

200142 L/
/1

Instytut Chemii i Technologii Nafty i Węgla
Politechniki Wrocławskiej

Komunikat nr 299

Z badań fizykochemicznych nad wpływem ^yszokości ogrzewania na wydajność skład i strukturę produktów otrzymanych w procesie pirolizy węgla kamiennych

Wiesław Bratek

Słowa kluczowe: węgiel kamienny, piroliza, struktura

Wrocław 1977

77120902011

Komunikat opracował:

Mgr inż. Wiesław Bratek

Instytut Chemii i Technologii Nafty i Węgla

Politechniki Wrocławskiej

Wrocław, ul. Gdańska 7/9

Wpłynęło dnia 27.09.1977r.

Mgr inż. WIESŁAW BRATEK

Z BADAŃ FIZYKOCHEMICZNYCH NAD WPŁYWEM SZYBKOŚCI OGRZEWANIA
NA WYDAJNOŚĆ, SKŁAD I STRUKTURĘ PRODUKTÓW OTRZYMYWANYCH
W PROCESIE PIROLIZY WĘGLI KAMIENNYCH

Praca wykonana w Instytucie Chemii i Technologii
Nafty i Węgla Politechniki Wrocławskiej i przedłożona
Radzie Naukowo-Dydaktycznej Instytutu w celu uzyskania
stopnia naukowego doktora nauk technicznych.

Promotor :

Prof.dr hab.inż. STEFAN JASIEŃKO

Wrocław 1977

SPIS TREŚCI

| | str. |
|---|------|
| I. WSTĘP | 1 |
| II. PRZEGLĄD LITERATURY | 2 |
| 2.1. Proces termicznego rozkładu węgla kamiennych | 2 |
| 2.1.1. Chemiczne i fizyczne zmiany zachodzące w węglu kamiennym pod wpływem działania temperatury | 2 |
| 2.1.2. Zmiany strukturalne w procesie odgazowania węgla kamiennych | 9 |
| 2.1.3. Tworzenie się lotnych produktów termicznego rozkładu węgla kamiennych | 22 |
| 2.2. Szybka piroliza węgla kamiennych | 33 |
| 2.3. Metody badań lotnych produktów szybkiej pirolizy węgla kamiennych | 41 |
| 2.3.1. Badania produktów smołowych | 41 |
| 2.3.2. Skład i własności produktów gazowych | 48 |
| III. CEL PRACY | 52 |
| IV. METODYKA PRACY | 53 |
| V. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA | 65 |
| 5.1. Charakterystyka badanych prób węgla i ekstraktu | 65 |
| 5.2. Badania nad wpływem szybkości ogrzewania węgla i ekstraktu na wydajność ich produktów pirolizy .. | 73 |
| 5.2.1. Badania wstępne | 73 |
| 5.2.2. Wydajność produktów pirolizy przy różnych szybkościach ogrzewania | 78 |
| 5.2.3. Próby odzyskania prasmoły z półkoksów | 87 |
| 5.3. Badania fizykochemiczne produktów szybkiej pirolizy węgla i ekstraktu | 90 |
| 5.3.1. Własności i struktura półkoksów | 90 |
| 5.3.2. Skład i własności prasmół | 135 |
| 5.3.3. Analiza składu gazów pirolitycznych | 166 |
| VI. DYSKUSJA WYNIKÓW I WNIOSKI | 191 |
| VII. LITERATURA CYTOWANA | 207 |

I. WSTĘP

Procesom pirolizy węgla poświęcono wyjątkowo dużo uwagi. Ostatnio, obok klasycznych metod, rozwija się metody szybkiego odgazowania węgla. Szybka piroliza umożliwia w większym stopniu wykorzystanie węgla słabo spiekających w procesie karbonizacji, a jednocześnie pełniejsze przetworzenie organicznej substancji węgla na produkty ciekłe i gazowe.

Półkoksy otrzymane z procesów szybkiej pirolizy mogą być wykorzystane do produkcji koksu formowanego, paliw bezdymnych, schudzenia mieszanek wsadowych i gazów syntezowych.

Prasmoły z szybkiej pirolizy są coraz częściej wykorzystywane jako lepiszcze w produkcji koksu formowanego, jako półprodukt dla przemysłu elektrodowego oraz do otrzymywania wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych. Uwodornienie prasmół stwarza szerokie możliwości otrzymywania z nich paliw płynnych.

Gaz z szybkiej pirolizy jest znacznie bogatszy w węglowodory, w porównaniu z gazem otrzymanym w klasycznych metodach odgazowania, stając się źródłem tych składników. Może być również wykorzystany jako gaz wysokokaloryczny oraz do otrzymywania gazów syntezowych.

Duży jest wkład polskich uczonych w poznanie chemii i technologii szybkiej pirolizy paliw. Wymienić należy prace W.Świątosławskiego, B.Rogi i współpracowników, A.Ihnatowicza, M.Ihnatowicz, J.Kulczyckiej, A.Rusin, E.Rusina, J.Szuby, H.Zielińskiego. Stosunkowo mało uwagi poświęcono jednak badaniom wpływu szybkości ogrzewania węgla, na wydajność, skład, własności i strukturę otrzymanych produktów.

II. PRZEGLĄD LITERATURY

2.1. Proces termicznego rozkładu węgla kamiennych

2.1.1. Chemiczne i fizyczne zmiany zachodzące w węglu kamiennym pod wpływem działania temperatury

Podczas ogrzewania węgla następuje termiczny rozkład, w wyniku czego otrzymuje się półkoks, prasmołę, wodę rozkładową i gaz. Przebieg termicznego rozkładu węgla kamiennego wg Kowalskiego [1], przedstawiono schematycznie w tabelicy 1.

T a b l i c a 1

Przebieg termicznego rozkładu węgla kamiennych według Kowalskiego [1]

| Zakres temperatur /K/ | Produkty termicznego rozkładu |
|-----------------------|--|
| 423-523 | woda i gaz w ilościach śladowych |
| 523-573 | prasmoła 0-10 % ^{x/} ; woda 10-30 %; gaz 1-10 % |
| 573-623 | prasmoła 5-15 %; woda 40-50 %; gaz 5-20 % |
| 623-673 | prasmoła 70-90 %; woda 70-90 %; gaz 65-75 % |
| 673-723 | prasmoła, woda, gaz w malejących ilościach |
| 723-773 | reszta prasmoły, wody i gazu |

Badania nad odgazowaniem witrytów całej skali uwęglenia, prowadzone w aparacie Gray-Kinga w temperaturze 1173 K wykazały, że w miarę wzrostu stopnia uwęglenia wydajność koksu wzrasta,

x/ Podane liczby dotyczą procentowego stosunku wydzielonych produktów do ich ogólnej ilości wydzielonej do temperatury 773 K.

smoły i gazu osiąga maksymalne wartości dla węgla gazowych, natomiast ilość wody rozkładowej maleje [2].

Podczas termicznego rozkładu węgla, początkowo rozerwaniu ulegają najsłabsze wiązania w cząsteczce /wiązania C-O, C-C i C-H/ a na końcu najsilniejsze - aromatyczne [3,4]. Następuje przede wszystkim odszczepienie grup funkcyjnych od podstawowych jednostek strukturalnych. Cząstki te mogą reagować między sobą lub z układem rdzenia aromatycznego; możliwe są również procesy dehydratacji a następnie kondensacji tworzących się swobodnych wiązań, prowadzące do utworzenia skondensowanych jąder aromatycznych o różnej orientacji przestrzennej [5]. W rezultacie tych przemian z polimeru węglowego tworzą się duże skupienia aromatyczne zawarte w półkoksie i koksie, niżejcząsteczkowe związki przechodzące do smoły oraz bardzo małe cząsteczki zawarte w gazie.

Lotne substancje uzyskane podczas odgazowania węgla kamiennego są w zasadzie według Drydena [6] produktami rozkładu. Brak jednak w literaturze jednolitego poglądu na mechanizm reakcji zachodzących w węglu pod wpływem temperatury. Łure i współpracownicy [7] uważają, że w pierwszej fazie pirolizy następuje rozkład makromolekularnej substancji węglowej, a niskocząsteczkowe produkty wydzielają się w rezultacie wtórnych reakcji, natomiast według Szapiro i Altemana [8] jeszcze przed osiągnięciem temperatury rozkładu głównego rdzenia węglowego, przebiegają procesy kondensacyjne /synteza/.

Berkowitz [9,10] oraz Fijałkow i współpracownicy [25] uważają że proces pirolizy obejmuje 3 stadia :

a/ stadium termicznego dojrzwania węgla /do temperatury 673 K/ związane z utratą grup funkcyjnych : CO_2 , $-\text{OH}$, $-\text{OCH}_3$ i częściowo $-\text{CH}_3$

b/ stadium aktywnej pirolizy /673-923 K/ - dalsze usuwanie ugrupowań bocznych oraz rozwijanie układów aromatycznych poliskondensowanych,

c/ stadium głównych przemian strukturalnych /923-1273 K/.

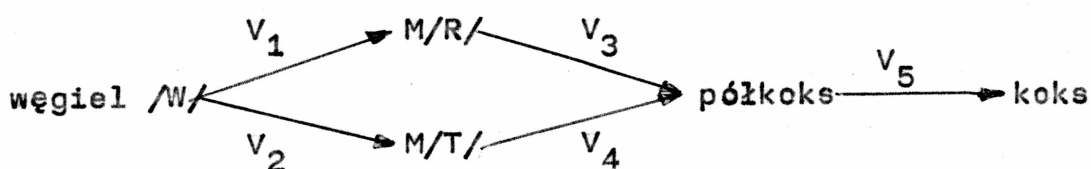
Proces termicznego rozkładu węgla został przedstawiony przez Fitzgeralda [11] oraz Chermina i van Krevelena [12] jako trzy następujące kolejno po sobie reakcje :

a/ reakcja depolimeryzacji, w której tworzy się nietrwały produkt pośredni /metoplast/, odpowiedzialny za zachowanie się węgla w stanie plastycznym

b/ reakcja krakingu - kondensacja jednostek metoplastu z utworzeniem półkoku

c/ reakcja odgazowania wtórnego - kondensacja jednostek półkoku z wydzielaniem metanu i wodoru oraz wytworzeniem koksu.

Moczarow i Griaznow [13] uważają, że proces termicznej przemiany węgla zachodzi w dwóch równoległych kierunkach, z utworzeniem przejściowych, metastabilnych produktów w fazie stałej i w układzie wielofazowym :



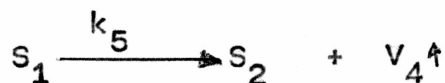
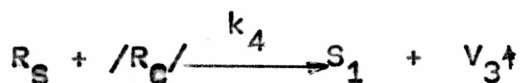
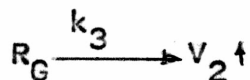
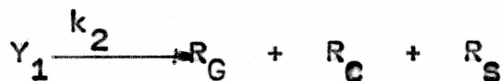
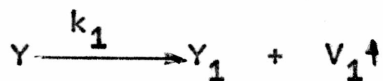
gdzie : V_1, V_2 - szybkości tworzenia stałych $/V_1/$ i ciekłych $/V_2/$ metastabilnych produktów przejściowych

V_3, V_4 - szybkości przemiany stałych $/V_3/$ i ciekłych $/V_4/$ produktów przejściowych z utworzeniem ostatecznie produktów stałych

V_5 - szybkość przejścia półkoku w koks /przejście w fazę bardziej stabilną/.

Końcowy rezultat procesu termicznej przemiany węgla, tworzenia związków stałych, ciekłych i gazowych o określonym składzie i własnościach, jest następstwem nałożenia się dwóch procesów lub przewagą jednego z nich [13].

Na podstawie analizy termogravimetrycznej, Skljär, Szustikow i Łure [14] zaproponowali mechanizm reakcji rozkładu węgla, składający się z kilku stadiów postępujących po sobie lub zachodzących równoległe. W procesie rozkładu przebiegają następujące reakcje podstawowe :



przyczym : $Y, Y_1, S_{1,2}$ - węgiel i stała pozostałość

$R_{G,C,S}$ - wolne rodniki gazowe, ciekłe i stałe,
tworzące się w danej temperaturze

$V_{1,2,3,4}$ - lotne substancje

$k_{1,2,3,4,5}$ - stałe szybkości reakcji

W procesie termicznego rozkładu węgla kamiennego występuje szereg zjawisk fizycznych, z których najbardziej charakterystycznym jest przechodzenie węgla przez stan plastyczny.

Plastyczną masę węgla rozpatrywać można jako układ koloidalny [15-18]. Miedwiediew [17] twierdzi, że stan plastyczny tworzy się w wyniku przebiegu dwóch procesów o charakterze koloidalno-chemicznym :

- a/ sorpcji ciekłej masy plastycznej na powierzchni silnie zdyspergowanych cząsteczek węgla, wskutek czego tworzą się powierzchniowo aktywne otoczki;
- b/ oddziaływania pomiędzy cząstkami prowadzącego do przekształcenia węgla w stan plastyczny, a następnie w półkoks i koks.

Plastyczność węgla bitumicznych zdaniem Nadziakiewicza [26] spowodowana jest istnieniem substancji tworzących się w wyniku termicznego rozkładu węgla, które mogą być ekstrahowane przez chloroform w niskich temperaturach.

Nesterenko [19,20] uważa, że plastyczna masa węglowa stanowi złożony system heterogenny składający się z kilku faz o różnej strukturze i własnościach, ciągle zmieniających się ze wzrostem temperatury ogrzewania węgla i wzajemnie oddziałujących między sobą, tj. fazy ciekłej, stałej i gazowo-parowej. Najważniejszą rolę w spiekaniu węgla odgrywają powstające w czasie przemian termicznych wysokomolekularne, ciekłe, ale nielotne produkty, które wykazują zdolność płynięcia pod działaniem siły odśrodkowej.

Van Krevelen [21] oraz Nadziakiewicz [22] tłumaczą zdolność koksowania węgla własnościami metaplastu, powstającego jako produkt pierwotny podczas termicznego rozkładu węgla.

Szybkość i głębokość termicznego rozkładu węgla oraz własności fazy plastycznej zależą od natury węgla, jego składu chemicznego i petrograficznego oraz od warunków prowadzenia procesu koksowania [13].

Zdolność przechodzenia przez stan plastyczny wykazują węgle od gazowo-płomiennych do semikoksowych, przy czym największy obszar plastyczności wykazują węgle ortokoksowe.

Węgłe niskouwęglone na skutek sztywnej struktury sieciowej i stosunkowo małych wymiarów lamel dających nietrwałe rodniki w czasie ogrzewania, nie tworzą masy plastycznej, względnie tworzą ją w niewielkich ilościach [51, 10, 13].

Węgłe zajmujące środkową pozycję w szeregu uwęglenia mają mniej sztywną strukturę, a lamele ich są dostatecznie duże, dzięki czemu tworzą się odpowiednio trwałe rodniki o stosunkowo dużej ruchliwości./Węgłe te wykazują najlepsze własności koksownicze/.

Węgłe chude i antracytowe wskutek występowania sił van der Waalsa między ich stosunkowo dużymi lamelami aromatycznymi wykazują taką stabilność termiczną, że nie miękną w czasie rozkładu [10].

Własności koksownicze składników petrograficznych zmieniają się charakterystycznie w miarę postępującego procesu uwęglenia przyjmując, podobnie jak węgle wyjściowe, najwyższe wartości dla grupy zajmującej środkową pozycję w szeregu uwęglenia [2, 10, 27-32]. W obrębie poszczególnych typów odporność termiczna składników petrograficznych rośnie w następującym kierunku :

egzynit → witrynit → mikrynit → fuzynit

Najważniejszą rolę w procesie koksowania odgrywają wityrnyty. Wykazują one dobre własności koksownicze, oraz wysoką wydajność koksu /70-85 %/.

Egzynity węgla niżej uwęglonych wykazują niektóre własności koksownicze, zwłaszcza plastyczne i dylatometryczne, lepsze niż wityrnyty. Egzynity węgla niżej uwęglonych spełniają rolę plastykatora i aglutynatora [33] natomiast egzynity węgla wyżej uwęglonych zachowują się w procesie koksowania podobnie jak wityrnyty [30]. Egzynity całej skali uwęglenia uważane są za składniki smołotwórcze [28].

Rola mikrynitów w procesie koksowania nie może być jednoznacznie określona, ponieważ zależy od ich rodzaju i pochodzenia. Mikrynyty węgla koksujących wykazują słabe własności koksownicze, odpowiadające węglom semikoksowym [10,28] .

Fuzynity węgla całej skali uwęglenia nie wykazują własności koksowniczych. W czasie ogrzewania fuzynit zachowuje pierwotny kształt, ale jego ziarna są dobrze zwilżane przez fazę ciekłą masy plastycznej, w wyniku czego zachowuje ścisły kontakt ze spiekającą się masą węglową [33].

Bardzo duży wpływ na głębokość przemian zachodzących w organicznej substancji węglowej oraz na własności fazy plastycznej wywiera temperatura, czas przebywania węgla w tej temperaturze [34] oraz rodzaj gazu w atmosferze którego proces jest prowadzony [188].

Badania nad wpływem szybkości ogrzewania na plastyczność i zdolność spiekania węgla [8,34-40] wykazały, że wzrost szybkości ogrzewania powoduje wzrost zdolności spiekania węgla, przy czym wpływ ten zaznacza się wyraźniej dla węgla słabo spiekających [35,36].

Zwiększenie szybkości ogrzewania przesuwają okres intensywnego wydzielania lotnych produktów do wyższych temperatur, wskutek czego poszerza się zakres temperatur stanu plastycznego [37,189]. Salcewicz i Frankl [38] wykazali, że istotny wpływ szybkości ogrzewania na spiekalność węgla zaznacza się wyłącznie w zakresie stanu plastycznego. Węgłe dobrze spiekające dawały bardziej spieczony i zwarty koks przy mniejszej szybkości ogrzewania w zakresie stanu plastycznego.

Glianczenko i współpracownicy [41] badając zachowanie się witrytów węgla różnych typów w procesie pirolizy w zakresie szybkości ogrzewania 3-160 deg/min stwierdzili, że przy szybkości 160 deg/min węgiel przechodzi w stan plastyczny przy temperaturze o 20-100 K π wyższej, niż przy szybkości ogrzewania 3-20 deg/min.

Wzrost szybkości ogrzewania sprzyja reakcjom rozkładu substancji węglowej oraz inicjuje reakcje rozkładu o bardzo wysokich energiach aktywacji [5]. Następuje intensywniejsze tworzenie się wolnych rodników, w wyniku czego powstają skondensowane układy makrocząsteczek o wyższej trwałości termicznej.

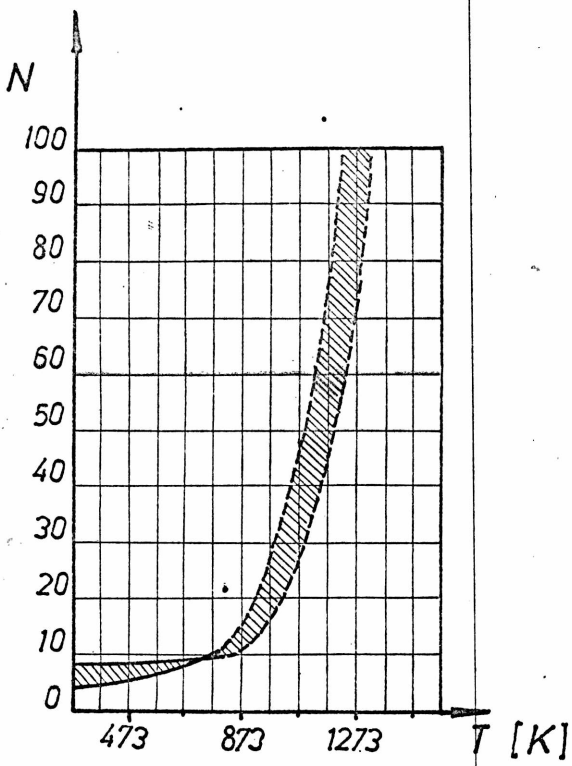
2.1.1. Zmiany strukturalne w procesie odgazowania węgla kamiennych

Podczas odgazowania paliwa zachodzi sztuczny proces uwęglenia [42] → stałe produkty odgazowania wykazują wyższy wskaźnik uwęglenia od paliwa wyjściowego. Zieliński [42] stwierdził, że niezależnie od stopnia uwęglenia paliwa wyjściowego, półkoksy otrzymane w temperaturze 773 K wykazują zbliżony wskaźnik uwęglenia N /około 9 - 10/. W tym zakresie temperatur następuje rozrywanie

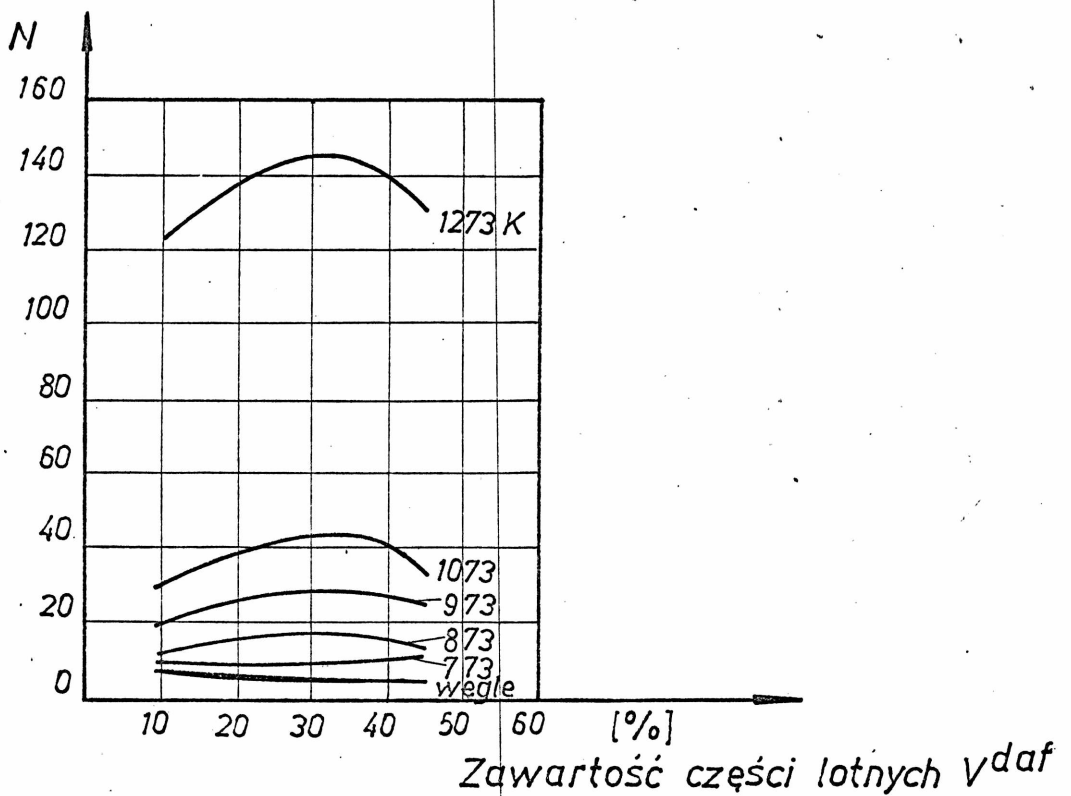
rozgałęzionych łańcuchów bocznych "monomerów" węglowych, dekarboksylacja, dehydratacja itp., natomiast struktury aromatyczne nie ulegają przy tym zasadniczym zmianom i wypadkowy stopień aromatyzacji zmienia się nieznacznie. Podczas odgazowania do temperatur wyższych od 773 K zachodzi nagły wzrost wskaźnika uwęglenia, przy czym rozrzut wskaźnika N kształtuje się w dość szerokich granicach /rys.1/. Radykalna aromatyzacja substancji odgazowanej następuje w temperaturach wyższych niż 773 K, a więc już po procesie tworzenia i wydzielania się smoły. Z rys. 2 widać, że izotermy przyrostu wskaźnika aromatyzacji N wykazują wyraźne maksima dla węgla charakteryzujących się największą plastycznością.

Strukturalne badania rentgenograficzne nad procesem pirolizy węgla kamiennych.

W czasie ogrzewania węgla zachodzą zmiany strukturalne podobne do zmian w procesach uwęglenia. Następuje wzrost wymiarów i ilości warstw węglowych /złożonych ze skondensowanych systemów aromatycznych/ ułożonych równolegle w grupach oraz zmienia się stopień uporządkowania w kierunku prostopadłym do warstwy. Charakter występujących zmian zależy od typu węgla i temperatury koksowania [43,44]. Wzrost wymiarów warstw zachodzący podczas koksowania zależy od wymiarów tych warstw w węglu wyjściowym, własności koksowniczych węgla wyjściowego, a szczególnie zdolności przechodzenia w stan plastyczny i od temperatury koksowania [44]. W miarę postępującego procesu koksowania obserwuje się występowanie i wzrost ostrości pasm odpowiadających ukośnym wskaźnikom płaszczyzn sieciowych, co wskazuje na zachodzące w tym procesie przestrzenne porządkowanie się struktury.



Rys.1 Zależność wskaźnika aromatyzacji N od temperatury odgazowania węgla kamiennych (wg Zielińskiego [112]).



Rys. 2 Izotermie przyrostu wskaźnika aromatyzacji N węgla kamiennych w zależności od zawartości części lotnych V_{daf} (wg Jurkiewicza i Rosińskiego [24])

Skljar i współpracownicy [45-48] uważają, że proces porządkowania struktury zaczyna się już od temperatury 573-623 K, natomiast Diamond [49,50] twierdzi, że do temperatury 773 K następuje głównie ubytek części amorficznej węgla, powodujący wzrost upakowania warstw, natomiast nie zachodzą istotne zmiany w wielkościach parametrów strukturalnych.

Powyżej temperatury 873 K na skutek reakcji kondensacji i łączenia się sąsiadujących warstw, zaczyna się zdecydowany wzrost wymiarów średnic warstwowych [51-53].

Ze wzrostem temperatury karbonizacji, w miarę odszczepiania układów niearomatycznych następuje zmniejszenie odległości między warstwicami 002 [2,10,44,49,54]. Odległości te maleją według krzywych hiperbolicznych w zależności od stosunku C/H w węglu [55]. Z badań przeprowadzonych przez Jasieńkę [2,43], Bratek [56] i Kidawę [31] wynika, że najsilniejsze zbliżenie warstw zachodzi u węgla odznaczających się najlepszymi własnościami plastycznymi.

Ze wzrostem temperatury karbonizacji rośnie równoległe uporządkowanie warstw, przy czym dla węgla koksujących krzywa wzrostu wysokości krystalitów przebiega z maksimum w zakresie 773-873 K, następnie obniża się w zakresie do 973-1023 K, a powyżej temperatury 973-1023 K wyraźnie wzrasta [48,49,52,53,57]. Zjawisko zmniejszania się wysokości krystalitów w przedziale temperatur od 773-873 K do 973-1023 K ma charakter pozorny [48,52,53]. Spowodowane jest tworzeniem się nowych warstw, co obniża średnią, statystyczną wartość parametru wysokości krystalitów L_C . Za takim wnioskiem przemawia zwiększająca się w sposób ciągły intensywność pasma 002 i wzrost udziału węgla uporządkowanego w krystalicy.

Według Kasatoczkina [57] w zakresie temperatur 573-773 K u węgla koksujących następuje wzrost stopnia uporządkowania siatek heksagonalnych, w temperaturze 773-973 K spadek, a powyżej 973 K dalszy wzrost stopnia uporządkowania. W przedziale temperatur 773-973 K liniowemu wzrostowi siatek węglowych towarzyszy bowiem ich dezorientacja, rośnie stopień nieuporządkowania osięgając maksimum w temperaturze 973 K. Szybko tworzące się siatki nie zdążają wzajemnie się uporządkować.

W czasie ogrzewania węgla średniouwęglonych w zakresie 773-873 K następuje pozorne zmniejszanie się średnic warstwowych [52,53]. Najprawdopodobniej spowodowane jest to tworzeniem się nowych, stosunkowo niedużych płaszczyzn warstwowych, co w efekcie powoduje obniżenie średniego wymiaru warstw.

