing	0,91	0,92	0,91	



Rys. 9. Wpływ wskaźnika  $K_2$  na temperaturę topnienia (a) i płynięcia (b) Fig. 9. The impact of indicator  $K_2$  on temperature of melting (a) and flowing (b)



Rys. 10. Wpływ wskaźnika  $K_4$  na temperaturę topnienia (a) i płynięcia (b) Fig. 10. The impact of indicator  $K_4$  on temperature of melting (a) and flowing (b)



Rys. 11. Wpływ wskaźnika  $K_7$  na temperaturę topnienia (a) i płynięcia (b) Fig. 11. The impact of indicator  $K_7$  on temperature of melting (a) and flowing (b)

Równania opisujące te krzywe mają następującą postać:

 $T_t = 1626 - 16,6K_2 \tag{25}$ 

 $T_p = 1777 - 21.9K_2 \tag{26}$ 

 $T_t = 1124 + 44, 1K_4 \tag{27}$ 

 $T_{p} = 1120 + 57,1K_{4} \tag{28}$ 

$$T_t = 1080 + 68,7K_7 \tag{29}$$

$$T_{p} = 618,8K_{7} - 64,8K_{7}^{2}$$
(30)

Temperaturę mięknięcia najlepiej opisuje równanie (10) i wskaźniki  $K_3$  i  $K_6$ . Według tego modelu temperaturę mięknięcia wyrażają wzory:

 $T_m = 17114 - 41014, 6K_3 + 26459, 6K_3^2 \tag{31}$ 

$$T_m = 11741 - 28864, 1K_6 + 19809, 5K_6^2 \tag{32}$$

Wykresy tych zależności przedstawia rysunek 12. Przeprowadzono również weryfikację wzorów rozwinięcia wielomianowego (17) i (18) dla wybranych 14 popiołów o dużej zawartości składników wysokotopliwych.

Obliczone współczynniki okazały się we wszystkich przypadkach nieistotne na poziomie 0,05 dla testu *F*. Za odrzuceniem tego modelu przemawiał również fakt zbyt dużych wartości współczynników, które nawet przy niewielkich zmianach parametrów powodują silne zaburzenie końcowego wyniku. Stopień powiązania składu chemicznego z temperaturami charakterystycznymi okazał się jednak bardzo silny, zwłaszcza dla temperatury topnienia i płynięcia. Tabela 8 przedstawia wartości współczynników korelacji wielokrotnej *R* dla tych zależności. Equations describing the above curves have the following form:

 $T_t = 1626 - 16,6K_2 \tag{25}$ 

6) 
$$T_p = 1777 - 21.9K_2$$
 (26)

7) 
$$T_t = 1124 + 44, 1K_4$$
 (27)

) 
$$T_{\rho} = 1120 + 57,1K_4$$
 (28)

$$T_t = 1080 + 68,7K_7 \tag{29}$$

$$T_{p} = 618.8K_{7} - 64.8K_{7}^{2} \tag{30}$$

Softening temperature is best described by the Equation (10) and indicators  $K_3$  and  $K_6$ . According to this model softening temperature is described by the formulas:

$$T_m = 17114 - 41014.6K_3 + 26459.6K_3^2 \tag{31}$$

$$T_m = 11741 - 28864.1K_6 + 19809.5K_6^2 \tag{32}$$

Diagrams of these relations are presented in Figure 12.

Conducted was also a verification of equations of polynomial extension (17) and (18) for selected 14 types of ash with high content of high-melting compounds.

Calculated coefficients in all cases proved to have been insignificant at the level 0.05 for the F test. The rejection of this model was also proved by the fact of too high values of the coefficient which, even with slight changes of parameters, cause strong disturbance of the final result. The degree of correlation of the chemical composition with characteristic temperatures turned out to have been very strong, especially for melting and flowing temperatures. Table 8 presents values of the multiple correlation coefficients R for these relations.