Zmiany parametrów strukturalnych zależą od szybkości ogrzewania węgla.

Gagarina, Kasatoczkin i współpracownicy [58] badając węgle spiekające stwierdzili, że koksy otrzymane przy powolnym ogrzewaniu /3 deg/min/ wykazują większe wymiary kryształitów w porównaniu z węglami wyjściowymi, podczas gdy otrzymane drogą szybszego ogrzewania /8 deg/min/ - mniejsze.

Najsilniejsze oddziaływanie szybkości ogrzewania występuje u węgla gazowo-koksowego, ulegającego intensywnemu rozkładowi w zakresie stanu plastycznego.

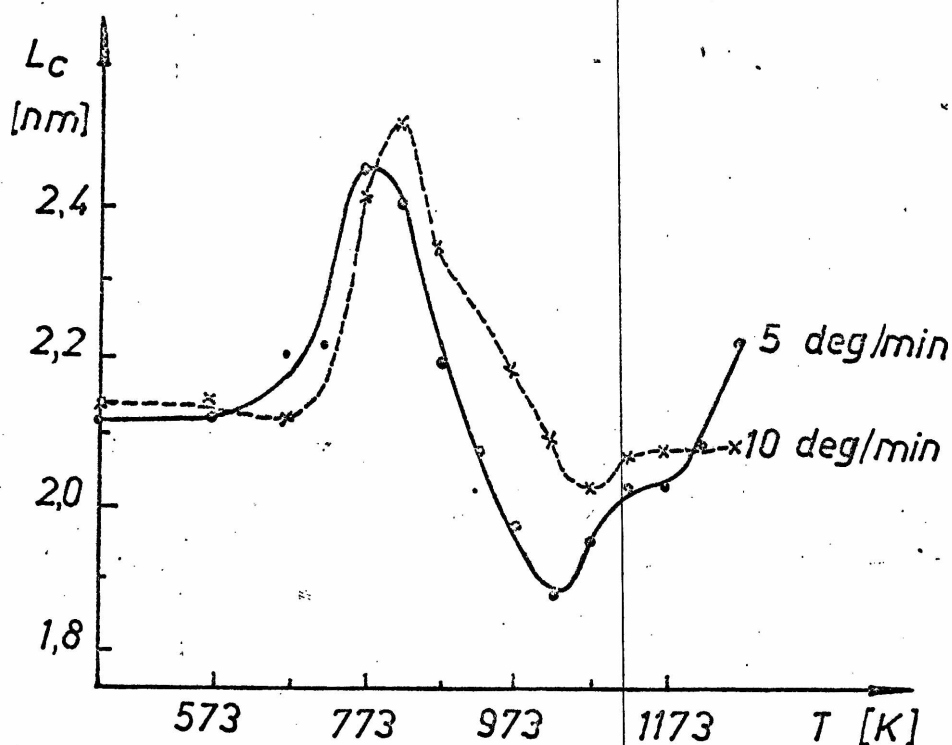
Szybsze ogrzewanie pociąga za sobą niekiedy opóźnienie procesów uporządkowania węgla w substancji koksowej [48].

W czasie ogrzewania węgla z dużymi szybkościami, część lotnych produktów rozkładu nie zdąży ulotnić się ze strefy reakcji, zostając w niej i tym samym przeszkadzając procesom tworzenia

i orientacji węglowych siatek.

Przy niezmiennej końcowej temperaturze koksowania, wzrost szybkości ogrzewania należy rozpatrywać, jak skrócenie "izotermicznego" wygrzewania w każdym momencie pirolizy.

Skljar, Sołdatienko i Wałtjers [48] badali zmiany parametrów strukturalnych węgla koksującego $V^{\text{daf}} = 21 \%$ w procesie koksowania przy dwóch szybkościach ogrzewania : 5 i 10 deg/min. Stwierdzili oni, że wskaźnik L_c /wysokość krystalitów/ przy ogrzewaniu do 773 K jest wyższy przy niższej szybkości ogrzewania, natomiast w zakresie 773-1173 K następuje odwrotna prawidłowość. Przy 1273 K wskaźnik L_c znów jest wyższy przy szybkości ogrzewania 5 deg/min. /rys.3/.



Rys. 3 Zależność zmian wysokości krystalitów L_c w stałych pozostałościach koksowania od szybkości ogrzewania węgla koksującego (wg Skłara [48]).

Strukturalne badania mikroskopowe nad procesem pirolizy węgla kamiennych.

Badania mikroskopowe dostarczają wiele cennych informacji dotyczących zmian struktury zachodzących w organicznej substancji węglowej podczas karbonizacji.

Jasieńko [2,10,59] stwierdził, że występowanie anizotropii optycznej w koksach zależy od odpowiedniej struktury zwartej substancji koksowej. W miarę zwiększania się wymiarów obszarów o uporządkowanej budowie wzrasta zasięg anizotropii, a w miarę wzrostu regularności budowy krystalograficznej w tych obszarach wzrasta siła efektu anizotropii.

W zależności od wielkości i kształtu obszarów anizotropowych Jasieńko [2,10,59] wyróżnia następujące typy anizotropii; drobnoziarnistą, gruboziarnistą, łuskową, listkową, włóknistą, pasmową i kawałkową. Patrick i współpracownicy [60] wyróżniają w koksach węglowych anizotropię; drobno-, średnio-, gruboziarnistą i płynną, a Sanada i współpracownicy [61] - mozaikową, włóknistą i listkową.

Rodzaj tworzącej się w procesie koksowania struktury zwartej substancji koksowej zależy głównie od natury wyjściowej substancji węglowej /typu struktury, jej jednorodności i zdolności przechodzenia w stan plastyczny/ oraz warunków prowadzenia procesu karbonizacji /temperatury, czasu, ciśnienia, atmosfery otaczającej/.

Jasieńko [2] twierdzi, że koksy otrzymane z witrytów węgla płomiennych i gazowo-płomiennych są optycznie izotropowe, a koksy z witrytów węgla gazowych i gazowo-koksowych wykazują anizotropię drobnoziarnistą o słabym natężeniu na nielicznych obszarach.

Koksy z witrytów wyodrębnionych z węgla ortokoksowych typ 35 wykazują anizotropię gruboziarnistą i w formie łusek o dużej sile efektu, prawie na całej zwartej masie koksowej. W kokсах z witrytów węgla wyżej uwęglonych anizotropia łuskowa przechodzi w pasmową i kawałkową, a natężenie jej maleje ze wzrostem stopnia uwęglenia witrytów. Podobną zależność stwierdziła Bratek [56] badając koksy z witrytów węgla pochodzących z Rybnickiego Okręgu Węglowego.

W oparciu o technikę mikroskopii elektronowej stwierdzono, że koksy z witrytów o zawartości części lotnych $> 35\%$ posiadają submikronową mozaikową strukturę anizotropową [62,63], a w kokсах z witrytów o zawartości części lotnych około 35% występuje subtelna mozaikowa struktura, złożona z pojedynczych jednostek o średnicy około 10^{-6} m.

Ilość i wielkość jednostek anizotropowych rośnie ze wzrostem stopnia uwęglenia, osiągając maksimum w koksie z witrytu o zawartości około 24% części lotnych [62-65].

Patrick i współpracownicy [60] oraz Sanada i współpracownicy [61] twierdzą, że dominującym czynnikiem wpływającym na tworzenie się różnych tekstur w węglach ogrzanych jest plastyczność /im większa plastyczność węgla, tym większe rozmiary mozaiki/.

Heilpern i Wasilewski [66] podali, że wraz ze wzrostem płynności w stanie plastycznym, maleje wielkość obszarów izotropowych, rosną wymiary jednostek mozaikowych i natężenie anizotropii.

Ruland [67] uważa, że proces tworzenia struktury mozaikowej zachodzi w zakresie temperatur 573-773 K, w którym cząsteczki aromatyczne ulegają największym przemieszczeniom. W przypadku węgla bardziej plastycznych podaje się zakres 623-823 K [63].

Według Taylora [68] jeszcze w temperaturze 10-15 K niższej od temperatury resolidacji obserwuje się jedynie obecność izotropowego witrynu z wtrąceniami submikronowej mozaiki. Dopiero w temperaturze około 757 K występują sfery wielkości $0,5-1 \cdot 10^{-6}$ m. W miarę wzrostu temperatury sfery te rozrastają się i łączą zmieniając swój kształt. Proces ten trwa tak długo, jak długo istnieje masa plastyczna. Po zniknięciu masy plastycznej i osiągnięciu punktu resolidacji tworzy się półkoks. Dalsze ogrzewanie półkoku powoduje jedynie wzrost uporządkowania wewnątrz jednostek mozaikowych przy niezminionej teksturze mozaikowej i orientacji warstwowej [63].

Badania nad mechanizmem tworzenia się struktury anizotropowej w procesie karbonizacji substancji modelowych, paków, smół węglowych oraz węgla w oparciu o model ciekłego kryształu zwanego mezofazą, prowadzone były przez Marsha i współpracowników [62, 69-72].

W czasie karbonizacji substancji węglowych przechodzących przez stan plastyczny zachodzi homogeniczny proces wydzielania się z izotropowej cieczy lamelarnych makromolekuł [69]. Ciekłe kryształy mają początkowo kształt kul ułożonych równolegle. W miarę wzrostu temperatury zwiększają swoje wymiary, a następnie ulegają koalescencji tworząc półkoks. Struktura utworzona w półkoksie zostaje zachowana w powstałym koksie, ulegając jedynie nieznacznym modyfikacjom w czasie obróbki termicznej. Wielkość i sposób wzrostu, a zatem i struktura ciekłych kryształów zależy od rodzaju materiału wyjściowego, obecności i struktury powierzchniowej substancji inertnych, szybkości ogrzewania oraz innych czynników zaistniałych podczas procesu koksowania [69].

Ciekłe kryształy tworzące się podczas koksowania węgla, w odróżnieniu od czystych związków organicznych, smoły i paku węglowego, nie łączą się lub łączą jedynie w niewielkim stopniu, zachodując swe pierwotne kształty. Przyczyną tego jest duża niehomogeniczność substancji węglowej, cząsteczki tworzące ciekłe kryształy przechodzą w stan plastyczny w różnych temperaturach i szybko tracą własną plastyczność konieczną dla koalescencji [69,70].

Zjawisko dyfuzji i ustawiania się dużych cząsteczek w plastycznej fazie hamowane jest z powodu ich wielkości oraz dużej lepkości fazy plastycznej.

Wzrost ciekłych kryształów odbywa się najłatwiej w węglach koksujących. Węgłe te wykazują wysoką aromatyczność i największą jednorodność, rdzeń podstawowej jednostki struktury jest jeszcze dostatecznie ruchliwy, a powstała faza plastyczna charakteryzuje się wysoką płynnością. W układzie takim wzrost ciekłych kryształów jest łatwiejszy, gdyż zanikają powody niekoalescencji [70].

W przypadku węgla wyżej uwęglonych zbyt niska jest płynność układu, aby istniała możliwość odpowiedniego wzrostu ciekłych kryształów [62,70].

W węglach niżej uwęglonych mimo stopnia płynności podobnego jak u węgla dobrze koksujących, przyczyną małych rozmiarów kryształów jest mniejsza aromatyczność oraz wyższa zawartość tlenu, azotu i siarki. Koksy otrzymane z węgla niskouwęglonych charakteryzują się występowaniem izolowanych obszarów anizotropowych wewnątrz masy izotropowej.

Ujemny wpływ heteroatomów na rozwój i scalanie się elementów fazy anizotropowej związany jest ze wzrostem stopnia zsięczenia struktury podczas niskotemperaturowej karbonizacji [60-62].

Zaobserwowano jednak, że pewna zawartość tlenu nie tylko nie ogranicza rozwoju anizotropii, ale ją wzmacnia, przy czym istotną rolę odgrywa charakter chemiczny tlenu [69,71].

Heilpern i Wasilewski [66] stwierdzili, że istnieje związek pomiędzy wielkością obszarów anizotropowych i innymi własnościami fizykochemicznymi kokсів. W miarę wzrostu obszarów anizotropowych rośnie gęstość rzeczywista, wytrzymałość i mikrotwardość koksu, natomiast maleje ścieralność koksu, oporność i porowatość.

Do najważniejszych czynników wpływających na formowanie się obszarów wykazujących optyczną anizotropię /przy założeniu odpowiedniego typu struktury substancji wyjściowej/ należą temperatura i czas. Tworzenie się tekstury anizotropowej przebiega powyżej 673 K, ze wzrostem temperatury zwiększa się zasięg i natężenie anizotropii [73]. Przy określonej temperaturze końcowej procesu karbonizacji, dłuższy czas ogrzewania zwiększa efekty anizotropowe [74]. Zdaniem Brooksa i Taylora [63] mniejsza szybkość ogrzewania sprzyja powstawaniu większych jednostek mezofazy, kosztem ich ilości. Patrick i współpracownicy [74] stwierdzili, że szybkość ogrzewania ma największy wpływ na rozwój anizotropowej mozaiki wityrytów węgla wyżej uwęglonych. Przemiana drobnoziarnistej anizotropowej mozaiki tworzącej się początkowo, w gruboziarnistą zachodzi bardziej gwałtownie przy wyższych szybkościach ogrzewania.

Spośród innych parametrów wpływających korzystnie na rozwój struktur anizotropowych należy wymienić podwyższone ciśnienie w czasie zestalania się stanu plastycznego i przechodzenia do półkoksu, jak również mechaniczne działanie w stadium fazy ciekłej [63].

Obecność tlenu / $> 3 \%$ / w atmosferze otaczającej powoduje wzrost zsięczenia układu karbonizowanego i wpływa niekorzystnie na proces formowania się struktur anizotropowych.

Podczas karbonizacji węgla zachodzą charakterystyczne zmiany ich układu porowatego.

Struktura porów w koksach otrzymanych z węgla nie przechodzących przez stan plastyczny zdaniem Evansa i Hermanna [75] jest odwzorowaniem struktury porów wyjściowych. Jeżeli węgle w czasie koksowania przechodzą przez stan plastyczny, to w stanie plastycznym następuje niszczenie struktury porów i ponowne jej tworzenie w wyższych temperaturach [76,77].

Ławring [78] twierdzi, że ogrzewanie węgla do 473 K nie powoduje zmian struktury ich porów. W temperaturach 473-573 K dostępność układu porów może być mniejsza /topiące się bituminy mogą je blokować/. W temperaturach powyżej 573 K mikropory zostają odblokowane, gdyż bituminy ulatniają się. W temperaturach powyżej 1273 K następuje ponowne zmniejszenie się dostępności porów /przebiega kondensacja układów aromatycznych i topi się substancja mineralna zawarta w węglu zamykająca pory/.

Według Ammosowa i Ammosowej [79] pory w węglach płomiennych zaczynają się tworzyć w temperaturach 653-673 K, a w węglach gazowych i koksowych powyżej 673 K.

Toda [77] uważa, że do temperatury 623 K struktura mikro-porowata węgla kamiennych nie ulega zasadniczym zmianom, natomiast powyżej tej temperatury w przypadku węgla średnio uwęglonych objętość makroporów rośnie gwałtownie, osiągając maksimum w temperaturze 673 K, co związane jest z gwałtownym rozwojem struktury pęcherzykowej w stadium plastycznym. W zakresie 673-873 K

objętość makroporów maleje, a mikroporów rośnie. Spowodowane jest to prawdopodobnie tworzeniem się mikroporów między krystalitami, na skutek wydzielania się węglowodorów i wodoru. W temperaturach powyżej 873 K objętość mikroporów obniża się, gdyż struktura półkoks ulega porządkowaniu się.

Spektroskopowe badania w podczerwieni

Spektroskopowe badania w podczerwieni pozwalają wyjaśnić niektóre zjawiska zachodzące w czasie ogrzewania węgla. Oelert [80] i Brown [81] wykazali, że w procesie ogrzewania węgla do temperatury około 673 K nie zachodzą żadne istotne zmiany. Powyżej temperatury 673 K następuje silny wzrost ilości wodoru związanego aromatycznie, a ilość wodoru w grupach metylowych i metinowych maleje.

Według Kokina i Miroszniczenki [82] wzrost stosunku intensywności pochłaniania aromatycznych wiązań C-H /3030 cm^{-1} / do intensywności pochłaniania alifatycznych wiązań C-H /2910 cm^{-1} / zachodzący z podwyższeniem temperatury ogrzewania węgla powyżej 648-674 K wskazuje, że jest to temperatura początku przemian strukturalno-chemicznych. Przemiany te prowadzą do wzajemnego oddziaływania produktów rozkładu termicznego w reakcjach polikondensacji.

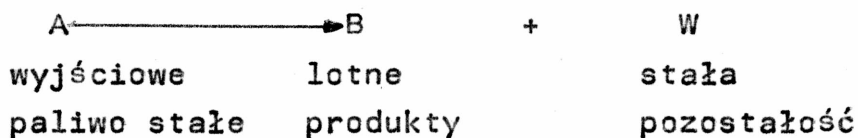
Wzrost udziału struktury aromatycznej podczas ogrzewania węgla został potwierdzony przez Shiha i współpracowników [83].

W widmach węgla ogrzanych do temperatury powyżej 773 K, prawie wszystkie pasma absorpcji stają się nierozróżnialne. Intensywność tła absorpcji z podwyższeniem temperatury ogrzewania węgla, zmienia się nierównomiernie. Wydaje się, że zmniejszenie

intensywności tła absorpcji spowodowane jest tworzeniem się ciekłych produktów rozkładu, natomiast ostre zwiększenie się /dla węgla ogrzanych powyżej 673 K/ związane jest ze zmianą struktury organicznej masy węgla, głównie w wyniku zachodzących reakcji kondensacji.

2.1.3. Tworzenie się lotnych produktów termicznego rozkładu węgla kamiennych

Proces termicznego rozkładu według Łure i współpracowników [7] schematycznie przedstawia się następująco :



Wzajemne stosunki tych produktów, jak również ich własności i skład chemiczny zależą od rodzaju paliwa oraz od warunków prowadzenia procesu, zwłaszcza od jego końcowej temperatury.

Ilość wydzielonych produktów lotnych jest funkcją temperatury i stosunku H/C w węglu oraz jest charakterystyczną cechą danego węgla, związaną z jego stopniem metamorfizmu i wewnętrzną budową [84].

Wydażność lotnych produktów otrzymanych przy wytlewaniu w retorcie Fischera-Schradera /w przeliczeniu na substancję bezwodną i bezpopiołową/ węgla kamiennych waha się w granicach [1] :

| | |
|-----------------|----------|
| prasmała | 3 - 17 % |
| gaz | 4 - 9 % |
| woda rozkładowa | 3,5 -9 % |

Skład lotnych produktów termicznego rozkładu węgla i jego zmiana w czasie procesu pirolizy związany jest z stopniem metamorfizmu i składem petrograficznym odgazowywanych węgla.

Aronow i Nesterenko [85] badając kinetykę wydzielania węgla pierwiastkowego, wodoru i tlenu z węgla gazowych stwierdzili, że szybkość wydzielania pierwiastka C osiąga najwyższą wartość w temperaturze 723 K.

T a b l i c a 2

Kinetyka wydzielania pierwiastka C, wodoru i tlenu z węgla gazowych /wg Aronowa i Nesterenki [85]/

| Temperatura /k/ | Szybkość wydzielania /w % ogólnej ilości wydzielonego pierwiastka/ | | |
|--------------------|---|------|------|
| | C | H | O |
| 623 | 10,0 | 8,0 | 6,3 |
| 673 | 10,5 | 5,6 | 10,0 |
| 723 | 39,1 | 19,8 | 18,0 |
| 798 | 32,3 | 20,5 | 12,2 |
| 973 | 4,1 | 26,1 | 38,7 |
| 1173 | 4,0 | 20,0 | 14,8 |

W miarę wzrostu temperatury ogrzewania węgla gazowych, szybkość wydzielania tlenu wykazuje dwa maksima - w temperaturze 723 i 973 K, co stanowi cechę pozwalającą odróżnić węgle gazowe od koksowych. Zdaniem Aronowa i Nesterenki [85] świadczy to o dwóch zasadniczo różnych formach połączeń tlenu z podstawowymi jednostkami strukturalnymi w tych węglach.

Więckowska, Roga i Jasieńko [86] badając proces wytłewania węgla od płomiennego do gazowego, w przedziale temperatur 623-873 K stwierdzili, że temperatura jest czynnikiem, który najbardziej wpływa na rozkład pirolityczny paliw stałych.

W badanym zakresie temperatur wydajność półkoku maleje średnio o około 17 %, od 88,6 do 72,6 % dla węgla płomiennego i od 93,1 % do 76,0 % dla węgla gazowego. Wydajność prasmoły rośnie wraz ze wzrostem temperatury wytłewania, przy czym wzrost ten jest najsilniejszy w tym samym przedziale temperatur, co spadek wydajności półkoku /623-723 K/. Ilość wody rozkładowej i gazu rośnie proporcjonalnie do wzrostu temperatury wytłewania.

Wyniki badań Więckowskiej, Rogi i Jasieńki [86] dla frakcji ziarnowej 0,08-0,2 mm i szybkości ogrzewania 5 deg/min przedstawiono w tabelicy 3.

T a b l i c a 3

Wydajność produktów wytłewania węgla w różnych temperaturach wg Więckowskiej, Rogi i Jasieńki [86]

| Rodzaj próby | Oznaczenie | Temperatura wytłewania /K/ | | | | |
|-------------------------|------------|----------------------------|------|------|------|------|
| | | 623 | 673 | 723 | 773 | 873 |
| węgiel płomien-ny | półkok | 88,6 | 86,2 | 80,0 | 77,0 | 72,6 |
| | prasmoła | 4,3 | 5,8 | 7,3 | 8,2 | 9,4 |
| | woda | 2,2 | 3,2 | 5,4 | 6,1 | 6,7 |
| | gaz | 4,9 | 4,8 | 7,3 | 8,7 | 11,3 |
| Węgiel gazowo-płomienny | półkok | 89,6 | 81,8 | 79,0 | 75,5 | 72,4 |
| | prasmoła | 1,9 | 6,9 | 8,2 | 9,3 | 9,6 |
| | woda | 4,0 | 5,8 | 6,6 | 7,9 | 8,8 |
| | gaz | 4,5 | 5,5 | 6,2 | 7,3 | 9,2 |
| Węgiel gazowy | półkok | 93,1 | 86,0 | 83,2 | 79,0 | 76,0 |
| | prasmoła | 2,9 | 6,3 | 7,3 | 9,4 | 10,2 |
| | woda | 0,4 | 2,2 | 2,2 | 3,8 | 3,8 |
| | gaz | 3,7 | 5,5 | 7,3 | 7,8 | 10,0 |

Zdaniem Kekina i współpracowników [87] produkty gazowe wydzielają się od temperatury 473 K, ciekłe natomiast praktycznie nie wydzielają się poniżej 573 K. Powyżej 633 K ciekłych produktów otrzymuje się więcej niż gazowych, a maksymalny uzysk ciekłych i gazowych produktów /76 % ogólnej ilości/ otrzymuje się przy temperaturze 703 K.

Z pracy Müllera i Grafa [88] wynika, że przy ogrzewaniu węgla powyżej 873 K, charakter chemiczny produktów lotnych ulega stale dużym przemianom /tablica 4/.

T a b l i c a 4

Sumaryczne wyniki odgazowania 100 kg węgla w różnych temperaturach/wg Müllera i Grafa [88]/

| Końcowa temperatura odgazowania | K | 873 | 1073 | 1223 |
|---|-----------------------|--------|--------|--------|
| Wydajność gazu | [m ³] | 12 | 20 | 23 |
| Wydajność koksu | [kg] | 80 | 75 | 71 |
| Wydajność smoły | [kg] | 9 + 10 | 7 | 4 |
| Zawartość w gazie CH ₄ i homologów | [% obj.] | 55 | 88 | 25 |
| Zawartość H ₂ w gazie | [% obj.] | 31 | 45 | 50 |
| Zawartość paku w smole | [%] | 12 | 30 | 57 |
| Ciepło spalania gazu | [kJ/m ³] | 31.000 | 25.100 | 21.800 |

Ruszczew [89] prowadząc odgazowanie węgla do różnych temperatur uzyskał również podobne zależności zmian wydajności i charakterystyki chemicznej produktów lotnych.

Z badań Bobrowa i Remaszewskiego [90] wynika, że w zakresie temperatur 673-773 K przyrost wydajności lotnych produktów jest największy mimo, że uzysk tych produktów rośnie dalej ze wzrostem temperatury, natomiast z badań Müllera i Grafa [88], Ruszczewa [89] oraz z wyników badań podanych przez Rogę [91, str.160] wynika, że w zakresie temperatur 773-1373 K wydajność smoły jest najwyższa przy 873 K, następnie zaś wolno spada, a wydajność gazu wzrasta w sposób ciągły w tym przedziale temperatur. W rzeczywistości

wydzielanie prasmoły z węgla zostaje na ogół zakończone w zakresie temperatur 773-823 K. Powyżej temperatury 823 K z węgla nie wydzielają się pierwotne produkty, tworzące w czasie kondensacji smołę i wodę, tylko gazy /głównie metan i wodór/. W wyjątkowych przypadkach resztki prasmoły mogą jeszcze wydzielić się powyżej temperatury 823 K; Dress i Kowalski [92] badali węgiel matowy, który jeszcze między 773-973 K wydzielił 4,2 % smoły, czyli 19 % ogólnej wydajności prasmoły. Smoła występująca w produktach odgazowania węgla w temperaturach powyżej 823 K nie powstaje w wyniku dalszego rozkładu termicznego substancji węglowej, lecz na skutek pirolizy pierwotnych produktów /głównie prasmoły/ pod działaniem temperatury panującej w strefie reakcji.

Olszanieckij i Wietrowa [93] oznaczając kinetykę wydzielania smoły metodą nieprzerywanego ogrzewania w zakresie temperatur do 1074 K, wykluczając wtórną pirolizę produktów stwierdzili, że smoła wydziela się w granicach temperatur 598-753 K z węgla gazowych, natomiast z węgla koksowych wyżej uwęglonych w zakresie 663-808 K.

Sklijar [94] uważa, że podczas ogrzewania węgla występują dwa wyraźne zakresy wydzielania lotnych produktów. Pierwszy zakres przypada przy temperaturze około 473 K, niezależnie od typu węgla, drugi - zaczyna się powyżej temperatury 573 K, przy czym temperatura jego początku rośnie ze wzrostem stopnia metamorfizmu ogrzewanego węgla.

Aronow i współpracownicy [95] stwierdzili, że elementarny skład lotnych produktów wydzielonych z węgla w zakresie do temperatur 623 K różni się znacznie od składu lotnych produktów wydzielonych w zakresie 623-823 K większą zawartością tlenu

i mniejszą zawartością węgla pierwiastkowego.

Skład elementarny lotnych produktów wydzielonych z węgla różnych stopni metamorfizmu, w zakresie temperatur ogrzewania 623-823 K, zmienia się w mniejszym przedziale /pierwiastek C 66-75 %, wodór 12-17 %, tlen 12-21 %/, niż skład elementarny tych produktów w zakresie do 623 K /różnica między maksymalną i minimalną zawartością pierwiastka węgla wynosi 18 %, wodoru 18 %, tlenu 25%/.

W miarę wzrostu stopnia uwęglenia rośnie temperatura początku rozkładu węgla. Stwierdzono, że ze wzrostem zawartości pierwiastka C w węglach oraz spadkiem zawartości tlenu, rośnie temperatura początku wydzielania gazów [85].

Temperatura początku rozkładu substancji węglowej w znacznym stopniu zależy od szybkości ogrzewania. Ze wzrostem szybkości ogrzewania rośnie temperatura początku rozkładu oraz temperatura maksymalnej szybkości wydzielania gazów [96]. Zależność podana przez Rusczeva [97] przedstawiono w tabelicy 5.

T a b l i c a 5

Zależność temperatury wydzielania gazów od szybkości ogrzewania węgla/według Rusczeva [97]./

| Szybkość ogrzewania węgla [deg/min] | | 5 | 10 | 20 | 40 | 60 |
|-------------------------------------|------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| Temperatura wydzielania gazów [K] | początkowa | 528 | 573 | 583 | 620 | 628 |
| | maksimum | 708 | 731 | 759 | 776 | 788 |

Na podstawie analizy krzywych wydzielania gazu Bobrow i Rembaszewskij [90] stwierdzili, że ze wzrostem szybkości ogrzewania jednakowy stopień rozkładu węgla uzyskuje się przy wyższych temperaturach. Zdaniem autorów proces wydzielania gazu przy wyższej szybkości ogrzewania charakteryzuje się mniejszą energią

aktywacji niż przy szybkości niższej, co wyjaśnia niższy stopień destrukcji występujący w miejscu najwyższego stadium rozkładu.

Van Krevelen i współpracownicy [98] podali, że szybkość odgazowania węgla w temperaturze maksimum odgazowania $\frac{dG}{dT}/T_{\max. \text{odg.}}$ rośnie praktycznie liniowo ze wzrostem szybkości ogrzewania. Maksymalna szybkość wydzielania lotnych produktów w jednostce czasu wzrasta proporcjonalnie ze wzrostem szybkości ogrzewania, lecz licząc na 1° szybkości wydzielania lotnych produktów pirolizy maleje [99].

Skljar i Tjutjunnikow [100] badając kinetykę wydzielania lotnych produktów podczas ogrzewania węgla do temperatury 1123 K przy różnych szybkościach ogrzewania stwierdzili, że w zakresie temperatur do 648 K szybkość ogrzewania nie wpływa na uzysk lotnych produktów; w przedziale temperatur 648-798 K ze wzrostem szybkości ogrzewania maleje wydajność lotnych produktów, natomiast od 798 do 1123 K im wyższa szybkość ogrzewania, tym wyższy uzysk lotnych produktów rozkładu węgla.

Szybkość ogrzewania ma duży wpływ na proces wydzielania prasmoły. Według Kowalskiego [1], przez ostrożne ogrzewanie do temperatury leżącej poniżej temperatury wydzielania się smoły, można w warunkach laboratoryjnych przemienić niektóre paliwa w substancje o zwiększonej zawartości pierwiastka C, bez otrzymania smoły. Szybkość ogrzewania w zakresie temperatur wydzielania prasmoły musi być optymalna - zbyt duża szybkość ogrzewania powoduje krakowanie prasmoły zanim zdąży opuścić strefę reakcji, zbyt powolne ogrzewanie również obniża wydajność prasmoły, na skutek przedłużonego czasu jej przebywania w podwyższonych temperaturach [101].

Kröger i współpracownicy [102-105] stwierdzili, że istnieje ścisły związek między wydajnością smoły, a zawartością kompleksu woskowo-żywicznego. Część woskowa dostarcza parafin i olefin o C_6-32 , część żywiczna - węglowodorów aromatycznych 3-6 pierścieniowych z dużą ilością podstawionych grup metylowych [105]. Istnieje również proporcjonalna zależność między ilością utworzonej wody rozkładowej i tlenku węgla, a zawartością kompleksu oksyhuminowego.

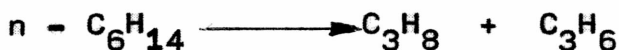
Tworzenie się lotnych produktów w czasie odgazowania węgla jest następstwem szeregu procesów, jak rozkład, uwodornienie i odwodornienie oraz kondensacja.

Najbardziej podatnymi na rozkład termiczny są połączenia węgla z heteroatomami /O,S/, które odszczepiają produkty wzbogacone w te heteroatomy / H_2O , CO_2 , H_2S /. Podatność do rozkładu pod wpływem temperatury uzależniona jest od energii wiązań, im energia wiązań większa, tym trwalsze połączenia między atomami. W oparciu o znajomość energii wiązań C-C i C-H w różnych strukturach, można stwierdzić :

- a/ połączenie węgiel-węgiel najsilniejsze jest w strukturach aromatycznych i nienasyconych, a najsłabsze w związkach parafinowych;
- b/ wiązania C-C w układach aromatycznych są silniejsze niż połączenia C-H, natomiast w parafinach odwrotnie;
- c/ w alkilobenzenach wiązanie C-H w bocznym łańcuchu jest tym słabsze, czym dłuższy jest łańcuch i im więcej jest grup alkilowych w pierścieniu benzenowym.

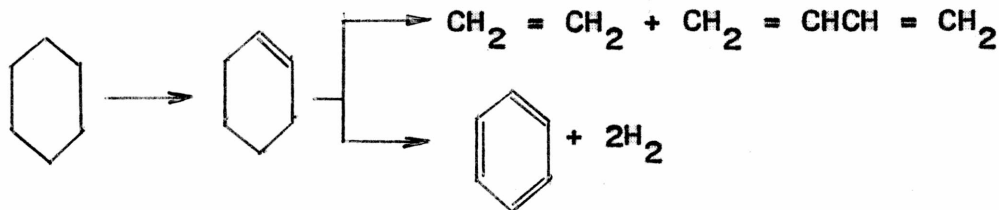
Podczas rozkładu różnych struktur przy temperaturze około 773 K zachodzą następujące reakcje [106] :

a/ węglowodory parafinowe rozszczepiają się na mniejsze według ciężaru cząsteczkowego parafiny i olefiny



węglowodory nienasycone są bardziej stabilne niż parafiny

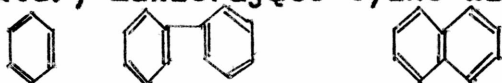
b/ Rozkład struktur naftenowych prowadzi do rozerwania pierścienia z utworzeniem olefinów; następuje również odwodornienie pierścienia z utworzeniem struktur aromatycznych



c/ Dla węglowodorów aromatycznych przemiany zachodzą w wyższych temperaturach - następują procesy kondensacyjne.

Rozpatrując termiczną stabilność węglowodorów aromatycznych, należy rozdzielić je na trzy grupy :

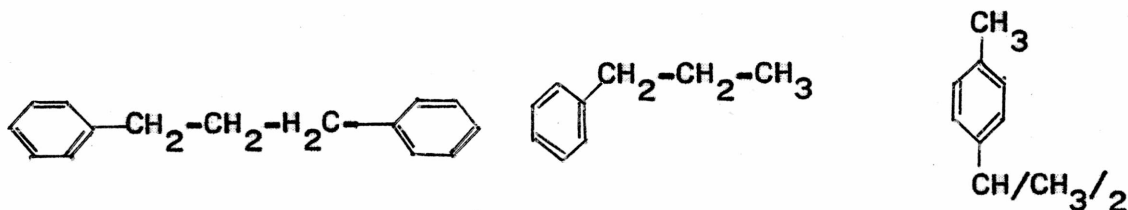
- struktury zawierające tylko wiązania Car-Car



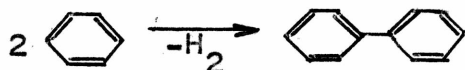
- struktury, w których występuje wiązanie Car-Calk



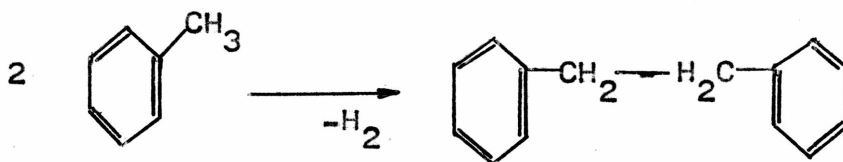
- struktury z długim łańcuchem bocznym Calk-Calk



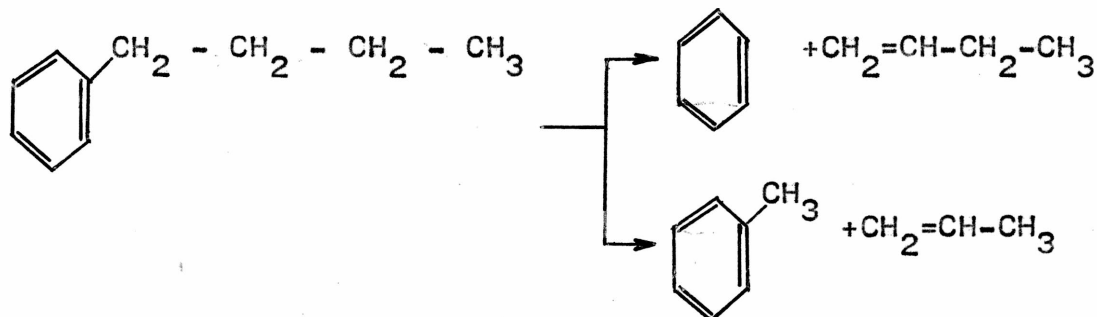
Dla substancji pierwszej grupy zachodzi kondensacja aromatycznych pierścieni z wydzieleniem wodoru



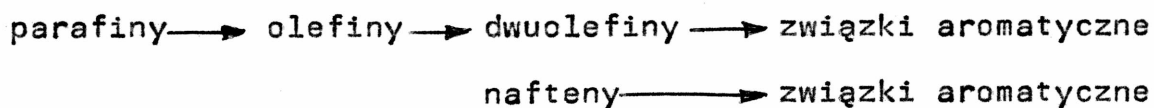
Alkiloaromatyczne węglowodory z krótkim bocznym łańcuchem kondensują poprzez metylenowy mostek :



Alkiloaromatyczne węglowodory z dłuższym łańcuchem bocznym odszczepiają go, przechodząc w węglowodory aromatyczne i olefiny :



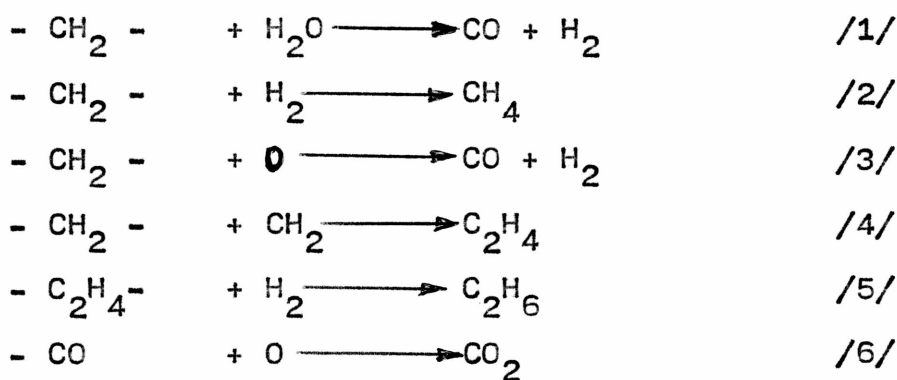
Tworzące się podczas rozpadu wyższych węglowodorów alifatycznych olefiny i dwuolefiny ulegają cyklizacji, dając w efekcie węglowodory aromatyczne. Ogólny przebieg aromatyzacji można przedstawić następująco :



Podczas ogrzewania węgla wydziela się gaz, w skład którego wchodzi : wodór, metan, tlenek i dwutlenek węgla, węglowodory gazowe /homologi metanu i etylenu/, związki siarki i azotu /głównie H_2S i NH_3 / oraz wolny azot i tlen.

Proces termicznego rozkładu substancji węglowej zapoczątkowany jest rozkładem związków tlenowych z wydzieleniem głównie CO_2 , w mniejszym stopniu CO . Olszaneckij i Wietrowa [93] podali, że gaz wydzielony z węgla gazowego przy ogrzewaniu do temperatury 603 K zawiera wyłącznie dwutlenek i tlenek węgla / CO_2 -88%, CO -12 %/. W miarę wzrostu temperatury ilość dwutlenku węgla praktycznie nie zmienia się, natomiast zawartość w gazie maleje na skutek wzrostu ilości powstającego gazu.

W procesie tworzenia produktów gazowych / CH_4 , H_2 , CO / biorą udział najprawdopodobniej mostki metylenowe - CH_2 - [107].



Zdaniem Ouchi i Hondy [107] reakcje 1:2 zachodzą najczęściej.

W zakresie temperatur do 773-873 K wodór powstaje głównie podczas rozpadu mostków metylowych oraz struktur naftenowych, natomiast w wyższych temperaturach z procesów kondensacji struktur aromatycznych. Wskazują na to badania nad zredukowanym węglem, z których wynika, że zachodzący do 873 K rozkład pirolityczny jest głównie ograniczony do niearomatycznej części struktury węgla.

Jeżeli produkty wytłewania ulegają, wtórnemu termicznemu rozkładowi, to podczas rozkładu półkoku zwiększa się głównie zawartość wodoru w gazie, natomiast przy rozkładzie prasoły powstaje CO , H_2 i CH_4 [1].

Występowanie azotu elementarnego w gazach wytlewnych wynika raczej z obecności powietrza w układzie reakcyjnym na początku procesu wytlewania, niż z rozkładu termicznego substancji węglowej. W zakresie temperatur do 873 K tylko około 28 % całości azotu związanego z substancją węglową przechodzi do lotnych produktów, a w gazie azot występuje prawie całkowicie pod postacią amoniaku [108]. Rozkład amoniaku do azotu wolnego zachodzi w wyższych temperaturach /1073-1173 K/.

Bronsztejn i współpracownicy [109] podali, że podczas ogrzewania węgla wolny azot wydziela się najintensywniej w dwóch zakresach temperatur do 773 K i 973 - 1073 K. W zakresie temperatur 773-973 K w gazie na ogół nie występuje wolny azot, co potwierdza, że nie pochodzi on z rozkładu węgla. Udział azotu w gazie może wynosić nawet kilkanaście procent z uwagi na objętość powietrza występującego w układzie reakcyjnym i niewielka ilość /kilka procent/ gazu wydzielanego do temperatury 773 K.

Z badań własnych [110] wynika, że jeżeli z układu reakcyjnego usunięte zostanie powietrze, to w gazach wydzielonych do temperatury 873 K praktycznie nie stwierdza się obecności N_2 . W wyższych temperaturach wolny azot tworzy się głównie z rozkładu heterocyklicznych struktur zawierających azot i z rozkładu amoniaku.

2.2. Szybka piroliza węgla kamiennych

Proces szybkiej pirolizy można podzielić na :

- szybkie wytlewanie w zakresie do 1273 K /najczęściej w zakresie temperatur 873-1073 K/
- szybką pirolizę wysokotemperaturową do temperatur 10000 K /15000 K/

Szybkie wytłewanie pozwala uzyskać o wiele wyższe wydajności produktu smołowego, niż w tradycyjnym koksowaniu. Ponieważ stosuje się duże szybkości ogrzewania, krótkie czasy reakcji i szybkie wyprowadzanie lotnych produktów termicznego rozkładu węgla ze strefy reakcji, produkt smołowy ma charakter pierwotny - wielko-cząsteczkowy [111].

W procesach szybkiego wytłewania węgla stosuje się najczęściej technikę złoża fluidalnego, strumienia gazu nośnego, stałego nośnika ciepła oraz technikę swobodnego opadania [112].

Przez zwiększenie szybkości ogrzewania i temperatury reakcji można doprowadzić do zaniku produktu smołowego. Mamy wówczas do czynienia z szybką pirolizą wysokotemperaturową, której produktami są : stała pozostałość i gazy zawierające dużo węglowodorów nienasyconych, głównie acetylen i etylen.

Najczęściej stosowanymi źródłami wysokich temperatur są : piec łukowo-zwierciadlany, lasery, rura błyskowa, łuk elektryczny i dysza plazmowa [113].

Zagadnienie szybkiej pirolizy wysokotemperaturowej zostało szeroko przedstawione w pracy M.Ihnatowicz [114] oraz przez innych autorów [113,115-118].

Interesujące badania nad powolnym i szybkim termicznym rozkładem węgla gazowo-płomiennego przeprowadził Peters [119,120], stosując szybkość ogrzewania 5 i 50000 deg/min /używając koksowego nośnika ciepła o temperaturze 973 K/. Wydajność prasmoty z szybkiego ogrzewania wynosiła 18,7 % i była 1,67 razy wyższa, natomiast wydajność wody wytłewnej i gazu była 0,80 razy niższa, niż przy wolnym ogrzewaniu. Wskazuje to na mniejszy stopień rozkładu termicznego produktów wydzielonych przy szybkim odgazowaniu.

Gaz z szybkiego odgazowania wykazywał znacznie większą zawartość węglowodorów nienasyconych, kosztem zawartości alifatów oraz wodoru.

Krasew i Czuchanow [121] prowadzili proces pirolizy węgla w dwóch laboratoryjnych aparatach : pieriodycznym ze stałym nośnikiem ciepła /krzemionka/ i w aparacie o ruchu ciągłym z gazowym nośnikiem ciepła - CO_2 . Ze wzrostem temperatury pirolizy węgla, wydajność smoły wzrasta osiągając maksimum około 15 % przy 908 K /system określony/, a na aparaturze z gazowym nośnikiem ciepła około 19 % przy 973 K. Stanowi to 2-3 raza więcej niż z retorty Fischera i Schrödera. W pierwszych 8 sekundach procesu przy temperaturze 873 K wydziela się 67 % wszystkich nienasyconych węglowodorów, 50 % CO i tylko 29 % H_2 . W tej samej temperaturze w ciągu 20 sekund wydziela się 80 % nienasyconych węglowodorów, 70 % CO, około 40 % H_2 i 65 % CO_2 .

Bertling i Peters [122] stosując stały nośnik ciepła /30:1 w stosunku do węgla/ uzyskali z węgla gazowo-płomiennego w temperaturze 873 K bardzo wysoką wydajność produktów ciekłych 26,4 %, co stanowi 1,78 raza więcej niż wynosiła wydajność tych produktów z wytlewania w retorcie Fischera-Schrödera.

Budjak i współpracownicy [123] oraz Kuszarczew i współpracownicy [124] prowadzili szybkie wytlewanie przy użyciu piasku kwarcowego jako stałego nośnika ciepła. Autorzy stwierdzili, że najwyższe wydajności prasmoły uzyskuje się przy temperaturze 873 K / o 40 % więcej niż w retorcie Fischera-Schrödera/.

Metody stosujące stały nośnik ciepła charakteryzują się wysokim współczynnikiem przenoszenia ciepła, związanym z pojemnością cieplną nośników. Porównanie pojemności cieplnej nośników gazowych i koksowych wskazuje na wyraźną przewagę nośnika koksowego

Pojemność cieplna 1 m³ koksiku o temperaturze 1073 K wynosi 500.000 kJ, podczas gdy pojemność cieplna 1 m³ gazu w tej samej temperaturze około 420 kJ [112] .

Odgazowanie węgla przy zastosowaniu stałego nośnika ciepła dostarcza również gazów mocnych - nie rozrzedzonych gazem obiegowym, jednocześnie stwarza wiele trudności z utrzymaniem dużych ilości nośnika w obiegu.

Najwięcej uwagi poświęcono opracowaniu metod szybkiego wytlewania przy zastosowaniu gazowego nośnika ciepła, szczególnie metod fluidyzacyjnych oraz transportu pneumatycznego. Główną bardzo ważną zaletą procesów fluidalnych jest stałość temperatury prawie w całej masie ładunku oraz stosunkowo wysoki współczynnik przewodzenia ciepła, co umożliwia pełne i równomierne odgazowanie węgla. Odgazowanie w złożu fluidalnym wymaga jednak stosowania wąskich frakcji ziarnowych paliwa [125] i precyzyjnego utrzymywania szybkości przepływu gazów, jak również prowadzenia procesu w sposób zabezpieczający przed spiekaniem się ziaren węglowych.

Jones i współpracownicy [126] prowadząc czterostopniowe fluidalne wytlewanie w temperaturach około 593, 723, 813 i 1143 K, uzyskali około 24 % produktów ciekłych.

Stone i współpracownicy [127] oraz Riedl i współpracownicy [128] badając proces fluidalnego wytlewania stwierdzili, że w miarę wzrostu temperatury i czasu wytlewania maleje zawartość części lotnych w półkoksie. Zawartość części lotnych w koksiku malała od 14,9 do 7,3 % przy wzroście temperatury procesu od 793 do 953 K. Uzyskane produkty smołowe /14,9 % przy temperaturze 873 K/ charakteryzowały się znaczną zawartością olefin /25%/ i stosunkowo niską zawartością związków aromatycznych /53,4 %/.

Więckowska, Roga i Jasieńko [86] badając proces wytlewania węgla kamiennych w złożu stacjonarnym i fluidalnym stwierdzili, że zasadniczy charakter zmian zachodzących w półkoksach w miarę wzrostu temperatury odgazowania jest taki sam dla obu sposobów wytlewania, przy czym dla półkoksów otrzymanych podczas wytlewania fluidalnego jest on opóźniony o pewną fazę, co spowodowane może być dużo krótszym czasem pozostawania węgla w fazie fluidalnej w strefie reakcji. Półkoksy z wytlewania fluidalnego w odróżnieniu od półkoksów z wytlewania stacjonarnego wykazywały wyższą zawartość części lotnych, niższą zawartość pierwiastka węgla i wodoru oraz zawierały dużo większą liczbę porów o bardzo cienkich ściankach.

Ciekawą odmianą odgazowania fluidalnego jest proces autotermiczny, w którym część węgla zostaje spalona celem dostarczenia potrzebnego do odgazowania ciepła. Badania nad autotermiczną karbonizacją węgla prowadzone były w Instytucie Chemicznej Przeróbki Węgla w Zabrzu [129-131]. W procesie tym następuje częściowe spalanie produktów lotnych, co powoduje znaczne obniżenie uzysku smoły. Według Zielińskiego [112] wydajność smoły z odgazowania autotermicznego węgla o zawartości 40 % części lotnych wynosi 1,5 %, natomiast z odgazowania z doprowadzeniem gorących spalin 9,5 %.

Boduszyński i Dobiech [132] badali smołę otrzymaną z węgla płomiennego z instalacji półtechnicznej w fazie fluidalnej IChPW, której wydajność wynosiła 18-20 %.

Zwiększenie szybkości przepływu gazu nośnego powoduje przejście ze stanu fluidalnego w stan transportu pneumatycznego.

Zaletą wytłewania w strumieniu gazów nośnych jest duża przepus-
towość, przy na ogół mniejszej aparaturze w porównaniu z flui-
dyzacyjną oraz duża tolerancja szybkości przepływu gazów w za-
kresie 10-25 m/s /w procesie fluidalnym 0,3-0,6 m/s/. Mniej ko-
rzystną cechą jest krótki czas odgazowania /nie zawsze wystar-
czający, szczególnie przy większych ziarnach węglowych/ oraz
niższy współczynnik przenoszenia ciepła.

A.Ihnatowicz i E.Rusin [133] zajmując się odgazowaniem węgla
kamiennych w strumieniu gorących gazów nośnych w ruszce spiralnej,
w zakresie temperatur 900-1100 K stwierdzili, że otrzymana smoła
/5 % wydajności/ zawierała prawie 80 % składników takich, jak
asfalty, żywice, wielkocząsteczkowe związki kwaśne i zasadowe.

Rusin [111] prowadząc szybkie wytłewanie węgla w strumieniu
azotu w temperaturze 873 K, z szybkością ogrzewania 120 deg/s,
uzyskał wydajność surowego produktu smołowego w przybliżeniu
równą wydajności prasmoły z wytłewania według Fischera-Schrödera
/13,7 %/ mimo, że węgiel w procesie szybkiego wytłewania pozbawio-
ny został tylko około 1/3 zawartości części lotnych. Otrzymany
produkt smołowy miał własności zbliżone raczej do własności paku,
niż do własności tradycyjnych smół węglowych.

Loison i Chaurin [134] ogrzewając węgiel z szybkością
1000-1500 deg/s do temperatury 1323 K, uzyskali z węgla o zawar-
tości 86 % pierwiastka C aż 27 % produktu smołowego.

Eddinger i współpracownicy [135] badali odgazowanie węgla w stru-
mieniu gazów nośnych przy bardzo dużych szybkościach około
2500 deg/s i przy bardzo krótkim czasie reakcji - około 40-80 ms.
W tych warunkach otrzymali więcej gazu, niż wynikałoby to z zawar-
tości części lotnych w węglu, natomiast smoły nie otrzymali.

Podczas wydzielania się lotnych substancji przy bardzo szybkim ogrzewaniu węgla, uzyskuje się wyższą wydajność produktów lotnych, niż należałoby tego oczekiwać na podstawie zawartości części lotnych, oznaczonej zgodnie z normami, przy czym znaczna frakcja produktów lotnych wydziela się już w ciągu bardzo krótkiego czasu /około 100 ms/. Jednocześnie stwierdza się, że ze wzrostem szybkości ogrzewania rośnie stosunek wydajności smoły do gazu.

Próby wyjaśnienia powyższych zjawisk podjęte przez szereg autorów omówiła M. Ichnatowicz [114]. Wielkocząsteczkowe produkty lotne otrzymane w procesach szybkiego rozkładu termicznego węgla są podobne pod względem składu chemicznego do węgla wyjściowego. Szybkie wydzielanie się tych produktów w pierwszym stadium termicznego rozkładu węgla związane jest z procesami o małej pozorniej energii aktywacji /8-63 kJ/mol/, co świadczy, że nie mogą to być procesy chemiczne lecz fizyczne. Wydaje się więc prawdopodobne, że wydzielanie się tych lotnych produktów wielkocząsteczkowych spowodowane jest unoszeniem przez gazy dużych fragmentów substancji węglowej znajdującej się w stanie płynnym /metaplast/, wydzielaniem się dużych cząsteczek wyparowujących z powierzchni węgla lub też uchodzeniem cząsteczek mniejszych, które następnie gwałtownie polimeryzują. Wszystkie te zjawiska mogą też występować równocześnie. Zachodzą one w tym większym stopniu, z im większą szybkością węgiel jest ogrzewany. Przy powolnym ogrzewaniu węgla w złożu stacjonarnym takie fragmenty struktury węgla nie mogą ujść z układu reakcyjnego, dopóki nie przereagują w jakiś sposób w procesach chemicznych, dając przede wszystkim produkty nielotne i małe ilości gazów.

Badania procesu pirolizy w warunkach laboratoryjnych prowadzone są najczęściej przy użyciu różnego rodzaju retort, wypełnionych węglem w stanie nieruchomym. Z uwagi na niski współczynnik przewodzenia ciepła węgla /około 1 kJ/m.min.deg/ ograniczona jest wymiana ciepła między ziarnami węglowymi. Uniemożliwia to stosowanie wysokich szybkości ogrzewania, co powoduje wydłużenie czasu trwania procesu oraz wymaga stosowania małych naważek węgla. Niemniej jednak metody odgazowania węgla w złożu stacjonarnym charakteryzują się prostą techniką i łatwą regulacją, można je stosować dla węgla całej skali uwęglenia, ponieważ spiekalność węgla w zasadzie nie przeszkadza. Metody te umożliwiają oznaczenie wszystkich produktów odgazowania, a jednocześnie nie stwarzają problemów typowych dla odgazowania w złożu ruchomym - odpylanie, kondensacja par smołowych oraz kłopoty z nadmiarem gazu obiegowego lub koksiku. Dlatego zagadnieniem pirolizy węgla w złożu stacjonarnym zajmowało się wielu autorów [86,87,90,93,110, 136-146].

Spośród wielu projektów retort do badania procesów pirolizy na uwagę zasługuje retorta opisana przez Dziubalskiego, Kortę i Lasonia [146]. Zasadniczy trzon retorty stanowią dwie umieszczone pionowo stalowe rury, połączone poziomym kanałem. Jedna z tych rur, będąca rurą reakcyjną umieszczona jest w piecu elektrycznym, druga natomiast, pełniąc rolę komory schładzania jest wypełniona azotem. Zasadniczą zaletą retorty polega na tym, że można szybko przemieszczać koszyczek z wsadem z rury reakcyjnej do rury schładzającej, co umożliwia przerywanie pirolizy w dowolnym momencie i "zamrażanie" struktur pirolizatu.

Więckowska, Roga i Jasieńko [86] prowadząc wytłewanie w reaktorze Jenknera w zakresie temperatur 623-873 K, stosując dwie szybkości ogrzewania 5 i 15 deg/min stwierdzili, że wydajność półkoks i gazu jest większa, a prasmoły mniejsza przy wyższej szybkości ogrzewania.