Rys. 12. Wpływ wskaźnika  $K_3$  i  $K_6$  na symulowaną temperaturę mięknięcia Fig. 12. The impact of indicators  $K_3$  and  $K_6$  on simulated temperature of softening

 Table 8. Values of correlation coefficients for Equations (17) and (18) for 14 samples of fly ashes
 Normalizacja/Normalisation

Tabela 8. Wartości współczynników korelacji dla równania (17) i (18) dla 14 próbek popiołów

Tomporatura	Normalizacja/Normalisation			
Temperature of	Pięcioskładnikowa/ Five-compound	Siedmioskładnikowa/ Seven-compound		
Spiekania/Sintering	0,38	0,37		
Mięknięcia/Softening	0,59	0,72		
Topnienia/Melting	0,94	0,89		
Płynięcia/Flowing	0,94	0,92		

#### 5. Program obliczeniowy

Przeprowadzona analiza matematyczna temperatur charakterystycznych popiołów umożliwiła stworzenie algorytmów obliczeniowych wykorzystanych w programie komputerowym na bazie równań 25–32. Aplikacja komputerowa wyznacza z pewnym przybliżeniem charakterystyczne temperatury topliwości popiołów lotnych na podstawie zadanego składu chemicznego (dostępna na stronie [10]). Umowny skład tlenkowy wyrażony w procentach wagowych należy wprowadzić z dokładnością do dwóch miejsc po przecinku w odpowiednich okienkach. Program analizuje dziesięć podstawowych tlenków występujących w popiołach, a suma pozostałych składników wpływa jedynie na błąd oszacowania wartości temperatur charakterystycznych.

Program oblicza wartości temperatury spiekania, mięknięcia, topnienia i płynięcia dla popiołów o minimalnej sumarycznej zawartości tlenku glinu i tlenku krzemu wynoszącej 65%. Należy podkreślić, że ze względu na zagęszczenie wyników zdeterminowane parametrami A, B, C (19–21) składu tlenkowego w przedziałach  $A \in [75,85], B \in [5,15], C \in [5,15]$ opracowany model najlepiej opisuje wartości temperatur charakterystycznych popiołów o podobnym składzie (daje najmniejszą wartość błędu).

#### 5. Computer software used for calculations

The conducted mathematical analysis of characteristic temperatures of ash allowed creating calculation algorithms utilised in computer software on the basis of Equations 25–32. A computer application determines with a certain approximation characteristic temperatures of fusibility of fly ash on the basis of a particular chemical composition (available at [10]). The assumed oxide composition expressed in weight percentages should be fed in with a two decimal point accuracy. The program analyses ten basic oxides which occur in ash, and the sum of the remaining ingredients impacts only on the estimation error of values of characteristic temperatures.

The program calculates temperatures of sintering, softening, melting and flowing for ash with minimum summary content of aluminium and silicone oxides which is 65%. It should be stressed that due to the concentration of results which is determined by parameters A, B and C (Eq. 19–21) of oxide composition within ranges  $A \in [75,85], B \in [5,15], C \in [5,15]$  the developed model describes values of characteristic temperatures of ash with a similar composition in the best possible way (it results in the smallest error value).

#### 6. Podsumowanie i wnioski

Wyniki prowadzonych w pracy rozważań doprowadziły do sformułowania empirycznych wzorów, wyznaczających z pewnym przybliżeniem temperatury charakterystyczne topliwości popiołów lotnych. Ten błąd przybliżenia opisywała funkcja zależna od niepewności określenia składu chemicznego i jego miary oddalenia od punktu (80, 10, 10) w układzie trójskładnikowym przedstawionym na rysunku 6.

Sformułowane wzory uwzględniały wypadkowy wpływ oddziaływania wskaźników składu chemicznego oraz przyjętych trzech grup składników w układzie pokazanym na rysunku 6. Z uwagi na wzrost korelacji danych z wyznaczonym modelem w miarę wzrostu temperatury uznano, że błąd we wzorze wyznaczającym temperaturę topnienia i płynięcia jest najmniejszy.