Bobrow i Rembaszewskij [90] badali wpływ szybkości ogrzewania na skład i własności produktów rozkładu węgla, stosując szybkości ogrzewania 0,5 i 40 deg/min. Skład określano rozdzieleniem karbonizatu na trzy składowe i rozpuszczalne w benzenie, oleju antracenyowym i nierozpuszczalne w tych rozpuszczalnikach. Autorzy stwierdzili, że maksymalny uzysk ekstraktu benzenowego nie zależy od szybkości ogrzewania węgla, natomiast temperatura maksymalnego uzysku ekstraktu ze wzrostem szybkości ogrzewania przesuwają się w stronę wyższych temperatur.

2.3. Metody badań lotnych produktów szybkiej pirolizy węgla kamiennych

2.3.1. Badania produktów smołowych

Smoły węglowe pod względem swego składu chemicznego stanowią mieszaniny kilku tysięcy związków o różnym charakterze oraz własnościach fizycznych i chemicznych [147], dlatego istnieją znaczne trudności w identyfikacji poszczególnych związków chemicznych. Liczba poznanych związków wchodzących w skład smoły nie przekracza 3 % [148]. Ponieważ smoły węglowe stanowią złożone systemy grup składników o różnych masach cząsteczkowych [149] badania smół i ich frakcji prowadzi się najczęściej metodami

grupowej analize, w której mieszaninę wyjściową rozdziela się na węższe grupy i frakcje połączeń chemicznych, które następnie poddaje się analizie chemicznej i fizycznej [111].

Spośród wielu metod badania składu chemicznego produktów smołowych na uwagę zasługują metody chromatograficzne, ekstrakcyjne oraz instrumentalne - spektrofotometryczne, ponieważ mają one charakter zachowawczy i na ogół nie powodują istotnych zmian w składzie smoły. Stosowane są również metody destylacyjne, szczególnie do wstępnego rozdziału smół na wąskie frakcje. W czasie prowadzenia destylacji w smołach mogą jednak zachodzić procesy destrukcyjne pod działaniem podwyższonej temperatury, co można zmniejszyć prowadząc rozdział smół na drodze destylacji próżniowej lub molekularnej.

Metody badań stosowane przez różnych autorów można sprowadzić na ogół do prostego schematu :

wstępny rozdział produktu smołowego, wydzielenie związków kwaśnych i zasadowych, rozdział chromatograficzny oleju neutralnego, badania otrzymanych grup połączeń chemicznych.

Wstępny rozdział polega bądź na rozdestylowaniu produktu smołowego na węższe frakcje [122,150-152], bądź też na selektywnej ekstrakcji rozpuszczalnikami organicznymi [5,111,132,153,154]. Wydzielanie związków kwaśnych i zasadowych prowadzi się najczęściej przy pomocy roztworów NaOH i H_2SO_4 . Zdaniem Rusina [111], substancje nierozpuszczalne w H_2SO_4 stanowią produkty polimeryzacji części substancji węglowej, rozpuszczalnej w eterze etylowym, pod wpływem katalitycznego działania kwasu siarkowego.

Rozdział chromatograficzny oleju neutralnego często poprzedzony jest wydzieleniem asfaltenów, przy czym stosowane są różne rozpuszczalniki, jak : n-heptan [150], eter naftowy [111,153,155], benzyna apteczna [156].

Metody chromatograficzne stosowane były przez wielu autorów do oznaczania składu grupowego smół [111,132,153,157-164], ekstraktów [111,165] i hydrogenizatów węglowych [152,165,166], plastycznej masy otrzymanej w polu odśrodkowym [173,174] oraz smół z żupków palnych [167-169].

Wyodrębnione przez Rusina [111] z produktów pakowych, otrzymanych z szybkiego wytłewania węgla, grupy i frakcje połączeń chemicznych są substancjami wielkocząsteczkowymi o wysokich współczynnikach załamania światła i dużym zróżnicowaniu ciężaru cząsteczkowego.

Karr i współpracownicy [163] na drodze chromatografii kolumnowej z tlenkiem glinu i identyfikacji metodą absorpcji w nadfiolecie, wykryli obecność 70 związków we frakcji /563-588 K/ smoły niskotemperaturowej, w tym fenantren oraz alkilowe pochodne naftalenu, dwubenzofuranu i fluorenu. Podobną metodą Estep i współpracownicy [162] wydzieliли i zidentyfikowali poszczególne alkilonaftaleny zawarte w olejach obojętnych uzyskanych z niskotemperaturowych smół. Marucz i Lenkiewicz [160] przy rozdziale na kapilarnej kolumnie smoły wysokotemperaturowej zarejestrowali 242 piki, z których zidentyfikowali 84, co stanowiło około 80 % całej masy smoły wrzącej do 773 K. Spośród tych połączeń wykryto niskowrzące węglowodory aromatyczne, związki pirydynowe, naftalen, metylonaftaleny, dwufenyl, acenaften i wyżej skondensowane związki, jak fenantren, antracen, piren, benzofluoren, chryzen. Autorzy wykazali, że podwyższenie temperatury pirolizy mocno obniża zawartość fenoli w smole, a podwyższa zawartość aromatycznych węglowodorów, co może świadczyć o przebiegu reakcji rozkładu fenoli z odszczepieniem grupy OH.

W wyniku oddzielenia ze smoły związków kwaśnych i zasadowych otrzymuje się olej neutralny, stanowiący mieszaninę węglowodorów i obojętnych związków tlenowych. Rumjancewa [158,159] badając smołę pierwotną ze słabospiekającego węgla, uzyskała około 65 % oleju neutralnego i stwierdziła, że obojętne związki tlenowe badanej smoły pierwotnej składają się z 55 % hydroksylowych i 45 % karbonylowych związków. Zdaniem Bronszteina, Makarowa i Płatonowa [153] neutralne związki tlenowe zawierają do 80 % alkiloaromatycznych i aromatycznych ketonów, im wyższa szybkość ogrzewania, tym wyższy ciężar cząsteczkowy tych związków. Makarów [157] badając węglowodory wydzielone z oleju neutralnego metodą chromatografii żelowej stwierdził, że zawartość frakcji węglowodorowej w smole otrzymanej przy ogrzewaniu węgla do temperatury 703 K z szybkością ogrzewania 3 deg/min jest około 2 razy większe /23,1 %/ niż przy szybkości ogrzewania 10 deg/min /11,6%/. Wyższą wydajność frakcji węglowodorowej w wyższych zakresach temperatur uzyskuje się również przy wolniejszym ogrzewaniu [170]. Dużo interesujących informacji odnośnie składu i budowy produktów pirolizy można uzyskać z badań za pośrednictwem spektrometrii masowej [171-173].

Marzec i Bodzek [171] badając frakcję produktu wytłewania węgla, wrzącą powyżej 493 K stwierdziły obecność około 210 związków w tym - 19 tlenu i 32 związki azotu. W badanym produkcie występują węglowodory aromatyczne zawierające od jednego do siedmiu pierścieni aromatycznych w układach skondensowanych, przy czym dominują węglowodory o dwóch, trzech i czterech pierścieniach aromatycznych.

Byczew i współpracownicy [173], stwierdzili, że większa część produktów pirolizy węgla to aromatyczne i hydroaromatyczne związki. Autorzy wykryli 23 homologiczne szeregi węglowodorów od C_nH_{2n+2} do C_nH_{2n-40} .

Loison i Chaurin [134] w oparciu o paramagnetyczny rezonans elektronowy stwierdzili w smołe obecność układów strukturalnych zawierających 7-8 skondensowanych pierścieni.

Produkt smołowy otrzymany z procesu odgazowania węgla, a szczególnie z procesów szybkiej pirolizy węgla ma bardzo złożony, wielkocząsteczkowy charakter.

Stosunkowo łatwo można zidentyfikować połączenia chemiczne występujące w najlżejszych frakcjach, jednak udział tych frakcji w całej masie produktu smołowego wynosi kilka procent. Ponadto charakter tych frakcji nie jest typowy dla struktury węgla jako całości [111].

Identyfikacja związków chemicznych występujących w ciężkich frakcjach węglowodnorodnych, pakach i ekstraktach węglowych napotyka na duże trudności, a przeważnie jest niemożliwa. Możliwe jednak jest badanie wąskich frakcji połączeń chemicznych wydzielonych z tych produktów przy założeniu, że każda frakcja reprezentowana jest przez średnią, statystyczną cząsteczkę. Założenie to stanowi podstawę strukturalnej analizy grupowej, przy czym pojęcie średniej cząsteczki nie można utożsamiać ze ściśle określoną cząsteczką, albo podstawową jednostką molekularną, ponieważ pojęcie to stanowi tylko rodzaj modelu matematycznego.

Metody strukturalnej analizy grupowej oparte na wynikach analizy elementarnej lub oznaczeń własności fizykochemicznych

/współczynnik załamania światła, gęstość i średnia masa cząsteczkowa/ dostarczają informacji o strukturze średniej cząsteczki badanej grupy połączeń chemicznych.

Informacje te dotyczą rozdziału atomów węgla /udziały węgla aromatycznego, naftenowego i parafinowego/, zawartości pierścieni aromatycznych i naftenowych oraz rodzaju ich uporządkowania w średniej cząsteczce danej grupy połączeń. Metody strukturalnej analizy grupowej zostały szeroko omówione przez van Krevelena i Schuyera [23], Jurkiewicza i Rosińskiego [24] oraz Rusina [111].

Wykorzystując wyniki analizy elementarnej, Jurkiewicz i Zieliński [174] opracowali metodę graficzno-statystyczną pozwalającą na bliższe poznanie struktury paliw, usystematyzowanie całości związków organicznych oraz przedstawienie poszczególnych typów reakcji /uwęglenia, uwodornienia, hydrolizy, dekarboksylacji, utleniania, alifatyzacji, aromatyzacji i in./. Sposób interpretacji wyników analizy elementarnej produktów smołowych, przedstawiony przez Jurkiewicza [175,176] pozwala na szybkie scharakteryzowanie produktów smołowych i może mieć praktyczne zastosowanie w klasyfikacji smół.

Na podstawie wyników analizy elementarnej oblicza się wskaźnik aromatyzacji N oraz liczbę pierścieni B

$$N = \frac{4C_A}{H_A} = \frac{C_W}{3H_W} \quad ; \quad B = \frac{3N^2 - 12N + 16}{16}$$

gdzie : C_A/C_W / - zawartość węgla w % atomowych /wagowych/
 H_A/H_W / - zawartość wodoru w % atomowych /wagowych/

Zdaniem Jurkiewicza i Rosińskiego [5] oraz Zielińskiego [125], wskaźnik aromatyzacji N kształtuje się odpowiednio :

| | |
|---|---------|
| węgle kamienne /od płomiennych do chudych/ | 5 - 10 |
| półkoksy z węgla kamiennych /temperatura 773 K/ | 9 - 10 |
| koksy z węgla kamiennych /temperatura 1273 K/ | 90 -170 |
| smoły wylęgane z węgla kamiennych | około 3 |
| smoły koksownicze | 5,3-6,7 |
| pak ze smoły koksowniczej | 6,7-8,6 |

Badania produktów smołowych z procesów szybkiej pirolizy węgla napotykają na duże trudności związane z charakterem tych produktów. Produkty smołowe otrzymane z szybkich metod odgazowania są mało stabilne, wykazują skłonność do polimeryzacji, a z uwagi na dużą zawartość substancji nieodpornych termicznie, przy destylacji tworzą pak i łatwo koksują [111]. Przemiany zachodzące w produktach smołowych po ich wydzieleniu można ograniczyć stosując inhibitory reakcji lub przechowywać próbki w atmosferze obojętnej przy niskich temperaturach.

Badania prowadzone przez Boduszyńskiego i Dobiecha [132] wykazały jednak, że w smole z wylęgania fluidalnego przechowywanej w dość łagodnych warunkach /temperatura około 277 K/ po okresie 16 miesięcy zaszły przemiany o charakterze reakcji kondensacji i polimeryzacji, w wyniku czego wzrasta zawartość składników nierozpuszczalnych w stosowanych rozpuszczalnikach. Autorzy stwierdzili ponadto, że przechowywane smoły w coraz to wyższych temperaturach pogłębia powyższe przemiany, wzrasta zawartość składników nierozpuszczalnych w benzenie, chloroformie i acetonie, natomiast zawartość asfaltenów praktycznie się nie zmienia.

Potwierdzają to badania Lewina [151], który stwierdził, że w miarę wzrostu temperatury destylacji smoły następuje intensywne tworzenie substancji nierozpuszczalnych w toluenie kosztem zmniejszenia zawartości maltenów, natomiast zawartość asfaltenów praktycznie nie zmienia się.

2.3.2. Składowość produktów gazowych

Głównymi składnikami produktów gazowych otrzymanych podczas odgazowania węgla są wodór i metan. Zawartość tych składników w gazie wytłelnym z retorty Fischera-Schradera wg Kowalskiego [1] waha się w granicach : H_2 - 20-30 %, CH_4 - 40-60 %, natomiast w oczyszczonym gazie koksowniczym wg Rogi 91 : H_2 - 45-55 %, CH_4 - 20-30 %. Oprócz wodoru i metanu w gazie występują tlenek i dwutlenek węgla, węglowodory gazowe /homologi metanu i etanu o C_2-C_4 /, związki siarki i azotu /głównie H_2S i NH_3 /.

Analiza mieszanin gazowych z odgazowania węgla napotyka jednak na trudności wynikające ze znacznych różnic we własnościach fizykochemicznych gazów nieorganicznych i węglowodorów. Gazy nieorganiczne cechują się małym zróżnicowaniem wielkości współczynnika podziału, natomiast węglowodory wykazują wysokie powinowactwo adsorpcyjne.

Z tego powodu, jeśli nie można prowadzić analizy z programowaniem temperatury, dobór dla obu tych związków jednego, wystarczająco skutecznie działającego wypełnienia kolumny chromatograficznej nie jest możliwy [177].

Gazy nieorganiczne oraz lekkie węglowodory gazowe można rozdzielać na typowych adsorbentach takich jak węgiel aktywny [200-202].

Silikażel [181,182] oraz sita molekularne 5A i 13X [178,183,184]. Można również stosować szkło mikroporowate [185].

Typowa mieszanina gazów z odgazowania węgla, w zależności od stosowanego wypełnienia kolumny, rozdziela się w następującej kolejności :

węgiel aktywny : $H_2, /O_2 + N_2/, CO, CH_4, CO_2, C_2H_4, C_2H_6, C_3H_6, C_3H_8$

sito cząsteczkowe 5A: $H_2, O_2, N_2, CH_4, CO, C_2H_6, C_3H_8, CO_2, C_2H_4, C_3H_6$

silikażel i szkło porowate : $H_2, O_2 + N_2, CO, CH_4, C_2H_6, CO_2, C_2H_4,$

C_3H_8, C_3H_6

Najlepszy rozdział uzyskuje się przy zastosowaniu zeolitów /sit molekularnych/, jednak konieczne jest stosowanie programowania temperatury kolumny, ponieważ dwutlenek węgla i węglowodory /poza CH_4 / ulegają desorpcji w temperaturach ponad 423 K. Analiza w warunkach izotermicznych w wyższych temperaturach pogarsza natomiast rozdział gazów trwałych.

W przypadku stosowania węgla aktywnego, silikażelu i szkła porowatego tlen i azot na ogół dają wspólny pik, za którym ukazuje się pik tlenku węgla, niejednokrotnie trudny do oddzielenia od pików $/O_2 + N_2/$.

Lekkie węglowodory gazowe wychodzą z kolumny wypełnionej węglem aktywnym w kolejności ich temperatur wrzenia, jednak z uwagi na wysokie powinowactwo adsorpcyjne węglowodorów do wypełnienia, rozdział możliwy jest w wyższych temperaturach [186].

W wypadku stosowania żeli krzemionkowych i glinowych, zeolitów oraz szkieł porowatych węglowodory nienasycone ulegają desorpcji z reguły później niż węglowodory nasycone, wskutek specyficznego oddziaływania pomiędzy wiązaniami π związków nienasyconych i ładunkami dodatnimi skupionymi na powierzchni tego typu adsorbentów [187].

Analiza gazów pirolitycznych wymaga stosowania programowania temperatury. W warunkach analizy izotermicznej pełny rozdział można uzyskać w analizie dwustopniowej, przy czym dla węglowodorów do około C_3 stosować można zwykle układy adsorpcyjne [181] a dla węglowodorów wyższych adsorpcyjno-podziałowe lub podziałowe [177,181,183]. Do najczęściej stosowanych faz stacjonarnych należą : skwalan, heksadekan, glikole, nityle, ftalany itp.

Dużym ułatwieniem w analizie mieszanin gazowych grup związków o różnym charakterze może być stosowanie chromatografów wyposażonych w kilka równoległych kolumn rozdzielczych z niezależnymi przepływami gazu nośnego, osobnymi dozownikami i detektorami. Cvejanowicz [183] na chromatografie z dwoma kolumnami podziałowymi i jedną adsorpcyjną rozdzielił $H_2, O_2, N_2, CO, CO_2, CH_4$ i wyższe węglowodory.

Waksmundzki i współpracownicy [177] prowadzili analizę gazu ziemnego i gazów przemysłowych na trzech układach rozdzielających w temperaturze otoczenia /290-295 K/ :

- I sito molekularne 5A + węgiel aktywny /12:1/, gaz nośny - wodór, kolejność rozdziału O_2, N_2, CH_4, CO
- II silikażel szerokoporowaty blokowany 5 % ftalanu dwubutyłu, gaz nośny-wodór, kolejność rozdziału : $/O_2 + N_2 + CH_4/, C_2H_6, CO_2, C_3H_8, C_4H_{10}$
- III węgiel aktywny blokowany 0,5 % sześcionitrylopropionowego eteru mannitu zmieszany z dodatkiem D /4:1/, gaz nośny - argon kolejność rozdziału : $H_2, /N_2+O_2/, CO, CH_4, CO_2$.

Układ dwóch kolumn stosowany był przez Ihnatowicza [114] przy analizie gazowych produktów szybkiej pirolizy węgla. Na kolumnie pierwszej wypełnionej sitami molekularnymi 5A, przy

temperaturze pokojowej rozdzielano i oznaczano wodór, tlen, azot, metan i tlenek węgla. Kolumny drugiej wypełnionej żelazem krzemionkowym, modyfikowanym 3 % octoilem S używano do rozdzielania węglowodorów, dwutlenku węgla i siarkowodoru.

Jeśli dysponuje się tylko jednym chromatografem wyposażonym w jedną kolumnę rozdzielczą, bez działającego programowania temperatury, pełną analizę gazu można prowadzić w dwojaki sposób :

- a/ wymieniając kolumny z odpowiednimi wypełnieniami,
- b/ prowadząc analizę przy dwóch różnych temperaturach.

Mimo istnienia obszernej literatury dotyczącej procesów pirolizy węgla, brak było systematycznych prac nad ustaleniem zależności między wydajnością, własnościami, składem i budową produktów pirolizy węgla od szybkości ich ogrzewania.

Wydawało się więc celowym podjęcie badań nad tym zagadnieniem na węglach całej skali uwęglenia, ze szczególnym uwzględnieniem metod takich, jak strukturalne badania rentgenograficzne węgla i półkoksów, badania mikroskopowe półkoksów, analiza chromatograficzna gazów,

III. CEL PRACY

Celem pracy było poznanie :

- a/ wpływu szybkości ogrzewania węgla o różnym stopniu uwęglenia na wydajność produktów pirolizy

- b/ zależności między szybkością ogrzewania węgla, a własnościami, składem i budową otrzymanych w procesie pirolizy produktów.

IV. METODYKA PRACY

Proces pirolizy prowadzono w aparaturze, której schemat przedstawiono na rys.4. Aparatura składa się z retorty kwarcowej/2/, ogrzewanej przez przesuwany piec elektryczny/1/, odbieralników smoły/6/, chłodzonych zestalonym dwutlenkiem węgla w naczyniach Dewara/7/, U-rurki z CaCl_2 /8/, manometru wodnego/9/, zbiornika na gaz/11/, wraz z butlą niwelacyjną/12/ i zbiornikiem naporowym /13/, U-rurka z CaCl_2 /8/ stosowana była podczas oznaczania wydajności produktów pirolizy, natomiast w czasie seryjnego wydzielenia prasmoły, w miejsce U-rurki wstawiano naczynie zabezpieczające przed przedostaniem się par smołowych do zbiornika gazowego. Próbki gazowe mogły być pobierane również z pipet gazowych /10/. Pomiar i regulację temperatury prowadzono przy pomocy dwóch termoelementów/4/.

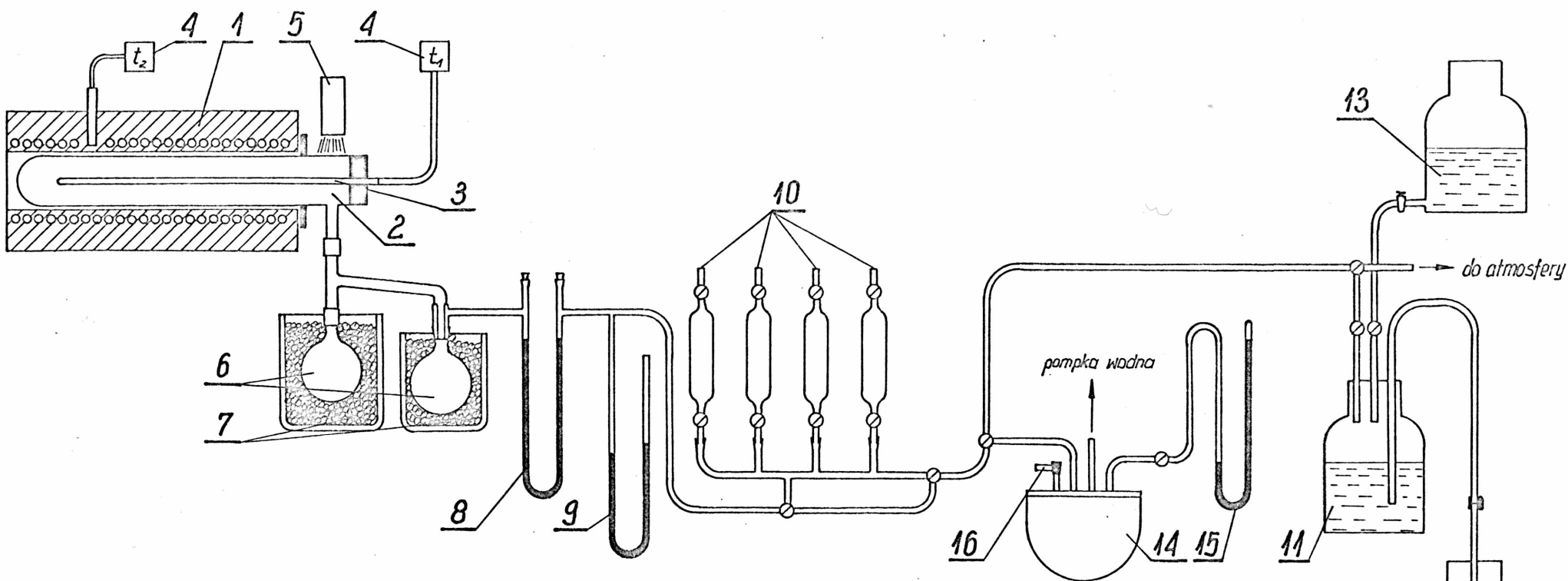
Schemat badań przedstawiono na rys.5.

Próbkę węgla kamiennego lub ekstraktu poddaje się pirolizie do temperatury końcowej 873 K, stosując szybkości ogrzewania : 5, 100, 170, 380 i 600 deg/min. Ustalenie szybkości ogrzewania węgla w retorcie odbywa się dwoma sposobami :

a/ dla szybkości ogrzewania 5 i 100 deg/min - ogrzany piec do temperatury poniżej końcowej temperatury pirolizy nasuwa się na retortę z węglem i następnie szybkość ogrzewania reguluje się przy pomocy autotransformatora.

Spełnione przy tym są następujące warunki :

- dla szybkości ogrzewania 5 deg/min. temperatura początkowa pieca wynosi 613 K, w ciągu 5 minut temperatura w retorcie nad wsadem węglowym osiąga wartość 613 K, po czym dalsze ogrzewanie odbywa się ze stałą szybkością 5 deg/min.



1 - piec elektryczny przesuwany

2 - retorta kwarcowa

3 - osłonka termopary

4 - termoelement

5 - suszarka

6 - odbieralniki

7 - naczynia Dewara z suchym lodem

8 - U-rurka z CaCl_2

9 - manometr wodny

10 - pipety gazowe

11 - zbiornik na gaz

12 - butla niwelacyjna

13 - zbiornik naporowy

14 - naczynie zabezpieczające

15 - manometr rtęciowy

16 - kurek do regulacji próżni

Rys. 4. Aparatura do szybkiej pirolizy węgla kamiennych.

| | | | | | | | | |
|---|---|---|--|---|---|--|--|--|
| WĘGIEL PŁOMIENNY Typ 31.2 z kop. KAZIMIERZ -JULIUSZ /t.31-KJ/ | WĘGIEL GAZOWO- PŁOMIENNY Typ 32.2 z kop. JANKOWICE /t.32-J/ | WĘGIEL GAZOWY typ 33 z kop. JANKOWICE /t.33-J/ | WĘGIEL GAZOWO KOKSOWY Typ 34 z kop. KNURÓW /t.34-Kn/ | WĘGIEL GAZOWO KOKSOWY Typ 34 z kop. WALENTY- WAWEL /t.34-WW/ | WĘGIEL ORTOKOKSO- WY Typ 35.1 z kop. 1 MAJA /t.35-1M/ | WĘGIEL ORTOKOKSO- WY Typ 35.2 z kop. GLIWICE /t.35-GI/ | WĘGIEL SEMİKOKSO- WY Typ 37 z kop. WAŁBRZYCH /t.37-Wł/ | EKSTRAKT WĘGLA Typ 32.2 /E-J/ |
|---|---|---|--|---|---|--|--|--|

Proces pirolizy
Temperatura końcowa - 873 K
Szybkość ogrzewania : 5,100,170,380,600 deg/min.



Rys.5. Schemat badań nad pirolizą węgla i ekstraktu

Metody badań :

A. Węgle

- analiza techniczna
- analiza elementarna
- własności koksownicze
- analiza petrograficzna
- strukturalne badania rentgenograficzne

B. Półkoks, ekstrakt

- analiza techniczna
- analiza elementarna
- strukturalne badania mikroskopowe
- strukturalne badania rentgenograficzne

C. Prasmoły

- rozdział prasmoł na grupy połączeń chemicznych
- rozdział prasmoł na drodze destylacji
- analiza techniczna pozostałości po destylacji
- analiza grupowa pozostałości po destylacji
- spektroskopowe badania w podczerwieni

D. Gazy

- analiza składu gazu

Temperatura T_p mierzona w każdym momencie pomiaru wynosi :

$$T_p = 613 + 5\tau \pm 5 \quad [K]$$

gdzie : τ - czas w minutach od chwili ogrzania wsadu węglowego w retorcie do temperatury 613 K

- dla szybkości ogrzewania 100 deg/min, temperatura początkowa pieca wynosi 713 K, w ciągu 6 minut temperatura nad wsadem węglowym osiąga końcową wartość 873 K, przy czym musi być spełniony warunek, aby w każdym momencie pomiaru, przyrost temperatury wynosił : $T = 100\tau \pm 20$ deg ,

gdzie τ - czas w minutach mierzony od początku pomiaru,

b/ dla szybkości ogrzewania 170,380 i 600 deg/min, ogrzany piec nasuwa się na retortę z węglem i mierzy czas do chwili uzyskania nad wsadem węglowym w retorcie temperatury 873 K. Parametry ogrzewania podano w tablicy 6.

T a b l i c a 6

Parametry ogrzewania węgla przy szybkościach ogrzewania 170,380 i 600 deg/min.

| Szybkość ogrzewania V deg/min | Temperatura pieca T K | Czas osiągnięcia w retorcie temperatury 873 K S |
|-------------------------------------|-----------------------------|--|
| 170 | 873 | 210 |
| 380 | 1073 | 95 |
| 600 | 1223 | 60 |

Po osiągnięciu temperatury końcowej 873 K w retorcie nad wsadem węglowym, piec szybko odsuwano, a retortę chłodzono strumieniem zimnego powietrza z suszarki.

Badania nad procesem pirolizy obejmowały : oznaczenia wydajności produktów pirolizy, przygotowanie odpowiedniej ilości produktów do dalszych badań oraz zbadanie składu, niektórych własności i struktury otrzymanych produktów pirolizy.

Oznaczenia wydajności produktów pirolizy

Podczas szybkiego wytlewania otrzymywano następujące produkty : półkoks, prasmoła, woda i gaz wytlewny.

Wydajność półkoku pK^s określono stosunkiem masy uzyskanego półkoku do odważki węgla, pomniejszonym o uzysk prasmoły pozostałej na ściankach retorty. W wyniku przeprowadzonych prób stwierdzono, że uzysk ten wynosi dla szybkości ogrzewania 5 deg/min około 0,5 %, a dla pozostałych szybkości ogrzewania waha się w granicach 1,5-2,0 % /w stosunku do próby wyjściowej/. W obliczeniach wydajności prasmoły T^s uwzględniono uzysk prasmoły pozostałej na ściankach retorty. Wydajność gazu G^s /łącznie ze stratami/ obliczono z bilansu. Wyniki oznaczeń wydajności produktów pirolizy przeliczono na suchą substancję.

Przygotowanie odpowiedniej ilości produktów do dalszych badań

W celu uzyskania możliwie jednorodnego produktu stałego, a jednocześnie wystarczającej ilości pozostałych produktów do badań, wytlewaniu poddano serię małych próbek, a prasmołę zbierano do jednego zestawu odbieralników z całej serii.

Badania składu, własności i struktury węgla, ekstraktów i otrzymanych produktów pirolizy

Badania obejmowały :

- analizę techniczną /wilgoć, popiół, części lotne/
- analizę elementarną /węgiel, wodór/
- oznaczenie własności koksoowniczych /zdolność spiekania, wskaźnik wolnego wydymania/
- strukturalne badania rentgenograficzne
- strukturalne badania mikroskopowe
- rozdział prasmół na grupy połączeń chemicznych
- rozdział prasmół na drodze destylacji
- oznaczenie składu grupowego metodą Jurkiewicza
- spektroskopowe badania w podczerwieni
- oznaczenie składu gazu metodą chromatografii gazowej

Analizę techniczną, elementarną, oznaczenia własności koksoowniczych oraz analizę składu grupowego przeprowadzono zgodnie z obowiązującymi normami.

Strukturalne badania rentgenograficzne

Strukturalne badania rentgenograficzne przeprowadzone zostały na dyfraktometrze rentgenowskim DRON-1,5 produkcji ZSRR. Badaną próbkę odpopielono według metody podanej w PN-59/C-04185, rozdrobniono do ziarna poniżej 0,06 mm, a następnie umieszczono w szklanej kuwacie o średnicy 28 mm i głębokości 0,5 mm. Powierzchnię próbki starannie wygładzono matową szybką szklaną.

W badaniach stosowano promieniowanie $\text{Cu}_{K\alpha}$ i filtr niklowy przy parametrach pracy lampy rentgenowskiej : $V = 30 \text{ kV}$, $I = 20 \text{ mA}$,
Pozostałe ważniejsze parametry pracy aparatury były następujące :

| | |
|---|----------|
| V licznika scyntylicyjnego | - 750 V |
| wzmocnienie K | - 3000 |
| prób początkowy | - 12 V |
| próg końcowy | - 99 V |
| szerokość okna | - 10 V |
| stała czasowa | - 40 sek |
| szerokość szczelin korygujących | |
| wiązkę promieniowania pierwotnego | - 1 mm |
| szerokość szczeliny korygującej wiązkę | |
| promieniowania ugiętego | - 0,1 mm |
| szerokość okna licznika scyntylicyjnego | - 1 mm |

Zależność ilości impulsów wpadających w ciągu 1 sekundy do licznika scyntylicyjnego od kąta jego obrotu 2θ wykreślana była na taśmie rejestratora przesuwającej się ze stałą szybkością 4 mm/min.

Dla każdej badanej próbki otrzymywano widmo rentgenowskie w zakresie kątów odbłyску $\theta = 1,5 - 45^\circ$, przy szybkości obrotu licznika 1 i $0,5^\circ/\text{min}$ oraz w zakresie pomiarowym 500 imp/sek. Ze względu na możliwość niejednorodności badanych produktów wykonywano dwa, a w przypadku rozbieżności trzy dyfraktogramy, biorąc każdorazowo nową porcję próbki.

Na podstawie otrzymanych dyfraktogramów obliczano odległości między warstwicami d_{002} d_x oraz średnie wysokości krystalitów L_c , stosując następujące wzory :

$$d = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} ; \quad L_c = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta}$$

gdzie : d - odległość między warstwicami [nm]

λ - długość promieniowania rentgenowskiego wynosząca

0,1542 nm dla $Cu_{K\alpha 1,2}$

θ - kąt odbłyску [°]

L_c - wysokość krystalitów [nm]

k - tzw. czynnik kształtu, przyjmujący dla L_c wartość 1,0

β - skorygowana szerokość pasma / $\beta = B-b$ / [nm]

B - zmierzona połówkowa szerokość pasma [nm]

b - szerokość pasma substancji wzorcowej

wolframu / $b=0,026$ nm /

Strukturalne badania mikroskopowe

Badania mikroskopowe wykonano przy pomocy mikroskopu uniwersalnego zetopan firmy Reichert /Austria/, wyposażonego dodatkowo w stolik integracyjny z licznikiem firmy Rathenov /NRD/.

Szlify ziarnowe i kawałkowe sporządzano używając jako substancji wiążącej żywicy epoksydowej Epidian V, zmieszanej z utwardzaczem Z-1 w stosunku wagowym 10:1. Po utwardzeniu, szlifowano na wodoodpornych papierach ściernych, a następnie polerowano na filcu pokrytym warstwą tlenku glinu.

Analizę petrograficzną prowadzono przy zastosowaniu obiektywu immersyjnego /olejek immersyjny $n_D^{20} = 1,516$ /, metodą punktową z przesuwem stolika 0,05 mm, wykonując 1000 odczytów dla każdego szlifu. W obserwacjach mikroskopowych półkoksów

posługiwano się obiektywem suchym. Zdjęcia mikroskopowe wykonano przy powiększeniu $\sim 250x$, w świetle zwykłym i spolaryzowanym.

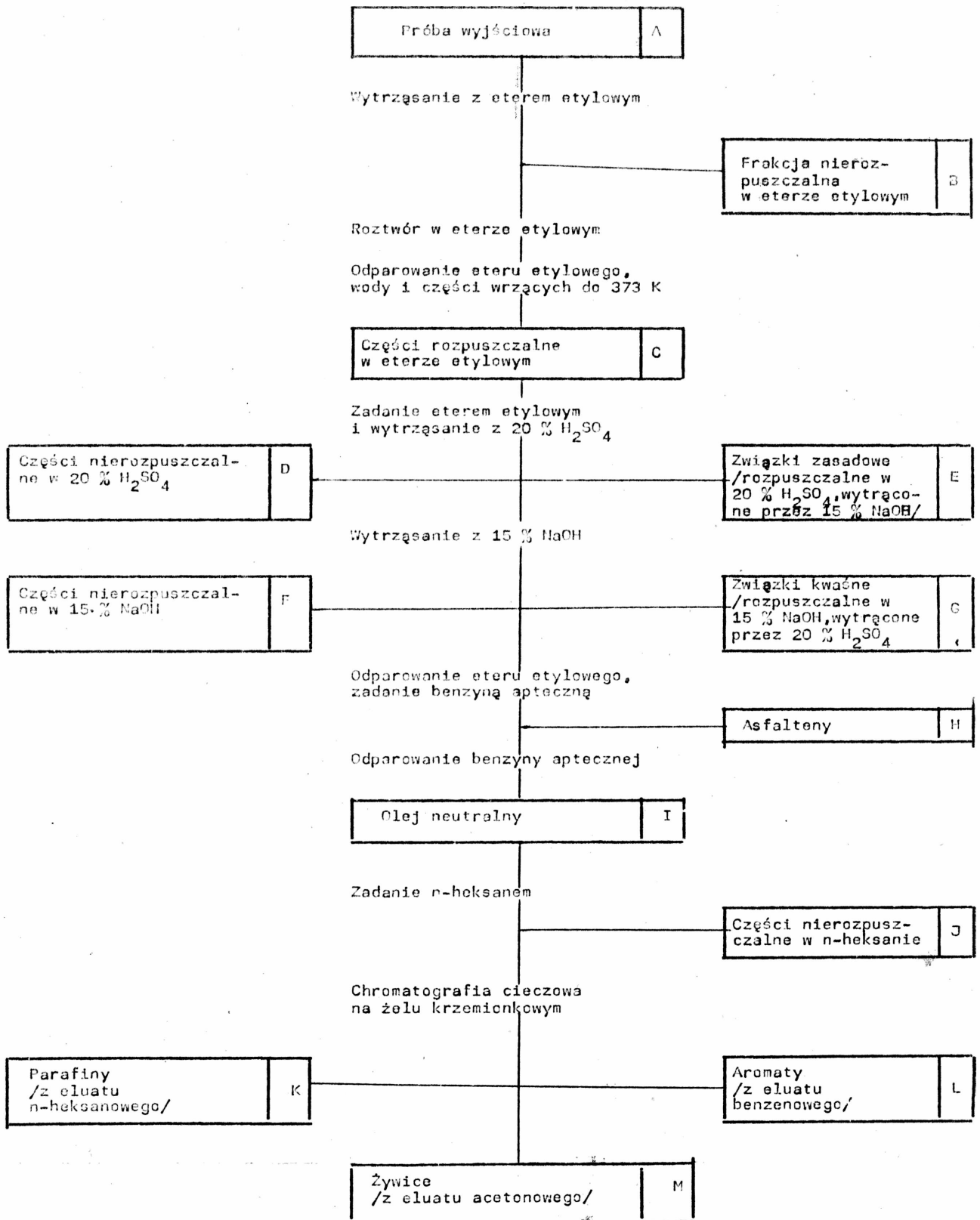
Rozdział prasmół na grupy połączeń chemicznych

Metoda rozdziału prasmół na grupy połączeń chemicznych, zasadniczo oparta jest o schemat podany przez Rusina [111]. Stosowany schemat rozdziału badanych produktów na grupy połączeń chemicznych przedstawiono na rysunku 5a.

Odważoną ilość próby wyjściowej /A/ rozpuszcza się w eterze etylowym i wytrząsa kilkakrotnie, aż kolejna porcja rozpuszczalnika pozostanie prawie bezbarwna. Roztwory przesącza się, a osad stanowiący frakcję nierozpuszczalną w eterze etylowym /B/ odpędza się od resztek eteru w suszarce próżniowej w temperaturze 308 K. Roztwór w eterze etylowym odparowuje się na łaźni wodnej, a następnie w suszarce próżniowej, usuwając eter etylowy, wodę z pirolizy oraz części wrzące do 373 K. Frakcję rozpuszczalną w eterze etylowym /C/ wytrząsa się kilkakrotnie z 20 % H_2SO_4 , wydzielając części nierozpuszczalne w 20 % H_2SO_4 /D/, a z otrzymanego roztworu kwaśnego wydziela się związki zasadowe /E/ za pomocą 15 % NaOH.

Z roztworu eterowego wymywa się kwas siarkowy wodą destylowaną, a następnie wytrząsa się z 15 % NaOH. Wydzielają się wówczas części nierozpuszczalne w 15 % NaOH /F/. Z roztworu zasadowego wytrąca się przy pomocy 20 % H_2SO_4 związki kwaśne /G/.

Roztwór eterowy po usunięciu związków zasadowych i kwaśnych wymywa się wodą destylowaną od NaOH, odparowuje się eter etylowy i wodę na łaźni wodnej, oraz w suszarce próżniowej, a następnie zadaje się kilkakrotnie benzyną optyczną, w celu wydzielenia



Rys. 5a. Schemat rozdziału badanych produktów na grupy połączeń chemicznych.

asfaltenów /H/. Prowadzone wcześniej wydzielenie asfaltenów przy pomocy eteru naftowego wykazało, że eter naftowy wytrąca również część żywic, dlatego wydzielenie frakcji "H" prowadzi się przy pomocy benzyny aptecznej. Otrzymany po odparowaniu benzyny aptecznej olej neutralny odasfaltenowany /I/ zadaje się n-heksanem, oddziela się wytrącony osad /J/ a roztwór n-heksanowy rozdziela się chromatograficznie na żelu krzemionkowym.

Rozdział chromatograficzny oleju neutralnego /I/

Metoda polega na eluacyjnym rozfrakcjonowaniu próbki oleju neutralnego w kolumnie chromatograficznej na żelu krzemionkowym, za pomocą trzech rozpuszczalników : n-heksanu dla węglowodorów parafinowych /K/ benzenu dla węglowodorów aromatycznych /L/ i acetonu dla żywic /M/ oraz - po odparowaniu rozpuszczalników - oznaczaniu wagowym poszczególnych frakcji.

Jako kolumny chromatograficzne stosowano biurety szklane pojemności 50 cm^3 ze szklanym korkiem. Do rozdziału stosowano żel krzemionkowy o uziarnieniu $0,15 - 0,30 \text{ mm}$ i współczynnika aktywności $0,18 \text{ cm}^3/\text{g}$, oznaczonej wg PN-64/C-04025, po wypraniu w suszarce w temperaturze 433 K w ciągu 8 godzin. Stosunek wagowy ilości żelu do ilości rozdzielanej próbki wynosił około 15:1.

Rozdział prasmół na drodze destylacji przeprowadzono w zminiaturyzowanej aparaturze próżniowej z możliwością odbioru czterech frakcji.

Spektroskopowe badania w podczerwieni

Spektroskopowe badania w podczerwieni wykonane zostały w Pracowni Spektroskopowej Centralnego Laboratorium Politechniki Wrocławskiej przy pomocy samorejestrującego spektrofotometru firmy Perkin-Elmer model 621. Próbki do badań przygotowywano w postaci kapilarnego filmu o grubości około 0,01 mm.

Oznaczenie składu gazu

Skład gazu oznaczano na chromatografie gazowym typu GCHF 18.3-6. Warunki oznaczania : detektor - katarometr, prąd mostka 160 mA, kolumna stalowa 100 x 0,4 cm wypełniona sitami molekularnymi 5A, przepływ gazu nośnego /argonu/ - 60 cm³/min. Z uwagi na skład gazu oraz stosowany adsorbent, pełny rozdział gazu na składniki możnaby było uzyskać stosując programowanie temperatury w zakresie 313-473 K. Ponieważ na posiadanym aparacie z katarometrem nie można było analizować gazu stosując programowanie temperatury, oznaczenie prowadzono w dwóch różnych temperaturach, tj. 313 K - oznaczano H₂, O₂, N₂, CH₄ i CO oraz w 473 K - C₂H₆, CO₂ i CO₂ /pomijając trzy pierwsze piki : H₂ /O₂+N₂/, /CH₄+CO/. Próbki gazów wprowadzono przez zawór dozujący o pojemności 1 cm³.

Dla każdego oznaczonego składnika sporządzano mieszaniny wzorcowe z argonem, służące do wykreślenia krzywych cechowania.

V. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

5.1. Charakterystyka badanych prób węgla i ekstraktu

Przedmiotem badań były następujące próby węgla :

- węgiel płomienny typ 31.2 z kopalni Kazimierz-Juliusz /t.31-KJ/
 - węgiel gazowo-płomienny typ 32.2 z kopalni Jankowice /t.32-J/
 - węgiel gazowy typ 33 z kopalni Jankowice /t.33-J/
 - węgiel gazowo-koksowy typ 34 z kopalni Knurów /t.34-Kn/
 - węgiel gazowo-koksowy typ 34 z kopalni Walenty-Wawel /t.34-WW/
 - węgiel ortokoksowy typ 35.1 z kopalni 1 Maja /t.35-1M/
 - węgiel ortokoksowy typ 35.2 z kopalni Gliwice /t.35-Gl/
 - węgiel semikoksowy typ 37 z kopalni Wałbrzych /t.37-Wł/
- oraz ekstrakt z węgla gazowo-płomiennego typ 32.2
z kopalni Jankowice /temperatura mięknięcia
wg K-S-372 K/ /E-J/

Ekstrakt otrzymano z węgla gazowo-płomiennego /t.32.2-J/
w Instytucie Karbochemii Głównego Instytutu Górnictwa, przy
użyciu uwodornionego oleju antracenowego.

Wyniki oznaczeń własności chemicznych badanych prób przed-
stawiono w tablicy 7, a własności koksowniczych w tablicy 8.
Zawartość wilgoci w węglach maleje w miarę postępującego procesu
uwęglania od 8,7 % /węgiel t.31-KJ/ do 0,5 % /węgiel t.37-Wł/.
W miarę wzrostu stopnia uwęglania maleje zawartość części lotnych
w węglach od 39,9 % /węgiel t.32-J/ do 16,7 % /węgiel t.37-Wł/.
Węgiel płomienny /t.31-KJ/ wykazuje stosunkowo niską zawartość
części lotnych /31,7 %/.

T a b l i c a 7

Wyniki oznaczeń własności chemicznych węgla i ekstraktu

| Oznaczenie | Wilgoć | Popiół | Części lotne | Węgiel | Wodór | Tlen + Azot + Siarka | Wskaźnik aromatyzacji | Liczba pierścieni |
|---|---------------------|---------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------------|-----------------------|-------------------|
| | w ^a % | A ^a % | v ^{daf} % | C ^{daf} % | H ^{daf} % | √(O+N+S) ^{daf} % | N % | B % |
| Rodzaj próby | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| Węgiel płomienny typ 31.2 z kop. Kazimierz-Juliusz /t.31 - KJ/ | 8,7 | 2,1 | 31,7 | 81,7 | 4,8 | 13,5 | 5,6 | 2,7 |
| Węgiel gazowo-płomienny typ 32.2 z kopalni Jankowice /t.32 - J/ | 4,0 | 5,2 | 39,9 | 82,4 | 5,1 | 12,5 | 5,3 | 2,3 |
| Węgiel gazowy typ 33 z kop. Jankowice /t.33 - J/ | 3,2 | 1,7 | 38,5 | 82,4 | 5,5 | 12,1 | 5,0 | 2,0 |
| Węgiel gazowo-koksowy typ 34 z kop. Knurów /t.34 - Kn/ | 2,5 | 8,6 | 35,4 | 83,6 | 5,6 | 10,8 | 5,0 | 2,0 |
| Węgiel gazowo-koksowy typ 34 z kop. Walenty-Wawel /t.34 - WW/ | 1,6 | 2,7 | 31,8 | 86,7 | 5,1 | 8,2 | 5,7 | 2,8 |
| Węgiel ortokoksowy typ 35.1 z kop. 1 Maja /t.35 - 1 M/ | 0,8 | 3,4 | 26,5 | 87,2 | 5,0 | 7,8 | 5,8 | 3,0 |
| Węgiel ortokoksowy typ 35.2 z kop. Gliwice /t.35-G1/ | 1,1 | 4,0 | 21,6 | 89,2 | 4,2 | 6,6 | 6,7 | 4,4 |
| Węgiel semikoksowy typ 37 z kop. Wałbrzych /t.37 - Wł/ | 0,5 | 7,6 | 16,7 | 89,0 | 4,5 | 6,5 | 6,7 | 4,3 |
| Ekstrakt z węgla typ 32.2 z kop. Jankowice / E-J / | 0,0 | 0,2 | 61,5 | 88,3 | 6,2 | 5,0 | 4,8 | 1,7 |

T a b l i c a 8

Wyniki oznaczeń własności koksowniczych węgla

| Oznaczenie | Zdolność spiekania RJ | Wskaźnik wolnego wydymania WW | Własności dylatometryczne oznaczone metoda Arnu-Audiberta | | | | |
|--|-----------------------------|--|--|---------------------|---------------------|--------|--------|
| | | | T ₁ K | T ₂ K | T ₃ K | a % | b % |
| Rodzaj próby | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| Węgiel płomienny typ 31.2 z kop. Kazimierz-Juliusz /t.31 - KJ/ | 0 | nieaglomerujący | 660 | 705 | - | 4 | - |
| Węgiel gazowo-płomienny typ 32.2 z kop. Jankowice /t.32 - J/ | 35 | 2,5 | 656 | 698 | 710 | 35 | -33 |
| Węgiel gazowy typ 33 z kop. Jankowice /t.33 - J/ | 48 | 3,5 | 645 | 698 | 713 | 32 | -26 |
| Węgiel gazowo-koksowy typ.34 z kop. Knurów /t.34 - Kn/ | 75 | 6 | 648 | 686 | 695 | 29 | -20 |
| Węgiel gazowo-koksowy typ 34 z kop. Walenty-Wawel /t.34 - WW/ | 70 | 7,5 | 653 | 690 | 703 | 35 | -18 |
| Węgiel ortokoksowy typ 35.1 z kop. 1 Maja /t.35 - 1M/ | 89 | 9 | 631 | 663 | 727 | 32 | 232 |
| Węgiel ortokoksowy typ 35.2 z kop. Gliwice /t.35 - G1/ | 72 | 8,5 | 670 | 713 | 744 | 30 | 30 |
| Węgiel semikoksowy typ 37 z kop. Wałbrzych /t.37-W1/ | 16 | 1,5 | 707 | 737 | - | 8 | - |

Zawartość pierwiastka C wzrasta w miarę postępującego procesu uwęglania od 81,7 % dla węgla płomiennego KJ do 89,0 % dla węgla semikoksowego Wł, natomiast zawartość wodoru osiąga maksimum /5,6 %/ dla węgla gazowo-koksowego Kn, po czym maleje. Suma zawartości tlenu, azotu i siarki /O+N+S/^{daf} /obliczona z bilansu/ maleje w miarę postępującego stopnia uwęglania od 13,5 % /węgiel płomienny KJ/ do 6,6 % /węgiel semikoksowy Wł/.

Wskaźnik aromatyzacji N oraz liczba pierścieni B /obliczone metodą Jurkiewicza w oparciu o wyniki analizy elementarnej/, w miarę wzrostu stopnia uwęglania, zmieniają się w niewielkim zakresie / N = 5,0 + 6,7; B = 2,0 + 4,4/, przy czym węgiel gazowy /t.33-J/ i gazowo-koksowy /t.34-Kn/ wykazują najniższe wartości wskaźnika aromatyzacji i liczby pierścieni w średniej cząsteczce.

Ekstrakt zawiera prawie 55 % więcej części lotnych, niż węgiel z którego został otrzymany. Charakteryzuje się również znacznie wyższą zawartością pierwiastka C i wodoru oraz niższą zawartością tlenu, azotu i siarki w porównaniu z węglem wyjściowym. Liczba pierścieni B w średniej cząsteczce ekstraktu jest dość niska i wynosi 1,7.

Szczególnie wysokie wartości oznaczonych własności koksowniczych wykazuje węgiel ortokoksowy typ 35.1 z kopalni 1 Maja /RI=89, WW=9, b=+232 %/.

Analiza petrograficzna

Wyniki analizy petrograficznej węgla przedstawiono w tabelicy 9. Głównym składnikiem petrograficznym wszystkich węgla jest wityrynit - zawartość jego waha się od 53,6 % dla węgla płomiennego KJ do 83,9 % dla węgla ortokoksowego G1.

T a b l i c a 9

Analiza petrograficzna badanych węgli

| Rodzaj próby | Oznaczenie % wag. | Witrynit | Egzy-nit | Mikry-nit | Fuzy-nit | Substan-cja mine-ralna |
|--|-------------------|----------|----------|-----------|----------|------------------------|
| 1 | | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Węgiel płomienny typ 31.2 z kop. Kazimierz-Juliusz /t.31.2 - KJ/ | | 53,6 | 8,3 | 6,8 | 25,6 | 5,7 |
| Węgiel gazowo-płomienny typ 32.2 z kop. Jankowice /t.32 - J/ | | 76,2 | 7,0 | 0,8 | 14,0 | 2,0 |
| Węgiel gazowy typ 33 z kop. Jankowice /t. 33 - J/ | | 76,8 | 4,7 | 3,2 | 13,3 | 2,0 |
| Węgiel gazowo-koksowy typ 34 z kop. Knurów /t.34 - Kn/ | | 77,7 | 3,7 | 1,2 | 8,8 | 8,6 |
| Węgiel gazowo-koksowy typ 34 z kop. Walenty-Wawel /t.34 - WW/ | | 55,5 | 11,0 | 3,2 | 26,5 | 3,8 |
| Węgiel ortokoksowy typ 35.1 z kop. 1 Maja /t.35 - 1M/ | | 71,5 | 11,8 | 1,1 | 12,0 | 3,6 |
| Węgiel ortokoksowy typ 35.2 z kop. Gliwice /t.35 - G1/ | | 83,9 | 1,2 | 2,3 | 10,3 | 2,3 |
| Węgiel semikoksowy typ 37 z kop. Wałbrzych /t.37 - Wł/ | | 77,4 | 2,4 | 8,4 | 3,2 | 8,6 |

Witrynit występuje głównie jako bezpostaciowy kolinit. Najwięcej egzynitu zawiera węgiel ortokoksowy 1M - 11,8 %. Zbliżoną zawartość egzynitu wykazuje węgiel gazowo-koksowy /WW/, wykazuje on jednak również wysoką zawartość fuzynitu /26,5 %/. Egzynit występuje w węglach przeważnie w postaci średnich i małych spor. Dla węgli wyżej uwęglonych /od węgla ortokoksowego G1/, egzynit można odróżnić od witrynitów tylko po kształtach. Zawartość mikrynitów waha się od 0,8 % do 8,4 %. Mikrynit występuje głównie w postaci drobnoziarnistej. Większość badanych węgli, z wyjątkiem węgla semikoksowego /Wł/, zawiera duże ilości fuzynitu. Szczególnie dużą zawartość fuzynitu wykazuje węgiel płomienny KJ /25,6 %/ oraz węgiel gazowo-koksowy WW /26,5 %/, co wpłynęło na stosunkowo wysoką zawartość pierwiastka C w tych węglach.