Przeprowadzone badania pozwoliły sklasyfikować uzyskiwane w procesach energetycznych popioły z krajowych elektrowni ze względu na ich właściwości termiczne. Uzyskane informacje są cenne zarówno w obszarze zainteresowań termiczną obróbką odpadowych materiałów ceramicznych, technologii produkcji tzw. materiałów petrurgicznych, jak i wytwarzania materiałów kompozytowych na bazie metali. Technologia łączenia ceramiki z osnową metaliczną może polegać na infiltracji ciekłym metalem porowatej preformy ceramicznej. Taka preforma musi spełniać wysokie wymagania pod względem wytrzymałości w podwyższonej temperaturze. Znalezione zależności pozwolą na wybór najbardziej odpornego materiału dla takiej technologii.

#### Podziękowania

Praca została wykonana w ramach Projektu Nr POIG.01.01.02-00-015/09 pt.: "Zaawansowane materiały i technologie ich wytwarzania", realizowanego w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka w latach 2007–2013.

#### 6. Summary and conclusions

The result of the conducted study led to the formulation of empirical equations, which determine, with a certain approximation, characteristic temperatures of fusibility of fly ash. This error of approximation was described by a function dependent on the uncertainty to determine the chemical composition and the measurement of its distance from the point (80, 10, 10) in the three-compound system presented in Figure 6.

The developed formulas took into account the resultant impact of the indicators of the chemical composition and the assumed three groups of compounds in the system presented in Figure 6. Due to the increase of correlation of data with the determined model together with the increase in temperature it was stated that the error in the formula determining melting temperature was the smallest.

The conducted investigation allowed obtaining classification, during energy production processes, ash from domestic power plants with regard to their thermal properties. The obtained information is valuable both in the field of interests in heat treatment of ceramic waste, production technologies of the so-called petrurgic materials, and in the production of metal matrix composites. The technology of joining ceramics with metal matrix can consist in infiltrating a porous ceramic premould with liquid metal. Such a premould has to meet high requirements with regard to strength at increased temperature. The relations found during the research will allow the selection of the most durable material for this technology.

#### Acknowledgements

The present work was conducted within the framework of Project No POIG.01.01.02-00-015/09 entitled: 'Advanced materials and technologies for their production' executed within Operational Programme Innovative Economy 2007–2013.

#### Literatura/References

- 1. Długosz P., Darłak P., Drzymała P., Sobczak J.J. (2011). Popioły lotne jako zbrojenie kompozytów metalowych na osnowie stopów metali lekkich. Cz. 1. Gospodarka odpadami energetycznymi. *Prace Instytutu Odlewnictwa*, *51*(3), 5–22.
- Długosz P., Darłak P., Drzymała P., Sobczak J.J.: Popioły lotne jako zbrojenie kompozytów metalowych na osnowie stopów metali lekkich. Cz. 2. Badania wysokotemperaturowe. Prace Instytutu Odlewnictwa, 52(1), 5–25.
- 3. Cooper H.M., Abernethy R.F. (1943). Cooperative investigation of the effect of furnace type and atmosphere on fusibility of coal ash. Washington D.C.: U.S. Dept. of the Interior, Bureau of Mines.
- 4. PN-G-04535:1982P Paliwa stałe Oznaczenie charakterystycznych temperatur topliwości popiołu.
- 5. Karcz A., Janik J. (1984). Ocena charakterystycznych temperatur topliwości popiołów węglowych. Cz. 1. *Przegląd Górniczy*, (6), 215.
- 6. Karcz A., Janik J. (1984). Ocena charakterystycznych temperatur topliwości popiołów węglowych. Cz. 2. *Przegląd Górniczy*, (7/8), 261–266.

- 7. Świątek A. (1979). *Niektóre odpady przemysłowe jako surowce zastępcze dla petrurgii*. Kraków: Akademia Górniczo--Hutnicza (rozprawa doktorska).
- 8. Tatjewski P. (2013). Metody numeryczne. Warszawa: Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej.
- 9. Jakubowski J., Sztencel R. (2010). Wstęp do teorii prawdopodobieństwa. Warszawa: Wydawnictwo Script.
- 10. http://tn.iod.krakow.pl (dostęp: 10 czerwca 2014).