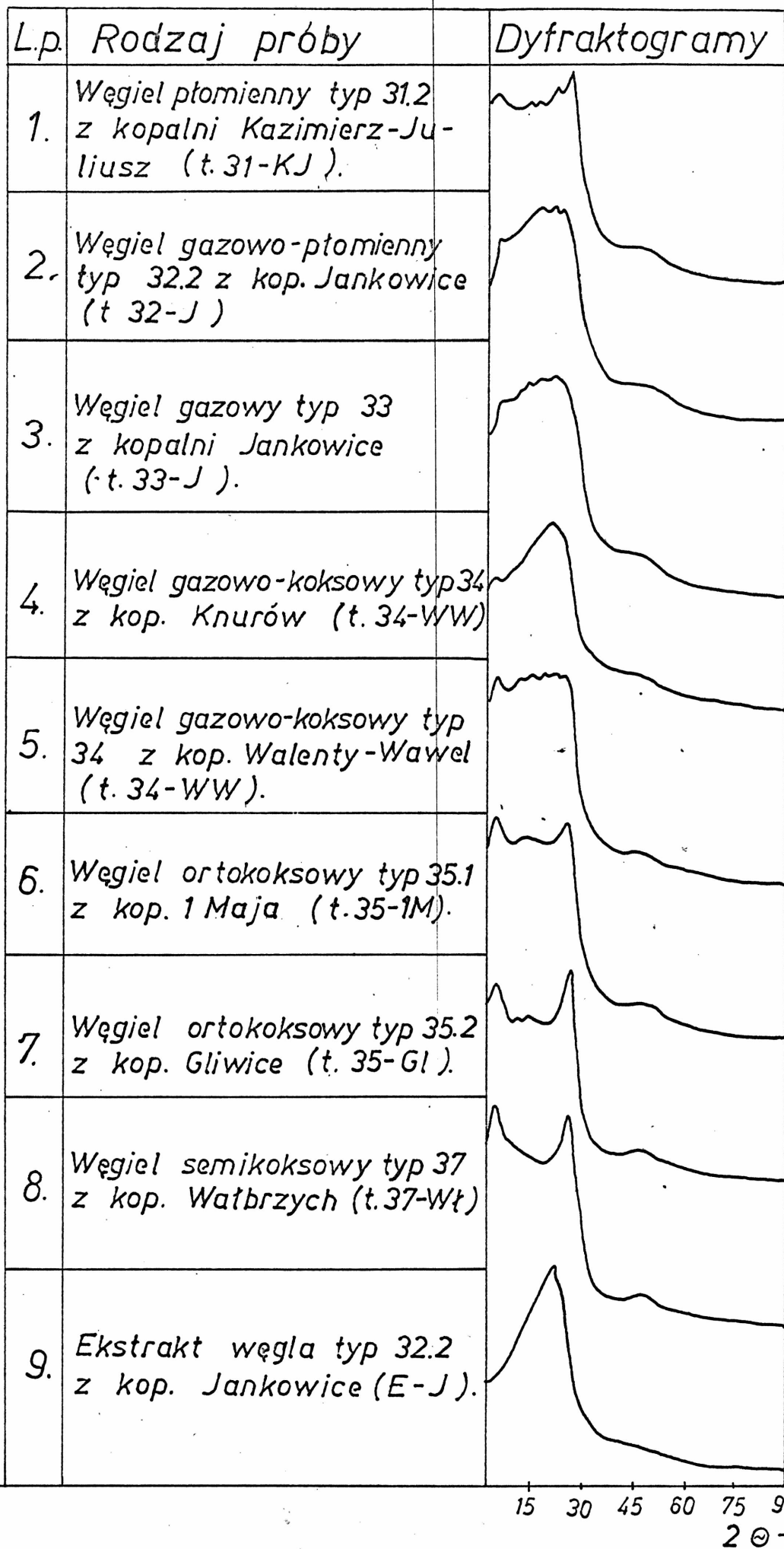
Analiza mikroskopowa wykazała dużą jednorodność ekstraktu; zanieczyszczenia fuzynitem i substancją mineralną są niewielkie. Ilościowe wyniki analizy mikroskopowej ekstraktu są następujące :

| | | |
|----------------------|---|-------------|
| ekstrakt | - | 98,0 % obj. |
| fuzynit | - | 1,2 % obj. |
| substancja mineralna | - | 0,8 % obj. |

Strukturalne badania rentgenograficzne węgli i ekstraktu

Dyfraktogramy badanych węgli i ekstraktu przedstawiono na rysunku 6 a obliczone na ich podstawie średnie parametry strukturalne podano w tablicy 10.

Na dyfraktogramach węgli i ekstraktu stwierdzono występowanie dwóch wyraźnych pasm odpowiadających najbardziej ostrym prążkom grafitu : I - pasmo 002, II - pasmo 100.



Rys. 6 Dyfraktogramy węgla i ekstraktu.

T a b l i c a 10

Wyniki strukturalnych badań rentgenograficznych węgla i ekstraktu

| Lp. | Oznaczenie | λ | | 002 + λ | | L_c nm |
|--------------|---|---------------|---------|-----------------|---------|-------------|
| | | θ o | d nm | θ o | d nm | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| Rodzaj próby | | | | | | |
| 1. | Węgiel płomienny typ 31.2 z kop. Kazimierz-Juliusz /t.31 - KJ/ | 10°42' | 0,415 | 12°20' | 0,360 | 0,97 |
| 2. | Węgiel gazowo-płomienny typ 32.2 z kop. Jankowice /t.32 - J/ | 10°39' | 0,417 | 11°09' | 0,398 | 0,66 |
| 3. | Węgiel gazowy typ 33 z kop. Jankowice /t.33 - J/ | 10°33' | 0,421 | 12°06' | 0,368 | 0,54 |
| 4. | Węgiel gazowo-koksowy typ 34 z kop. Knurów /t.34 - Kn/ | 10°31' | 0,426 | 12°08' | 0,367 | 0,78 |
| 5. | Węgiel gazowo-koksowy typ 34 z kop. Walenty- Wawel /t.34 - WW/ | - | - | 12°12' | 0,365 | 0,79 |
| 6. | Węgiel ortokoksowy typ 35.1 z kop. 1 Maja /t.35 - 1M/ | - | - | 12°03' | 0,369 | 0,99 |
| 7. | Węgiel ortokoksowy typ 35.2 z kop. Gliwice /t.35 - G1/ | - | - | 12°36' | 0,354 | 1,49 |
| 8. | Węgiel semikoksowy typ 37 z kop. Wałbrzych /t.37 - Wł/ | - | - | 12°25' | 0,358 | 1,41 |
| 9. | Ekstrakt z węgla typ 32.2 z kop. Jankowice / E-J / | 10°15' | 0,434 | 11°42' | 0,380 | 0,58 |

Dla węgla od płomiennego do gazowo-koksowych i dla ekstraktu pasmo 002 jest poszerzone w kierunku niskich kątów ugięcia i wyraźnie zniekształcone obecnością pasma γ / $\theta = 9-11^\circ$ /. Pasma 002 stają się coraz lepiej wykształcone w miarę postępującego uwęglenia węgla. Na dyfraktogramach węgla /z wyjątkiem węgla semi-koksowego z kopalni Wałbrzych/, w zakresie kątów ugięcia $\theta = 6^\circ 15' - 8^\circ 30'$ występują maksima dyfrakcyjne, którym odpowiada $d = 0,709 - 0,520$ nm.

Wysokości krystalitów obliczono przyjmując połówkowe szerokości pasma 002 + γ , dlatego wartości wysokości krystalitów są zaniżone i to w tym większym stopniu, im większe jest poszerzenie pasma 002, spowodowane nakładaniem się pasma γ . Ze względu na małą intensywność i silne rozmycie, pasmo 100 nie było analizowane. W miarę postępującego procesu uwęglenia węgla odległości między warstwami d_{002} maleją od 0,398 nm /węgiel gazowo-płomienny J32/ do 0,354 nm /węgiel ortokoksowy G1/. Węgiel płomienny KJ wykazuje stosunkowo wysoki stopień upakowania warstw / $d_{002} = 0,360$ nm/.

Wysokości krystalitów L_c początkowo maleją od 0,97 nm dla węgla płomiennego KJ do 0,54 nm dla węgla gazowego J33, a następnie rosną do 1,49 nm /węgiel ortokoksowy G1/.

5.2. Badania nad wpływem szybkości ogrzewania węgla i ekstraktu na wydajność ich produktów pirolizy

5.2.1. Badania wstępne

Przeprowadzono wstępnie badania nad wpływem wielkości próbki oraz rozdrobnienia węgla gazowego typ 33 z kopalni Jankowice na wydajność produktów pirolizy.

Wpływ wielkości próbki

Badania przeprowadzono stosując kolejno 1,3,5,7 i 9 gramowe próbki węgla. Okazało się, że wpływ wielkości próbki w granicach 3-7 g na wydajność produktów pirolizy jest niewielki, natomiast duży wpływ wywiera sposób rozproszczenia próbki. Próba nie rozproszczona równomiernie wzdłuż retorty, tylko skupiona przy zatopionym końcu retorty, wykazuje wydajność półkoksów o 15-20 % wyższą, niż przy prawidłowym prowadzeniu procesu. Do dalszych badań stosowano próbki wielkości 5-7 gramów.

Wpływ rozdrobnienia węgla

Badania przeprowadzono dla węgla gazowego typ 33 z kopalni Jankowice, stosując próby o rozdrobnieniu $<0,2$; $<0,5$ i $<1,0$ mm. Wyniki badań nad wpływem rozdrobnienia na wydajność produktów pirolizy przedstawiono w tabelicy 11, oraz na rysunkach 7 i 8.

Wydajność półkoksów rośnie ze wzrostem szybkości ogrzewania węgla, przy czym dla frakcji $<0,2$ mm występuje minimum przy szybkości 170 deg/min, natomiast dla pozostałych frakcji minimum wydajności półkoksów występuje przy szybkości 100 deg/min. Wydajność prasoły rośnie ze wzrostem szybkości ogrzewania węgla osiągając maksimum przy szybkości 100 deg/min dla frakcji $<1,02$ mm oraz przy szybkości 170 deg/min dla frakcji $<0,2$ i $0,5$ mm.

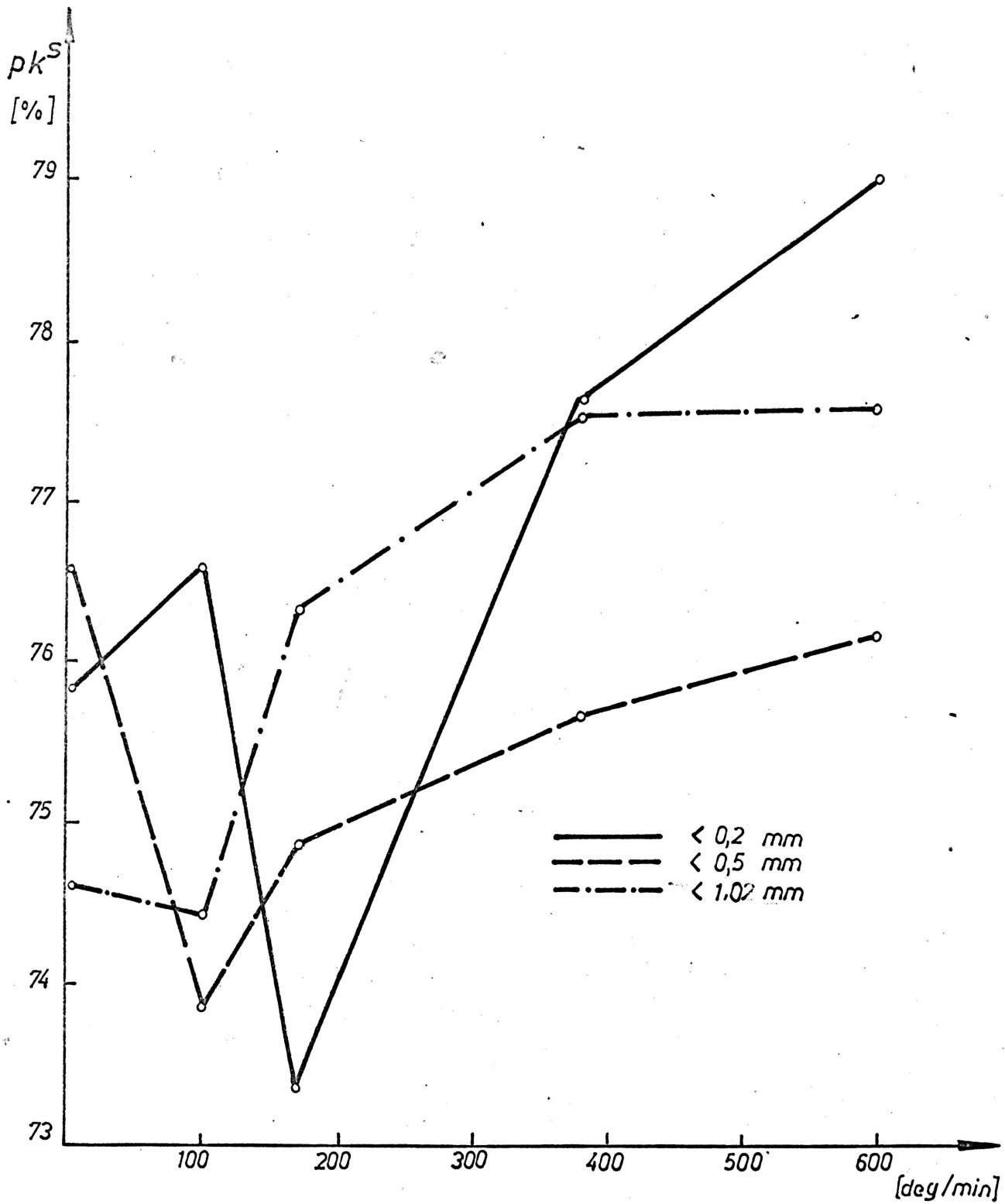
Maksymalna wydajność prasoły dla poszczególnych frakcji ziarnowych przedstawiała się następująco :

| | | |
|-------------|---|--------|
| $< 0,2$ mm | - | 15,4 % |
| $< 0,5$ mm | - | 14,3 % |
| $< 1,02$ mm | - | 13,9 % |

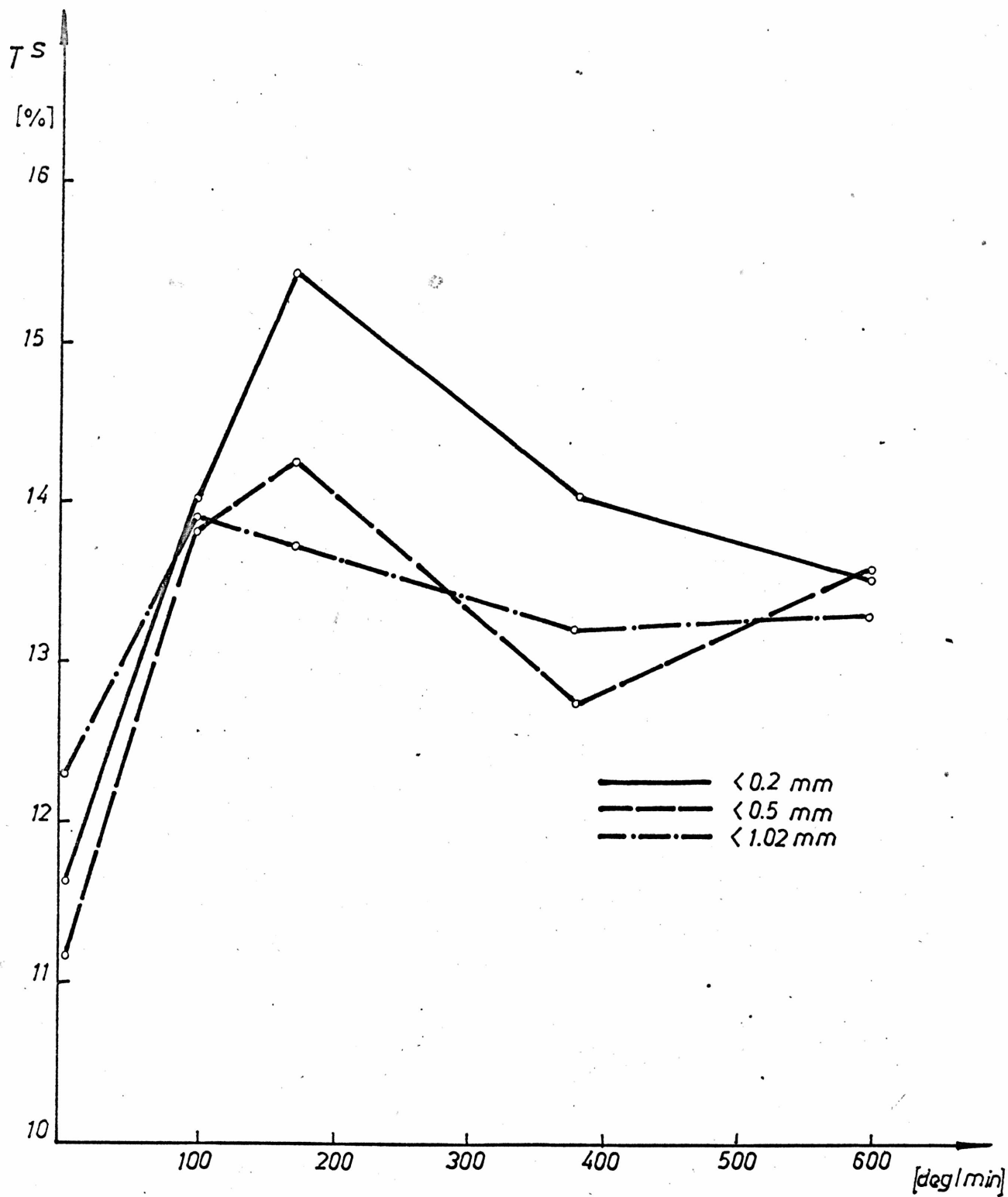
T a b l i c a 11

Wydajność produktów pirolizy w zależności od rozdrobnienia węgla gazowego typ 33
z kop. Jankowice /w przeliczeniu na substancję suchą/

| Szyb- kość ogrze- wania | Ozna- czenie % wag | Półkoks | | | Prasmoła | | | Woda | | | Gaz | | |
|----------------------------------|-----------------------------------|-----------------|------|------|----------------|------|------|------------------------------|------|------|----------------|------|------|
| | | pK ^s | | | T ^s | | | W ^s _{rk} | | | G ^s | | |
| deg/min | Rozdrob- nienie węgla mm | <0,2 | <0,5 | <1,0 | <0,2 | <0,5 | <1,0 | <0,2 | <0,5 | <1,0 | <0,2 | <0,5 | <1,0 |
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
| 5 | | 75,8 | 76,6 | 74,6 | 11,6 | 11,2 | 12,3 | 4,9 | 5,2 | 5,9 | 7,7 | 7,0 | 7,2 |
| 100 | | 76,6 | 73,8 | 74,4 | 14,0 | 13,8 | 13,9 | 2,9 | 5,1 | 4,0 | 6,5 | 7,3 | 7,7 |
| 170 | | 73,4 | 74,9 | 76,3 | 15,4 | 14,3 | 13,7 | 3,9 | 4,8 | 3,3 | 7,3 | 6,0 | 6,7 |
| 380 | | 77,6 | 75,7 | 77,5 | 14,0 | 12,7 | 13,2 | 2,6 | 4,7 | 3,6 | 5,8 | 6,9 | 5,7 |
| 600 | | 79,0 | 76,2 | 77,6 | 13,5 | 13,6 | 13,3 | 1,8 | 3,2 | 2,9 | 5,7 | 7,0 | 6,2 |



Rys. 7 Zależność wydajności półkoksów od szybkości ogrzewania i rozdrobnienia węgla gazowego typ 33 z kopalni Jankowice.



Rys. 8 Zależność wydajności prasmoty od szybkości ogrzewania i rozdrobnienia węgla gazowego typ 33 z kopalni Jankowice.

Ponieważ stwierdzono, że najwyższą wydajność prasmoły uzyskuje się z frakcji $< 0,2$ mm, do dalszych badań stosowano próby o tym uziarnieniu.

5.2.2. Wydajność produktów pirolizy przy różnych szybkościach ogrzewania

Wyniki oznaczeń wydajności produktów pirolizy węgla i ekstraktu przedstawiono w tablicy 12 oraz na rysunkach 9-13, natomiast obliczone wyniki średnie i maksymalne podano w tablicy 13.

Średnia wydajność półkoksów /licząc w całym zakresie szybkości ogrzewania/ rośnie w miarę postępującego procesu uwęglania od 76,0 % dla węgla płomiennego KJ do 94,6 % dla węgla semikoksowego Wł, natomiast wydajność maksymalna zmienia się podobnie od 78,2 % /t. 31-KJ/ do 95,4 % /t.37-Wł/.

W miarę wzrostu szybkości ogrzewania węgla : płomiennego /t.31-KJ/, ortokoksowego /t.35-GI/ i semikoksowego /t.37-Wł/, wydajność półkoksów rośnie, natomiast pozostałe węgle wykazują odstępstwa od tej ogólnej zależności /węgiel gazowo-płomienny i gazowy wykazuje przy szybkości ogrzewania 170 deg/min minimum wydajności półkoksów, natomiast dla węgla gazowo-koksowych oraz dla węgla ortokoksowego t.35-1M, minimum wydajności półkoksów występuje przy szybkości 100 deg/min/.

Średnia wydajność prasmoły /licząc w całym zakresie szybkości ogrzewania/ początkowo rośnie od 9,7 % dla węgla płomiennego KJ osiągając maksimum /13,7 %/ dla węgla gazowego t.33-J, a następnie maleje do 2,4 % dla węgla semikoksowego Wł. Maksymalna wydajność prasmoły zmienia się w tej samej kolejności; dla węgla gazowego, maksimum wydajności prasmoły wynosi 15,4 %.

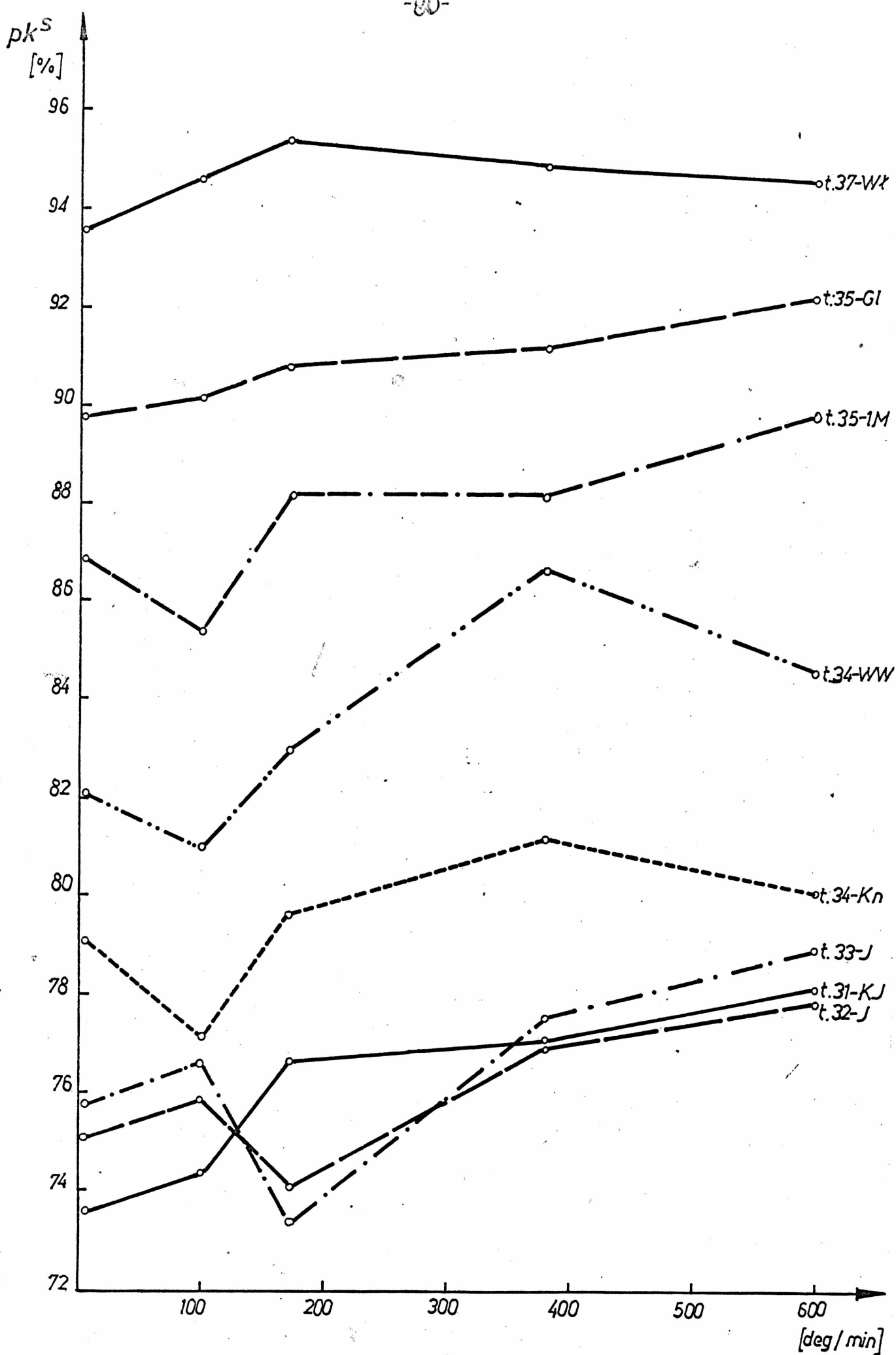
T a b l i c a 12

Wydajność produktów pirolizy węgla i ekstraktu/w przeliczeniu na substancję suchą/

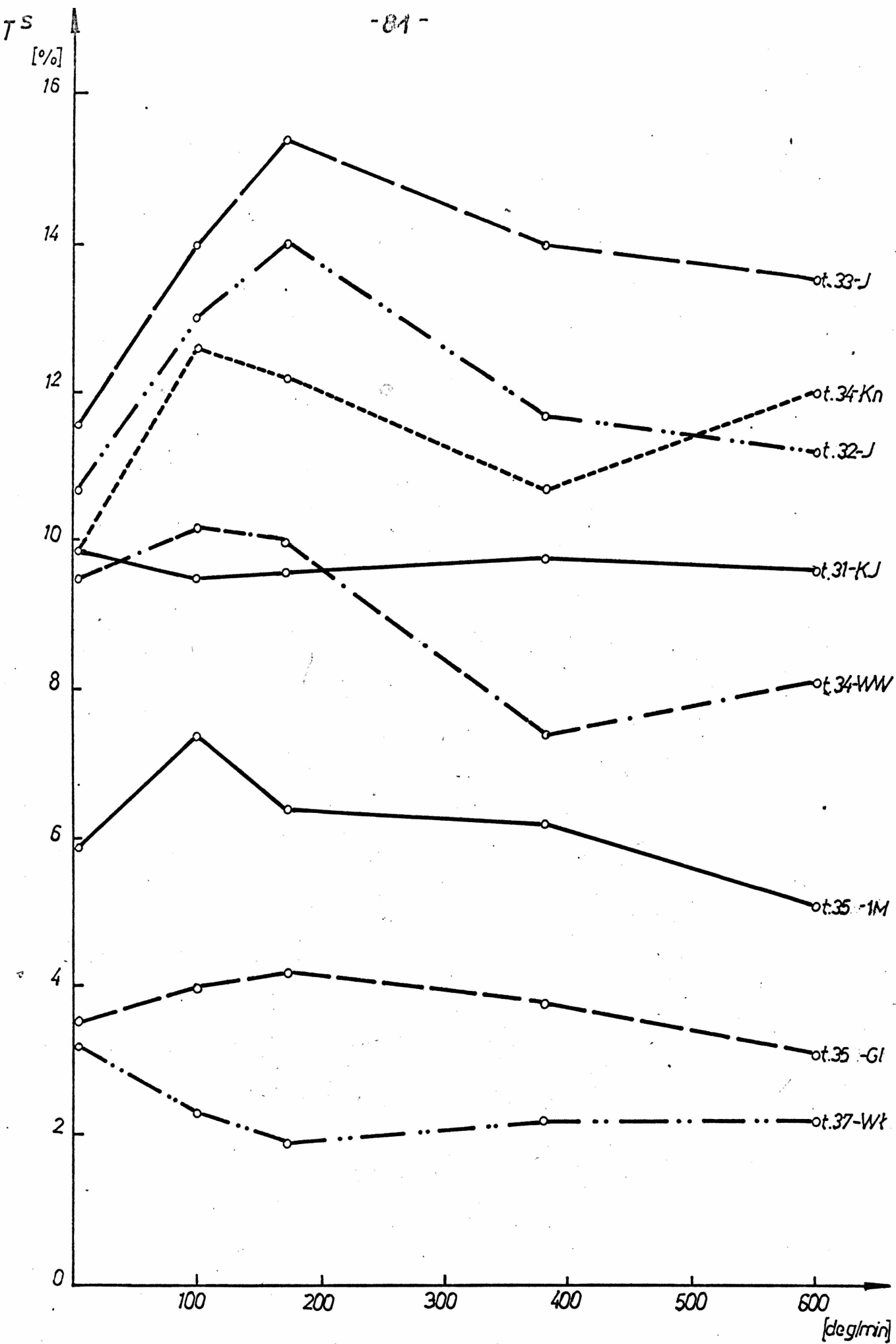
| Rodzaj próby | Szybkość ogrzewania deg/min | Półkoks PK % | Prasmoła T % | Woda Wrk % | Gaz G ^a % | Wygląd półkoku |
|---|-----------------------------|--------------|--------------|------------|----------------------|--|
| | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| Węgiel płomienny typ. 31,2 z kopalni Kazimierz-Juliusz /t.31 - KJ/ | 5 | 3,6 | 9,9 | 10,2 | 6,3 | Sproszkowany, niekiedy w małych kawałkach, które rozsypują się przy dotknięciu |
| | 100 | 74,4 | 9,5 | 9,5 | 6,6 | |
| | 170 | 76,7 | 9,6 | 8,6 | 5,2 | |
| | 380 | 77,1 | 9,8 | 7,9 | 5,2 | |
| | 600 | 78,2 | 9,6 | 7,7 | 4,5 | |
| Węgiel gazowo-płomienny typ 32.2 z kopalni Bankowice /t.32 - J/ | 5 | 75,1 | 10,7 | 6,4 | 7,8 | zlepiony, częściowo w kawałkach, które rozsypują się przy dotknięciu |
| | 100 | 75,9 | 13,0 | 4,6 | 6,5 | lekko spieczony, częściowo w kawałkach, które łamią się i rozsypują przy dotknięciu |
| | 170 | 74,1 | 14,0 | 4,7 | 7,2 | lekko spieczony, częściowo w kawałkach, łamią się przy dotknięciu, lekko spękany |
| | 380 | 77,0 | 11,7 | 4,7 | 6,6 | średnio spieczony, częściowo w kawałkach, które łamią się przy dotknięciu, lekko spękany |
| | 600 | 77,9 | 11,2 | 4,7 | 6,2 | średnio spieczony, łamliwy, średnio spękany, po przelamaniu obserwuje się obecność ziaren nieodgazowanego węgla |
| Węgiel gazowy typ 33 z kopalni Jankowice /t.33 - J/ | 5 | 75,8 | 11,6 | 4,0 | 7,7 | lekko spieczony, częściowo w kawałkach łamią się i rozsypują przy dotknięciu |
| | 100 | 76,6 | 14,0 | 2,9 | 6,5 | lekko spieczony, częściowo w kawałkach, które łamią się i rozsypują przy dotknięciu |
| | 170 | 73,4 | 15,4 | 2,9 | 7,3 | średnio spieczony, częściowo w kawałkach, łamliwy, lekko spękany |
| | 380 | 77,6 | 14,0 | 2,6 | 5,8 | średnio spieczony, częściowo w kawałkach, łamliwy, średnio spękany |
| | 600 | 79,0 | 13,5 | 1,8 | 5,8 | średnio spieczony, częściowo w kawałkach, łamliwy, spękany, po przelamaniu obserwuje się występowanie ziaren nieodgazowanego węgla |
| Węgiel gazowo-koksowy typ 34 z kopalni Knurów /t.34 - Kn/ | 5 | 79,1 | 9,9 | 4,8 | 6,2 | lekko spieczony, częściowo w kawałkach, łamią się pod naciskiem |
| | 100 | 77,2 | 12,6 | 3,9 | 6,3 | średnio spieczony, częściowo w kawałkach, łamią się pod naciskiem |
| | 170 | 79,7 | 12,2 | 3,1 | 5,0 | średnio spieczony, częściowo w kawałkach, lekko spękany, łamią się pod naciskiem |
| | 380 | 81,2 | 10,7 | 3,0 | 5,1 | średnio spieczony, częściowo w kawałkach, średnio spękany, łamią się pod naciskiem |
| | 600 | 80,1 | 12,0 | 2,2 | 5,7 | spieczony, częściowo w kawałkach, średnio spękany, łamliwy, występują ziarna nieodgazowanego węgla |
| Węgiel gazowo-koksowy typ 34 z kopalni Walenty-Wawel /t.34 - WW/ | 5 | 82,1 | 9,5 | 2,2 | 6,2 | średnio spieczony, częściowo w kawałkach, łamliwy |
| | 100 | 81,0 | 10,2 | 2,3 | 6,5 | średnio spieczony, częściowo w kawałkach, lekko spękany, łamliwy |
| | 170 | 83,0 | 10,0 | 1,8 | 5,2 | średnio spieczony, częściowo w kawałkach, spękany, łamliwy |
| | 380 | 86,7 | 7,4 | 1,3 | 4,6 | spieczony, częściowo w kawałkach, spękany, łamliwy |
| | 600 | 84,6 | 8,1 | 1,4 | 5,9 | średnio spieczony, częściowo w kawałkach, spękany, łamliwy, występują ziarna nieodgazowanego węgla |

c.d. tablicy 12

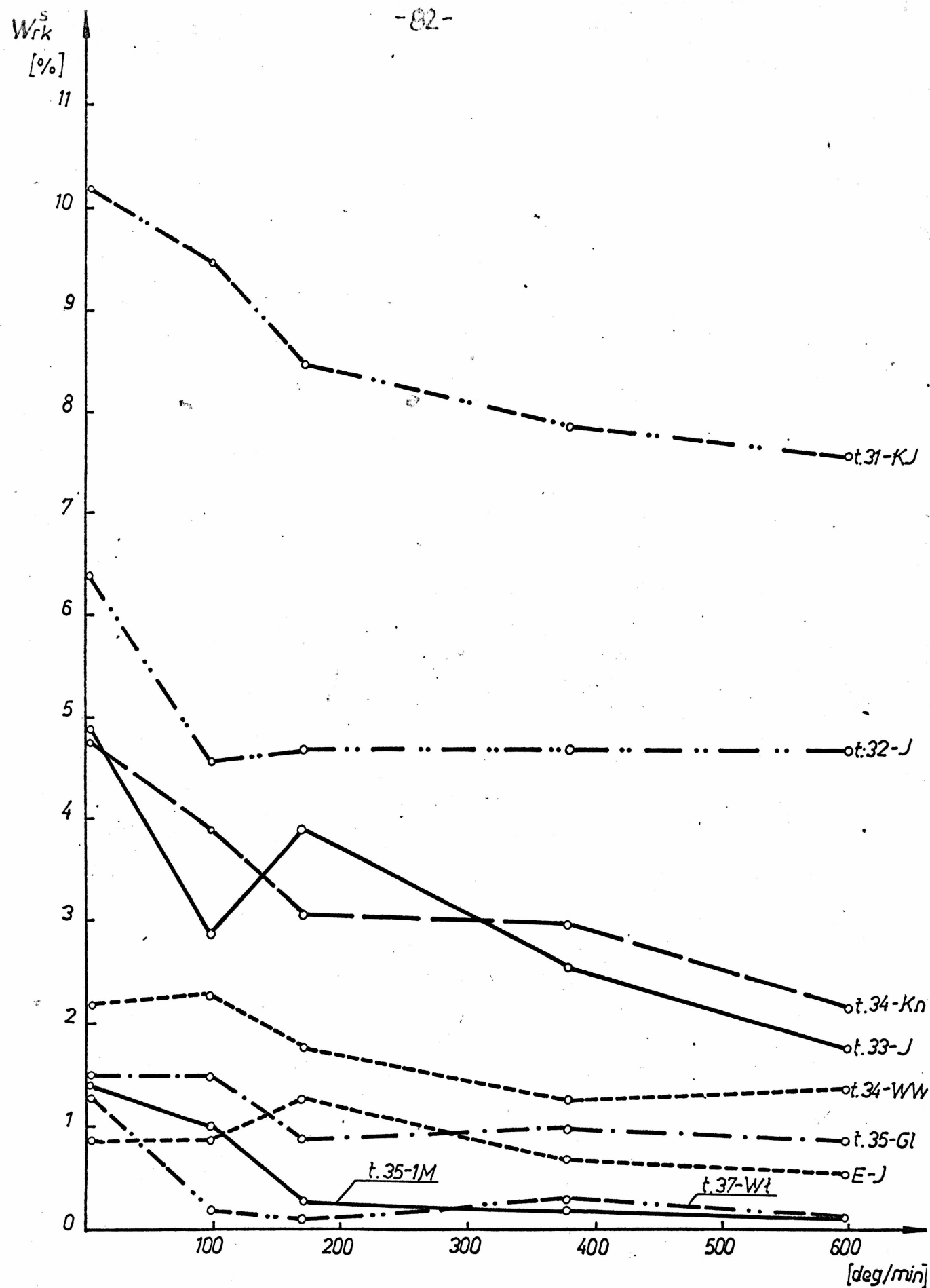
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---|-----|------|------|-----|-----|---|
| Węgiel ortokoksowy typ 35.1 z kopalni 1 Maja /t.35 - 1M/ | 5 | 86,9 | 5,9 | 1,4 | 5,8 | Spieczony, wydęty o strukturze piankowej, kruchy |
| | 100 | 85,4 | 7,4 | 1,0 | 6,2 | |
| | 170 | 88,2 | 6,4 | 0,3 | 5,1 | |
| | 380 | 88,2 | 6,2 | 0,2 | 5,4 | |
| | 600 | 89,8 | 5,1 | 0,1 | 5,0 | |
| Węgiel ortokoksowy typ 35.2 z kopalni Gliwice /t.35 - G1/ | 5 | 89,8 | 3,5 | 1,5 | 5,2 | Spieczony, wydęty, lekko spękany, łamliwy |
| | 100 | 90,2 | 4,0 | 1,5 | 4,3 | Srednio spieczony, wydęty, średnio spękany, łamliwy |
| | 170 | 90,8 | 4,2 | 0,9 | 4,1 | Spieczony, wydęty, o strukturze piankowej, kruchy |
| | 380 | 91,2 | 3,8 | 1,0 | 4,0 | Spieczony, wydęty o strukturze piankowej, kruchy, spękany |
| | 600 | 92,2 | 3,1 | 0,9 | 3,8 | Srednio spieczony, wydęty o strukturze piankowej, spękany, kruchy |
| Węgiel semikoksowy typ 37 z kopalni Wałbrzych /t.37 - W1/ | 5 | 93,6 | 3,2 | 1,3 | 1,9 | Zlepiony, częściowo w kawałkach, które łamią się i rozszypują przy dotknięciu |
| | 100 | 94,6 | 2,3 | 0,2 | 2,9 | |
| | 170 | 95,4 | 1,9 | 0,1 | 2,6 | |
| | 380 | 94,9 | 2,2 | 0,3 | 2,6 | |
| | 600 | 94,6 | 2,2 | 0,1 | 2,1 | |
| Ekstrakt węgla typ 32.2 z kopalni Jankowice / E-J / | 5 | 35,6 | 60,7 | 0,9 | 2,8 | Spieczony, wydęty, spękany, o strukturze piankowej, kruchy |
| | 100 | 36,1 | 60,7 | 0,9 | 2,3 | |
| | 170 | 37,6 | 58,6 | 1,3 | 2,5 | |
| | 380 | 38,2 | 58,4 | 0,7 | 2,7 | |
| | 600 | 32,5 | 62,6 | 0,6 | 4,3 | |



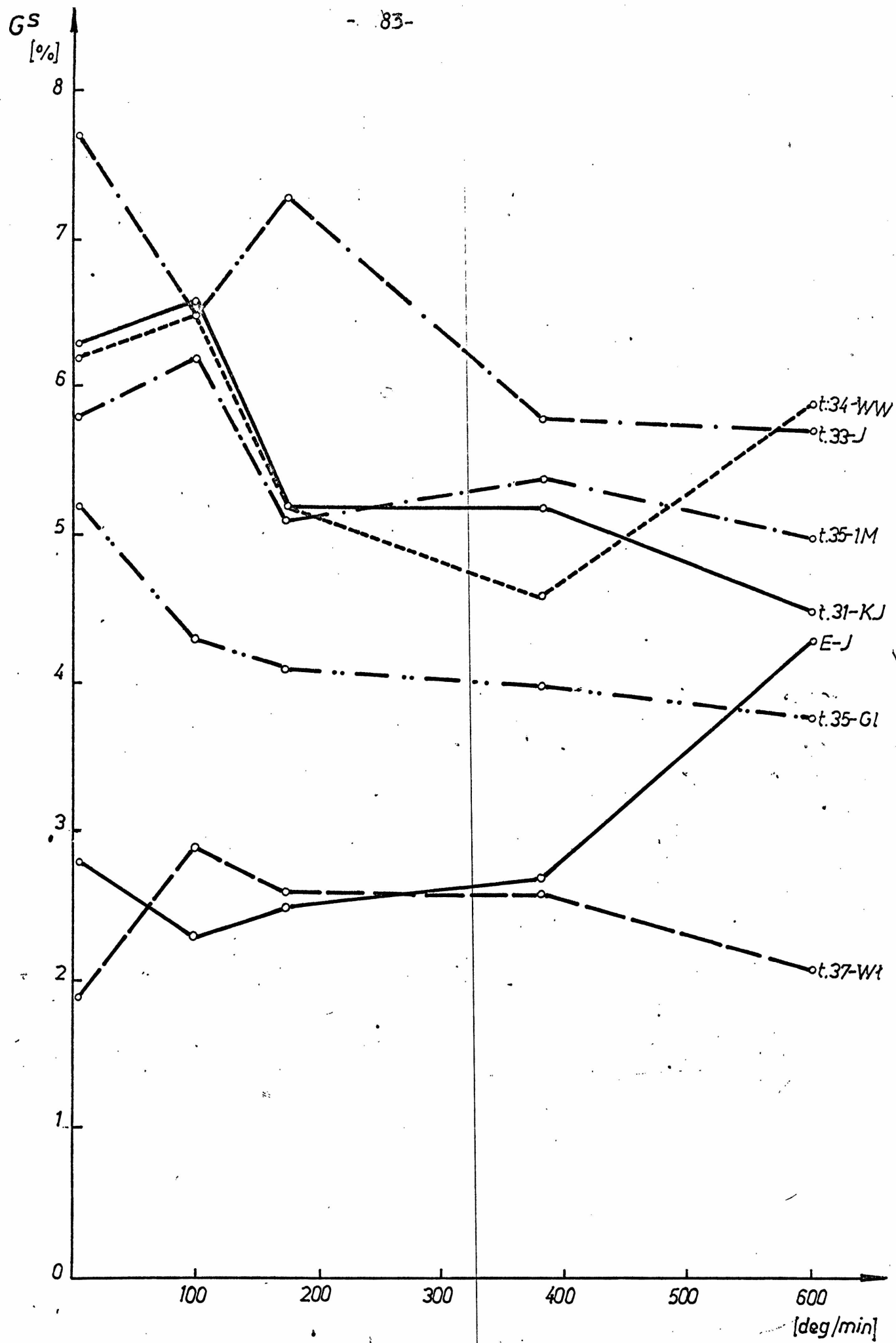
Rys.9 Zależność wydajności półkoksów od szybkości ogrzewania węgla.



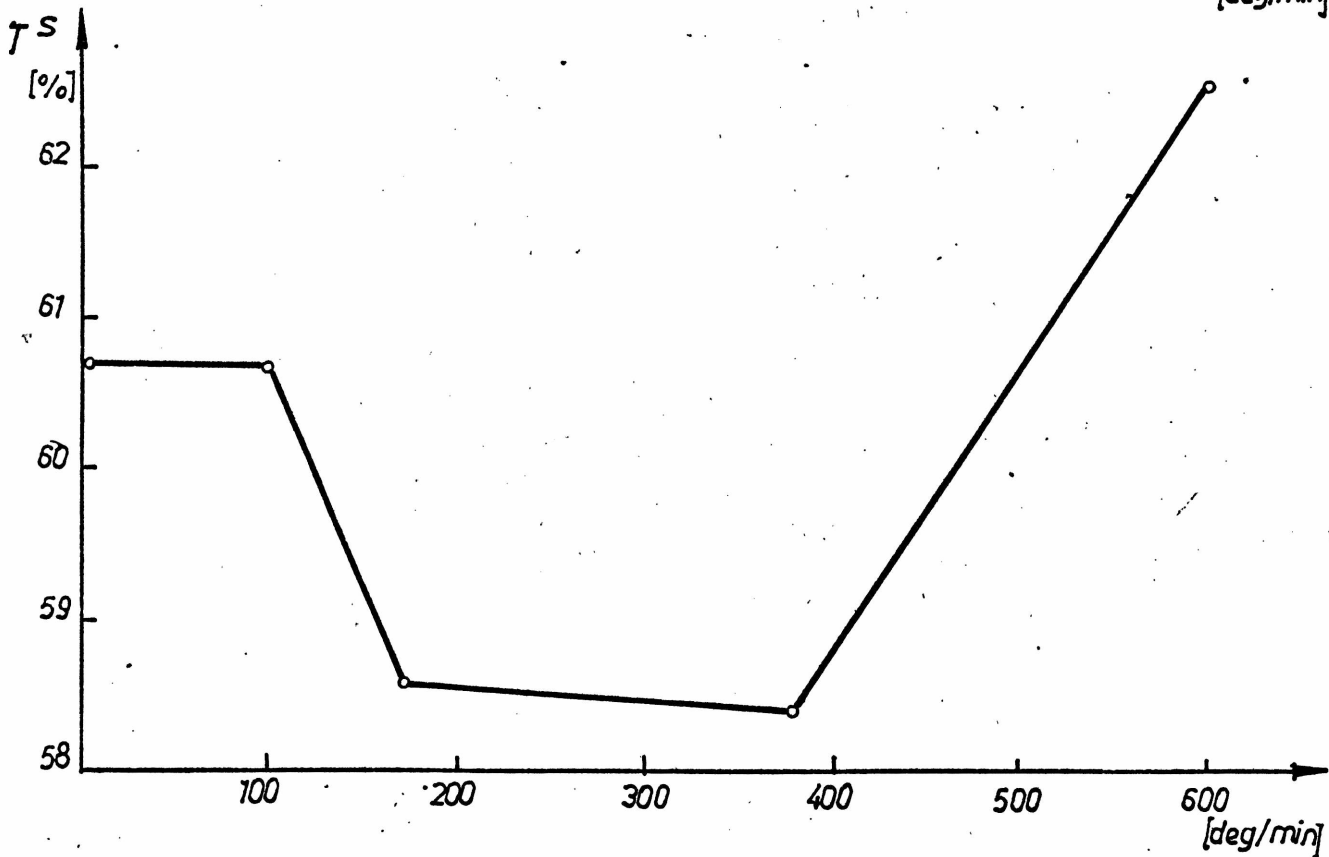
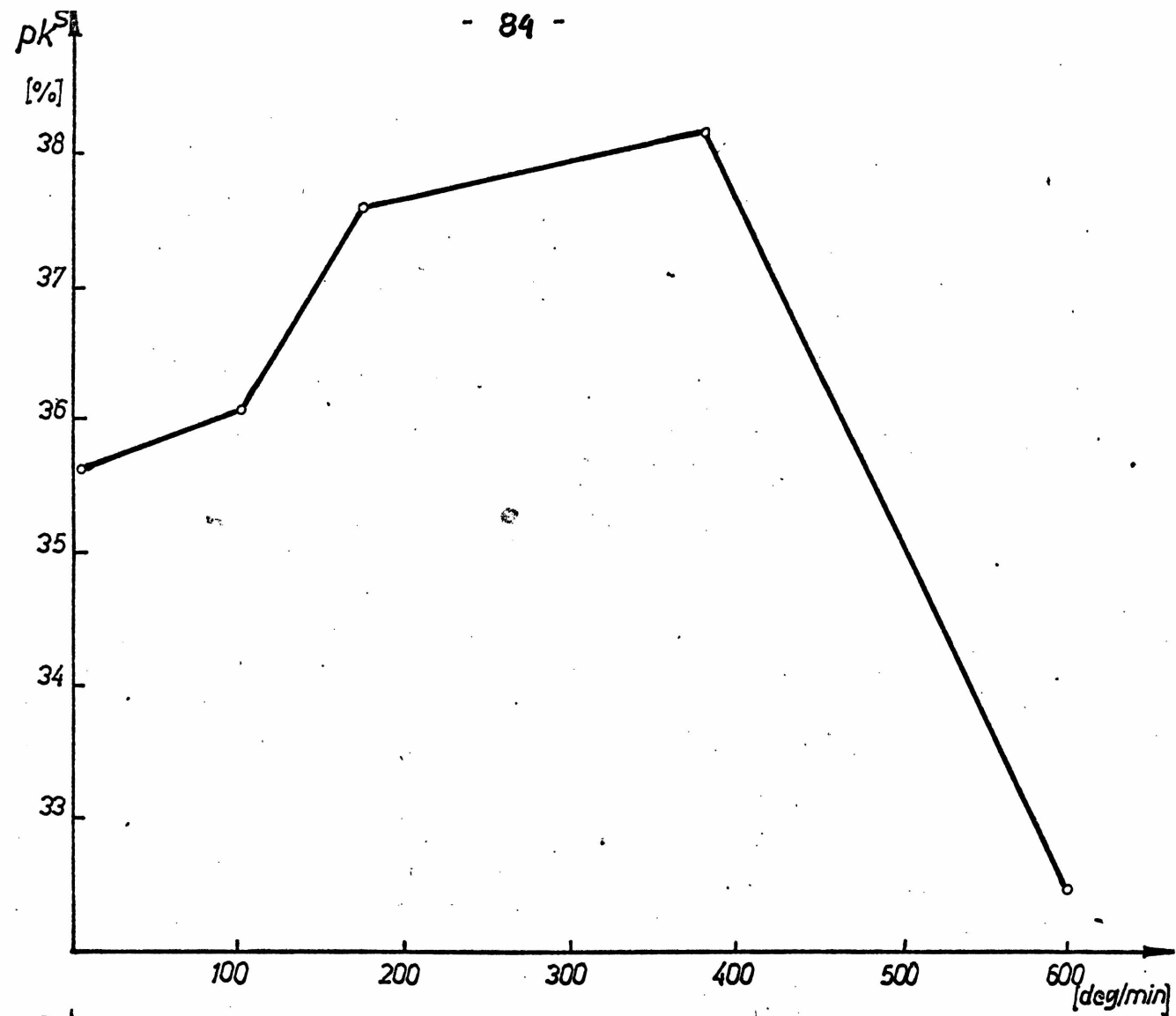
Rys. 10 Zależność wydajności prąsoty od szybkości ogrzewania węgla.



Rys. 11 Zależność wydajności wody od szybkości ogrzewania węgla i ekstraktu.



Rys.12 Zależność wydajności gazu od szybkości ogrzewania węgla i ekstraktu.



Rys.13 Zależność wydajności półkoku (pk^S) i prasmoty (TS) od szybkości ogrzewania ekstraktu.

Tablica 13

Zestawienie średnich i maksymalnych wyników oznaczania wydajności produktów szybkiej pirolizy węgla i ekstraktu

| Rodzaj próby | Wydajność średnia /w badanym zakresie szybkości ogrzewania/ | | | | Wydajność maksymalna | | | |
|--|---|-------------------|-------------------------------|-------------------|----------------------|--------------------|--------------------------------|--------------------|
| | $pK_{\text{śr}}^s$ | $T_{\text{śr}}^s$ | $W_{\text{rk}_{\text{śr}}}^s$ | $G_{\text{śr}}^s$ | pK_{max}^s | T_{max}^s | $W_{\text{rk}_{\text{max}}}^s$ | G_{max}^s |
| Węgiel płomienny typ 31.2 z kop. Kazimierz-Juliusz /t.31 - KJ/ | 76,0 | 9,7 | 8,8 | 5,5 | 78,2 | 9,9 | 10,2 | 6,6 |
| Węgiel gazowo-płomienny typ 32.2 z kop. Jankowice /t.32 - J/ | 76,0 | 12,1 | 5,0 | 6,9 | 77,9 | 14,0 | 6,4 | 7,8 |
| Węgiel gazowy typ 33 z kop. Jankowice /t.33 - J/ | 76,5 | 13,7 | 3,2 | 6,6 | 79,0 | 15,4 | 4,9 | 7,7 |
| Węgiel gazowo-koksovy typ 34 z kop. Knurów /t.34 - Kn/ | 79,5 | 11,5 | 3,4 | 5,6 | 81,2 | 12,6 | 4,8 | 6,3 |
| Węgiel gazowo-koksovy typ.34 z kop. Walenty-Wawel /t.34 - WW/ | 83,5 | 9,0 | 1,8 | 5,7 | 86,7 | 10,2 | 2,3 | 6,5 |
| Węgiel ortokoksovy typ 35.1 z kop. 1 Maja /t. 35 - 1M/ | 87,9 | 6,2 | 0,6 | 5,3 | 89,8 | 7,4 | 1,4 | 6,2 |
| Węgiel ortokoksovy typ 35.2 z kop. Gliwice /t.35 - G1/ | 90,8 | 3,7 | 1,2 | 4,3 | 92,2 | 4,2 | 1,5 | 5,2 |
| Węgiel semikoksovy typ 37 z kop. Wałbrzych /t.37 - W1/ | 94,6 | 2,4 | 0,4 | 2,6 | 95,4 | 3,2 | 1,3 | 2,9 |
| Ekstrakt węgla typ 32.2 z kop. Jankowice / EJ / | 36,0 | 60,2 | 0,9 | 2,9 | 38,2 | 62,6 | 1,3 | 4,3 |

Wydajność prasmoły z węgla płomiennego t.31-KJ, ze wzrostem szybkości ogrzewania praktycznie nie zmienia się. Dla węgla ortokoksowego t.35-G1 i węgla semikoksowego t.37-W1, zmiany wydajności prasmoły są nieduże /przy szybkości ogrzewania 170 deg/min dla węgla ortokoksowego występuje niewielkie maksimum, a dla węgla semikoksowego minimum wydajności prasmoły/. Wydajność prasmoły z węgla gazowo-koksowych /kn, WW/ oraz z węgla ortokoksowego /t.35-1M/ osiąga maksimum przy szybkości 100 deg/min, natomiast z węgla /t.32-J i t.33-J/ - przy szybkości 170 deg/min.

W miarę postępującego procesu uwęglenia węgla, maksymalna wydajność wody rozkładowej maleje od 10,2 % dla węgla płomiennego KJ do 1,3 % dla węgla semikoksowego W1, natomiast wydajność gazu rośnie osiągając maksimum dla węgla gazowego /7,7 %/, po czym maleje. Wydajność wody i gazu na ogół maleje ze wzrostem szybkości ogrzewania węgla.

W miarę wzrostu szybkości ogrzewania węgla wydajność produktów pirolizy zmienia się w następującej kolejności :

półkoks

5 deg/min : t.31-KJ /73,6%/ → t.32-J → t.33-J → t.34 Kn →
→ t.34-WW → t.35-1M → t.35-G1 → t.37-W1 /93,6%/

100 deg/min : t.31-KJ /74,4%/ → t.32-J → t.33-J → t.34-Kn →
→ t.34-WW → t.35-1M → t.35-G1 → t.37-W1 /94,6%/

170 deg/min : t.33-J /73,4%/ → t.32-J → t.31-KJ → t.34-Kn →
→ t.34-WW → t.35-1M → t.35-G1 → t.37-W1 /95,4%/

380 deg/min : t.32-J /77,0%/ → t.31-J → t.33-J → t.34-Kn →
→ t.34-WW → t.35-1M → t.35-G1 → t.37-W1 /94,9%/

600 deg/min : t.32-J /77,9%/ → t.31-KJ → t.33-J → t.34-Kn →
→ t.34-WW → t.35-1M → t.35-G1 → t.37-W1 /94,6%/

prasmała

5 deg/min : t.37-Wł /3,2%/ → t.35-Gł → t.35-1M → t.34-WW →
→ t.31-KJ → t.34-Kn → t.32-J → t.33-J /11,6%/

100 deg/min : t.37-Wł /2,3%/ → t.35-Gł → t.35-1M → t.31-KJ →
→ t.34-WW → t.34-Kn → t.32-J → t.33-J /14,0%/

170 deg/min : t.37-Wł /1,9%/ → t.35-Gł → t.35-1M → t.31-KJ →
→ t.34-WW → t.34-Kn → t.32-J → t.33-J /15,4%/

380 deg/min : t.37-Wł /2,2%/ → t.35-Gł → t.35-1M → t.34-WW →
→ t.31-KJ → t.34-Kn → t.32-J → t.33-J /14,0%/

600 deg/min : t.37-Wł /2,2%/ → t.35-Gł → t.35-1M → t.34-WW →
→ t.31-KJ → t.32-J → t.34-Kn → t.33-J /13,5%/

woda

5 deg/min : t.37-Wł /1,3%/ → t.35-1M → t.35-Gł → t.34-WW →
→ t.34-Kn → t.33-J → t.32-J → t.31-KJ /10,2%/

100 deg/min : t.37-Wł /0,2%/ → t.35-1M → t.35-Gł → t.34-WW →
→ t.33-J → t.34-Kn → t.32-J → t.31-KJ /9,5 %/

170 deg/min : t.37-Wł /0,1%/ → t.35-1M → t.35-Gł → t.34-WW →
→ t.34-Kn → t.33-J → t.32-J → t.31-KJ /8,5 %/

380 deg/min : t.35-1M /0,2%/ → t.37-Wł → t.35-Gł → t.34-WW →
→ t.33-J → t.34-Kn → t.32-J → t.31-KJ /7,9 %/

600 deg/min : t.37-Wł /0,1%/ → t.35-1M → t.35-Gł → t.34-WW →
→ t.33-J → t.34-Kn → t.32-J → t.31-KJ /7,7 %/

gaz

5 deg/min : t.37-Wł /1,9%/→t.35-G1→t.35-1M→t.34-WW→
→t.34-Kn→t.31-KJ→t.33-J→t.32-J /7,8 %/
100 deg/min: t.37-Wł /2,9%/→t.35-G1→t.35-1M→t.34-Kn→
→t.34-WW→t.33-J→t.32-J→t.31-KJ /6,6 %/
170 deg/min: t.37-Wł /2,6%/→t.35-G1→t.34-Kn→t.35-1M→
→t.34-WW→t.31-KJ→t.32-J→t.33-J /7,3 %/
380 deg/min: t.37-Wł /2,6%/→t.35-G1→t.34-WW→t.34-Kn→
→t.31-KJ→t.35-1M→t.33-J→t.32-J /6,6 %/
600 deg/min: t.37-Wł /2,1%/→t.35-G1→t.31-KJ→t.35-1M→
→t.34-Kn→t.33-J→t.34-WW→t.32-J /6,2 %/

Z węgla płomiennego otrzymuje się półkoks sproszkowany, w którym obecne są małe kawałki, rozsypujące się przy dotknięciu. Również nie spieczony, tylko zlepiony półkoks otrzymuje się z węgla semikoksowego. Wpływ szybkości ogrzewania na wygląd półkoksów najbardziej uwidacznia się dla węgla z kopalni Jankowice /t.32-J i t.33-J/. Półkoksy z tych węgli są lekko i średnio spieczony, przy czym zawartość i porowatość półkoksów zwiększa się ze wzrostem szybkości ogrzewania. Z węgli gazowo-koksowych

otrzymuje się półkoksy średnio spieczone, spieczone i spękane. Półkoksy z węgla ortokoksowych są spieczone, silnie wydęte /zajmują całą objętość retorty/, spękane o strukturze piankowej. W półkokсах otrzymanych przy ogrzewaniu węgla z szybkością 600 deg/min obserwuje się występowanie ziaren nieodgazowanego węgla.

Średnia wydajność półkoksów z ekstraktu jest około 2 razy niższa, a średnia wydajność prasmoły około 4 razy wyższa niż z węgla gazowo-płomiennego. Wydajność półkoksów z ekstraktu w zakresie szybkości ogrzewania 5-380 deg/min rośnie, a przy wyższych szybkościach maleje. Wydajność prasmoły z ekstraktu wykazuje minimum w zakresie 170-380 deg/min oraz maksimum przy szybkości ogrzewania 600 deg/min.

Półkoksy z ekstraktu, podobnie jak z węgla ortokoksowych, są spieczone, silnie wydęte, spękane o strukturze piankowej.

5.2.3. Próby odzyskania prasmoły z półkokсів

W procesie pirolizy węgla stwierdzono, że ze wzrostem szybkości ogrzewania, wzrasta wydajność prasmoły w stosunku do wydajności prasmoły uzyskanej przy "klasycznej" szybkości ogrzewania 5 deg/min. Z uwagi na krótki czas pirolizy /rzędu kilku minut/ i natychmiastowe chłodzenie retorty po osiągnięciu w niej temperatury końcowej 873 K, część wydzielonej substancji smołowej pozostaje na powierzchni półkoksów. Dlatego podjęto próby odzyskania "resztkowej" prasmoły z półkokсів. Do badań wytypowano trzy półkoksy, otrzymane podczas pirolizy węgla gazowego typ 33 z kopalni Jankowice /J33/, z szybkością ogrzewania 5,170 i 600 deg/min.

W pierwszym etapie postanowiono przeprowadzić badania w sposób zachowawczy dla prasmoły, adaptując w tym celu analizę grupową paku metodą Jurkiewicza. Metoda ekstrakcyjna w przypadku półkoksów nie zdała egzaminu. Zachodziła ekstrakcja składników półkoksów w rozpuszczalnikach, o czym świadczyła barwa roztworu i osad w nim zawarty, ale jednocześnie masa próbki wzrastała, zamiast maleć po ekstrakcji, co wskazywało na to, że na powierzchni półkoksów przebiegały procesy sorpcji rozpuszczalników. Największy przyrost masy próbki po ekstrakcji stwierdzono dla półkoku otrzymanego podczas pirolizy z szybkością ogrzewania 170 deg/min.

Wobec powyższego postanowiono prasmołę odzyskać z półkoku na drodze dalszej pirolizy. Proces prowadzono w tej samej aparaturze, co proces pirolizy. Półkoks o uziarnieniu $< 0,2$ mm ogrzewano w temperaturze 873 K w czasie 20 minut, a następnie oznaczano wydajność produktów pirolizy półkoksów.

Wyniki oznaczeń wydajności produktów pirolizy półkoksów podano w tabelicy 14. Stwierdzono, że w trakcie pirolizy półkoksów wydajność prasmoły "resztkowej" T_{II}^S rośnie w miarę wzrostu szybkości ogrzewania węgla wyjściowego. Świadczy to o tym, że podczas pirolizy węgla, ze wzrostem szybkości ogrzewania rośnie ilość nie wydzielonej prasmoły.

Wydajność prasmoły "resztkowej" z półkoku i w przeliczeniu na próbę wyjściową węgla oraz udział prasmoły "Resztkowej" w całej ilości prasmoły rosną ze wzrostem szybkości ogrzewania węgla, natomiast wydajność prasmoły z pirolizy węgla i sumaryczna wydajność prasmoły z obu procesów osiąga maksimum przy szybkości 170 deg/min.

T a b l i c a 14

Wyniki prób odzyskania prasmoły z półkoksów
/w przeliczeniu na substancję suchą/

| Rodzaj próby | Szybkość ogrzewania deg/min | Próba wyjściowa półkoks | | | | W przeliczeniu na próbę wyjściową węgla | | | | |
|--|--------------------------------|-------------------------|---------------------|-----------------|-----------------|---|---------------------|---------------------------|-------------------------------------|--|
| | | Półkoks "wtórny" | Prasmoła "reszkowa" | Woda | Gaz | Półkoks "wtórny" | Prasmoła "reszkowa" | Prasmoła z pirolizy węgla | Prasmoła z pirolizy węgla i półkoks | Udział prasmoły "reszkowej" |
| | | pk_{II}^s % | T_{II}^s % | w_{II}^s % | G_{II}^s % | pk_{II}^s % | T_{II}^s % | T_I^s % | ΣT^s % | $\frac{T_{II}^s}{\Sigma T^s} \cdot 100$ % |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| Półkoks z węgla gazowego typ 33 z kop. Jankowice | 5 | 94,7 | 0,6 | 1,0 | 3,7 | 71,8 | 0,4 | 11,6 | 12,0 | 3,3 |
| | 170 | 93,2 | 3,0 | 0,5 | 3,2 | 68,4 | 2,2 | 15,4 | 17,6 | 12,5 |
| | 600 | 86,9 | 3,6 | 2,2 | 7,3 | 68,6 | 2,8 | 13,5 | 16,3 | 17,2 |

Porównując wydajności prasmoły uzyskane podczas pirolizy przy szybkościach ogrzewania 5 deg/min i 170 deg/min /maksymalny uzysk prasmoły/ stwierdzono, że wzrost wydajności prasmoły wynosi 33 % /piroliza węgla/ i 47 % /proces dwustopniowy : piroliza węgla + piroliza półkoku/. Jeśli porównać wydajności z pirolizy węgla przy 5 deg/min i z procesu dwustopniowego przy 170 deg/min, wzrost wydajności prasmoły wynosi 52 %.

5.3. Badania fizykochemiczne produktów szybkiej pirolizy węgla i ekstraktu

5.3.1. Własności i struktura półkoksów

Analiza techniczna i elementarna

Wyniki analizy technicznej i elementarnej półkoksów przedstawiono w tabelicy 15.

Zawartość części lotnych w półkoksach rośnie na ogół ze wzrostem szybkości ogrzewania węgla. Zależność zawartości części lotnych w półkoksach od szybkości ogrzewania węgla i ekstraktu przedstawiono na rysunku 14. Krzywe zmian zawartości części lotnych od szybkości ogrzewania wykazują minimum przy szybkości 100 deg/min dla półkoksów z węgla gazowo-koksowych /Kn i WW/ i ortokoksowego /t.35.1 - 1M/ oraz przy szybkości 170 deg/min dla węgla z kopalni Jankowice /t.32-J i t.33-J/. Może to świadczyć, że przy tych szybkościach ogrzewania wyżej wymienione węgle są stosunkowo najlepiej odgazowane.

W celu porównania przebiegu procesu odgazowania badanych prób obliczono stopień odgazowania SO :

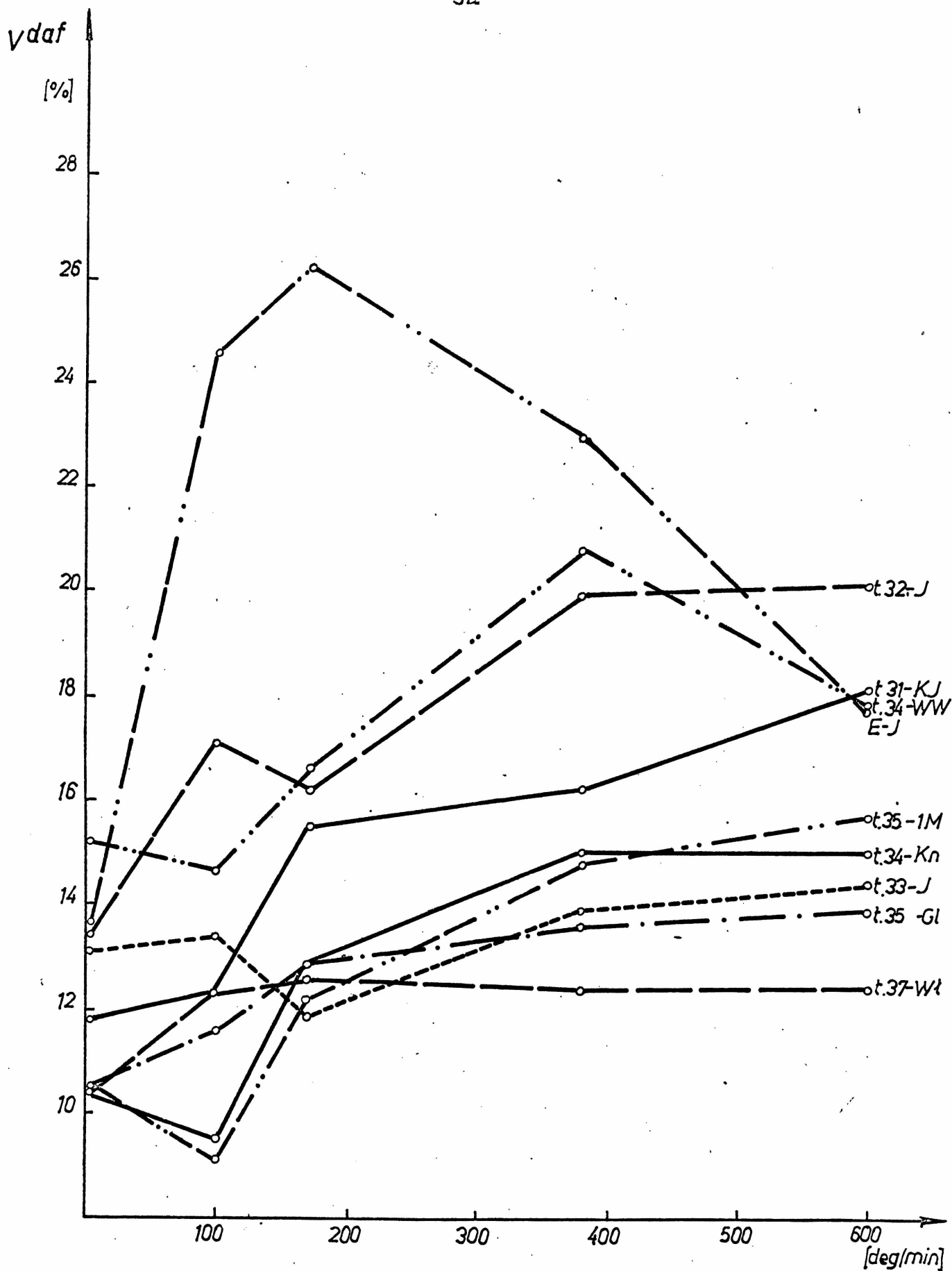
T a b l i c a 15

Analiza techniczna i elementarna półkoksów

| Rodzaj próby | Szybkość ogrzewania | Wilgoć | Popiół | Części lotne | Stopień odgazowania | Węgiel | Wodór | Tlen+azot + siarka | Wskaźnik aromatyzacji |
|--|---|---------------------|---------------------|-----------------------|---------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------------|-----------------------|
| | deg/min | w ^a % | Λ ^a % | V ^{daf} % | SO % | C ^{daf} % | H ^{daf} % | /O+N+S/ ^{daf} % | M |
| | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| Półkoks z węgla płomiennego typ 31.2 z kop. Kazimierz-Juliusz /t.31 - KJ/ | 5 | 0,9 | 2,9 | 11,8 | 62,7 | 87,1 | 3,3 | 9,6 | 8,8 |
| | 100 | 0,9 | 2,9 | 12,4 | 61,0 | 86,4 | 3,3 | 10,3 | 8,7 |
| | 170 | 1,0 | 2,9 | 15,5 | 51,1 | 85,1 | 3,5 | 11,4 | 8,1 |
| | 380 | 1,5 | 3,1 | 16,2 | 48,9 | 84,4 | 3,7 | 11,9 | 7,6 |
| | 600 | 1,0 | 3,0 | 18,1 | 42,9 | 83,7 | 3,8 | 12,5 | 7,3 |
| | 5 | 1,8 | 6,2 | 12,5 | 66,0 | 86,7 | 3,2 | 10,1 | 9,0 |
| Półkoks z węgla gazowo-płomiennego typ 32.2 z kop. Jankowice /t.32 - J/ | 100 | 2,5 | 6,0 | 17,1 | 56,8 | 86,1 | 3,6 | 10,3 | 8,0 |
| | 170 | 2,4 | 6,7 | 16,2 | 59,0 | 86,3 | 3,5 | 10,2 | 8,2 |
| | 380 | 2,1 | 6,2 | 19,5 | 49,8 | 86,3 | 3,8 | 9,9 | 7,6 |
| | 600 | 2,1 | 6,7 | 20,0 | 49,4 | 86,0 | 3,8 | 10,2 | 7,5 |
| | 5 | 1,7 | 2,2 | 13,1 | 66,0 | 87,9 | 3,3 | 8,8 | 8,9 |
| | Półkoks z węgla gazowego typ 33 z kop. Jankowice /t.33 - J/ | 100 | 1,9 | 2,5 | 13,4 | 65,2 | 87,0 | 3,5 | 9,5 |
| 170 | | 1,8 | 2,5 | 11,9 | 66,5 | 87,8 | 3,2 | 9,0 | 9,1 |
| 380 | | 2,2 | 2,4 | 13,9 | 63,8 | 85,9 | 3,7 | 10,4 | 7,7 |
| 600 | | 1,6 | 2,3 | 14,4 | 62,6 | 86,3 | 3,8 | 10,9 | 7,5 |
| 5 | | 1,2 | 11,8 | 10,4 | 70,6 | 87,9 | 3,6 | 8,5 | 8,1 |
| Półkoks z węgla gazowo-koksowego typ 34 z kop. Knurów /t.34 - Kn/ | | 100 | 2,2 | 11,9 | 9,5 | 73,2 | 87,8 | 3,7 | 8,5 |
| | 170 | 1,6 | 11,7 | 12,9 | 63,4 | 86,4 | 3,9 | 9,7 | 7,4 |
| | 380 | 1,8 | 11,3 | 15,0 | 57,6 | 86,2 | 4,2 | 9,6 | 6,8 |
| | 600 | 1,9 | 11,3 | 15,0 | 57,6 | 86,7 | 4,2 | 9,1 | 6,9 |
| | 5 | 0,5 | 3,6 | 15,2 | 52,3 | 88,2 | 3,8 | 8,0 | 7,7 |
| | Półkoks z węgla gazowo-koksowego typ 34 z kop. Walenty-Wawel /t.34 - WW/ | 100 | 0,5 | 3,4 | 14,7 | 53,3 | 88,8 | 3,9 | 7,3 |
| 170 | | 0,4 | 3,5 | 16,6 | 47,8 | 88,0 | 4,0 | 8,0 | 7,3 |
| 380 | | 0,4 | 3,1 | 20,8 | 34,7 | 87,6 | 4,4 | 8,0 | 6,6 |
| 600 | | 0,5 | 2,9 | 17,8 | 44,0 | 88,1 | 4,0 | 7,9 | 7,3 |
| 5 | | 1,4 | 4,6 | 10,5 | 60,4 | 89,2 | 3,5 | 7,3 | 8,5 |
| Półkoks z węgla ortokoksowego typ 35.1 z kop. 1 Maja /t. 35 - 1M/ | | 100 | 1,2 | 4,6 | 9,1 | 65,8 | 89,4 | 4,0 | 6,6 |
| | 170 | 1,3 | 4,6 | 12,2 | 53,9 | 88,7 | 4,0 | 7,3 | 7,4 |
| | 380 | 1,2 | 4,5 | 14,8 | 43,9 | 89,1 | 4,3 | 7,6 | 6,8 |
| | 600 | 1,2 | 4,6 | 15,7 | 40,7 | 88,1 | 4,4 | 7,5 | 6,7 |

Tablica 15 /c.d./

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|---|-----|-----|-----|------|------|------|-----|-----|-----|
| Półkoks z węgla ortokoksowego typ 35.2 z kop. Gliwica /t.35 - G1/ | 5 | 1,3 | 4,8 | 10,6 | 51,2 | 91,0 | 3,6 | 5,4 | 8,4 |
| | 100 | 1,2 | 4,7 | 11,6 | 46,3 | 90,5 | 3,7 | 5,8 | 8,2 |
| | 170 | 0,9 | 4,7 | 12,9 | 40,4 | 89,9 | 4,0 | 6,1 | 7,5 |
| | 380 | 1,1 | 4,3 | 13,6 | 37,2 | 89,9 | 4,1 | 6,0 | 7,3 |
| | 600 | 1,2 | 4,2 | 13,9 | 35,8 | 89,8 | 4,1 | 6,1 | 7,3 |
| Półkoks z węgla semikoksowego typ 37 z kop. Wałbrzych /t.37 - W1/ | 5 | 0,4 | 8,2 | 10,4 | 37,9 | 90,6 | 3,9 | 5,5 | 7,7 |
| | 100 | 0,4 | 8,1 | 12,3 | 26,1 | 90,1 | 4,0 | 5,9 | 7,5 |
| | 170 | 0,3 | 7,9 | 12,7 | 23,9 | 90,0 | 4,0 | 6,0 | 7,5 |
| | 380 | 0,4 | 7,9 | 12,4 | 25,7 | 89,8 | 4,1 | 6,1 | 7,3 |
| | 600 | 0,5 | 7,8 | 12,4 | 25,7 | 89,8 | 4,0 | 6,2 | 7,5 |
| Półkoks z ekstraktu węgla gazowo-płomiennego typ 32.2 z kop. Jankowice / EJ/ | 5 | 0,3 | 0,8 | 13,7 | 77,8 | 91,2 | 4,5 | 4,3 | 6,8 |
| | 100 | 0,2 | 1,2 | 24,6 | 60,0 | 90,6 | 4,6 | 4,8 | 6,6 |
| | 170 | 0,4 | 0,8 | 26,2 | 57,4 | 90,3 | 5,0 | 4,7 | 6,0 |
| | 380 | 0,7 | 0,9 | 23,0 | 62,6 | 90,4 | 4,8 | 4,8 | 6,3 |
| | 600 | 1,0 | 1,0 | 17,8 | 71,1 | 90,5 | 4,8 | 4,7 | 6,3 |



Rys.14 Zależność zawartości części lotnych w półkok-sach od szybkości ogrzewania węgla i ekstraktu.

$$SO = \frac{V_w^{daf} - V_{pk}^{daf}}{V_w^{daf}} \cdot 100 \quad \%$$

gdzie : V_w^{daf} - zawartość części lotnych w próbie wyjściowej
 V_{pk}^{daf} - zawartość części lotnych w półkoksie

W miarę postępującego procesu uwęglenia, średni stopień odgazowania /licząc w całym zakresie szybkości ogrzewania/ rośnie od 53,3 % /węgiel płomienny t.31-KJ/, osiągając maksimum 64,8 % /węgiel gazowy t.33-J/, po czym maleje do 27,9 % /węgiel semikoksowy t.37-Wł/. W całym zakresie szybkości ogrzewania, proces odgazowania zachodził najintensywniej dla węgla gazowego /t.33-J/ i gazowo-koksowego /t.34-Kn/, a najsłabiej dla węgla semikoksowego /t.37-Wł/. Dla poszczególnych szybkości ogrzewania stopień odgazowania SO_x /gdzie : x - szybkość ogrzewania/ zmieniał się w następującej kolejności :

SO_5 : t.37-Wł /37,9%/ → t.35-G1 → t.34-WW → t.35-1M →
→ t.31-KJ → t.33-J → t.32-J → t.34-Kn /70,6%/

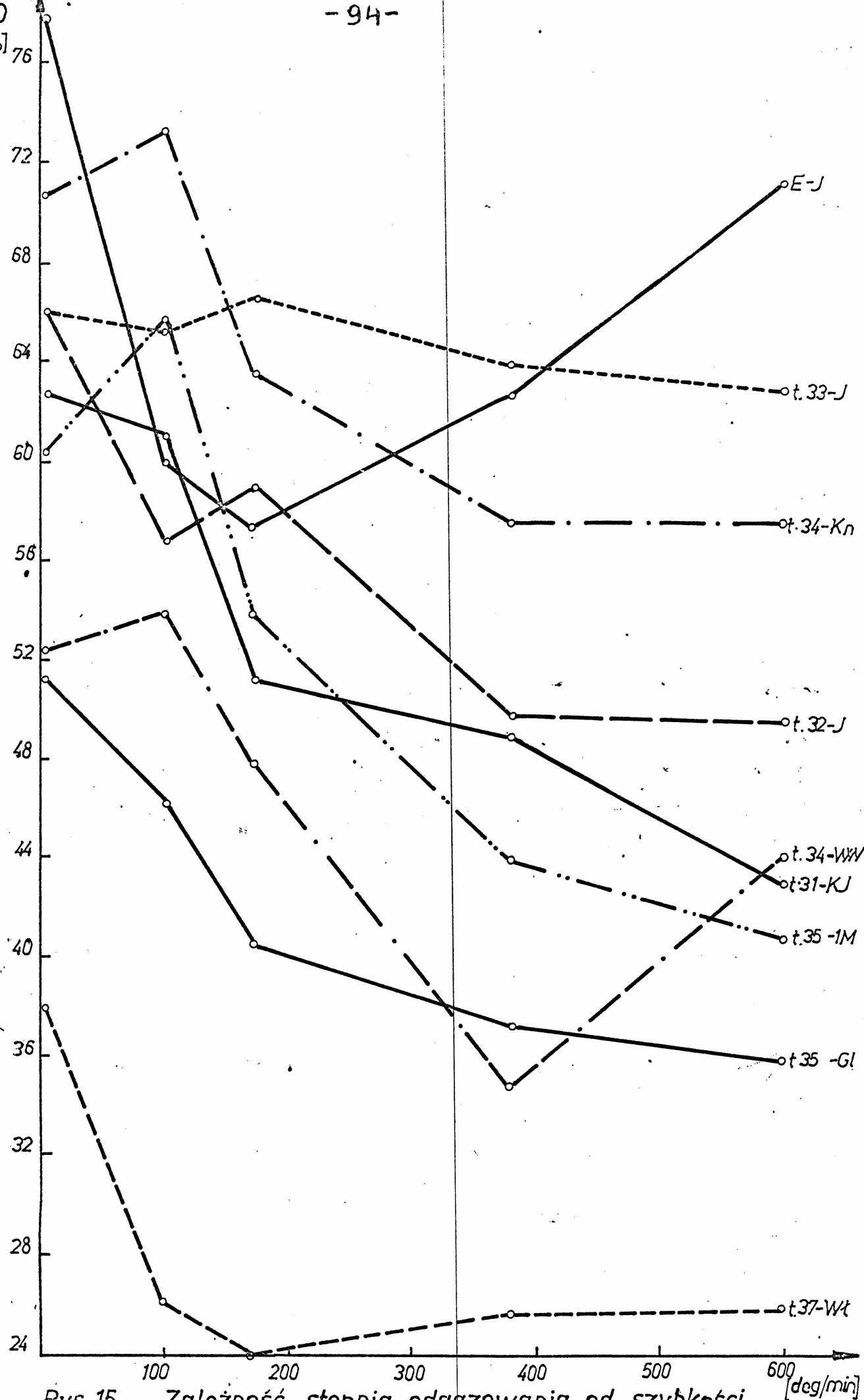
SO_{100} : t.37-Wł /26,1%/ → t.35-G1 → t.34-WW → t.32-J →
→ t.31-KJ → t.33-J → t.35-1M → t.34-Kn /73,2%/

SO_{170} : t.37-Wł /23,9%/ → t.35-G1 → t.34-WW → t.31-KJ →
→ t.35-1M → t.32-J → t.34-Kn → t.33-J /66,5%/

SO_{380} : t.37-Wł /25,7%/ → t.34-WW → t.35-G1 → t.35-1M →
→ t.31-KJ → t.32-J → t.34-Kn → t.33-J /63,8%/

SO_{600} : t.37-Wł /25,8%/ → t.35-G1 → t.35-1M → t.31-KJ →
→ t.34-WW → t.32-J → t.34-Kn → t.33-J /62,6%/

Zależność stopnia odgazowania węgla i ekstraktu od szybkości ogrzewania przedstawiono na rysunku 15.



Rys.15 Zależność stopnia odgazowania od szybkości ogrzewania węgla i ekstraktu.

W miarę postępującego procesu uwęglania, średnia zawartość pierwiastka C w półkoksach /licząc w całym zakresie szybkości ogrzewania/ rośnie od 85,4 % dla węgla t.31-KJ do 90,1 % dla węgla t.37-Wł.

Zawartość pierwiastka C w półkoksach, ze wzrostem szybkości ogrzewania węgla na ogół maleje, zmieniając się w następującej kolejności :

5 deg/min : t.32-J /86,7 %/ → t.31-KJ → t.34-Kn → t.33-J →
→ t.34-WW → t.35-1M → t.37-Wł → t.35-G1 /91,0%/

100 deg/min : t.32-J /86,1 %/ → t.31-KJ → t.33-J → t.34-Kn →
→ t.34-WW → t.35-1M → t.37-Wł → t.35-G1 /90,5 %/

170 deg/min : t.31-KJ /85,1 %/ → t.32-J → t.34-Kn → t.33-J →
→ t.34-WW → t.35-1M → t.37-Wł → t.35-G1 /89,9 %/

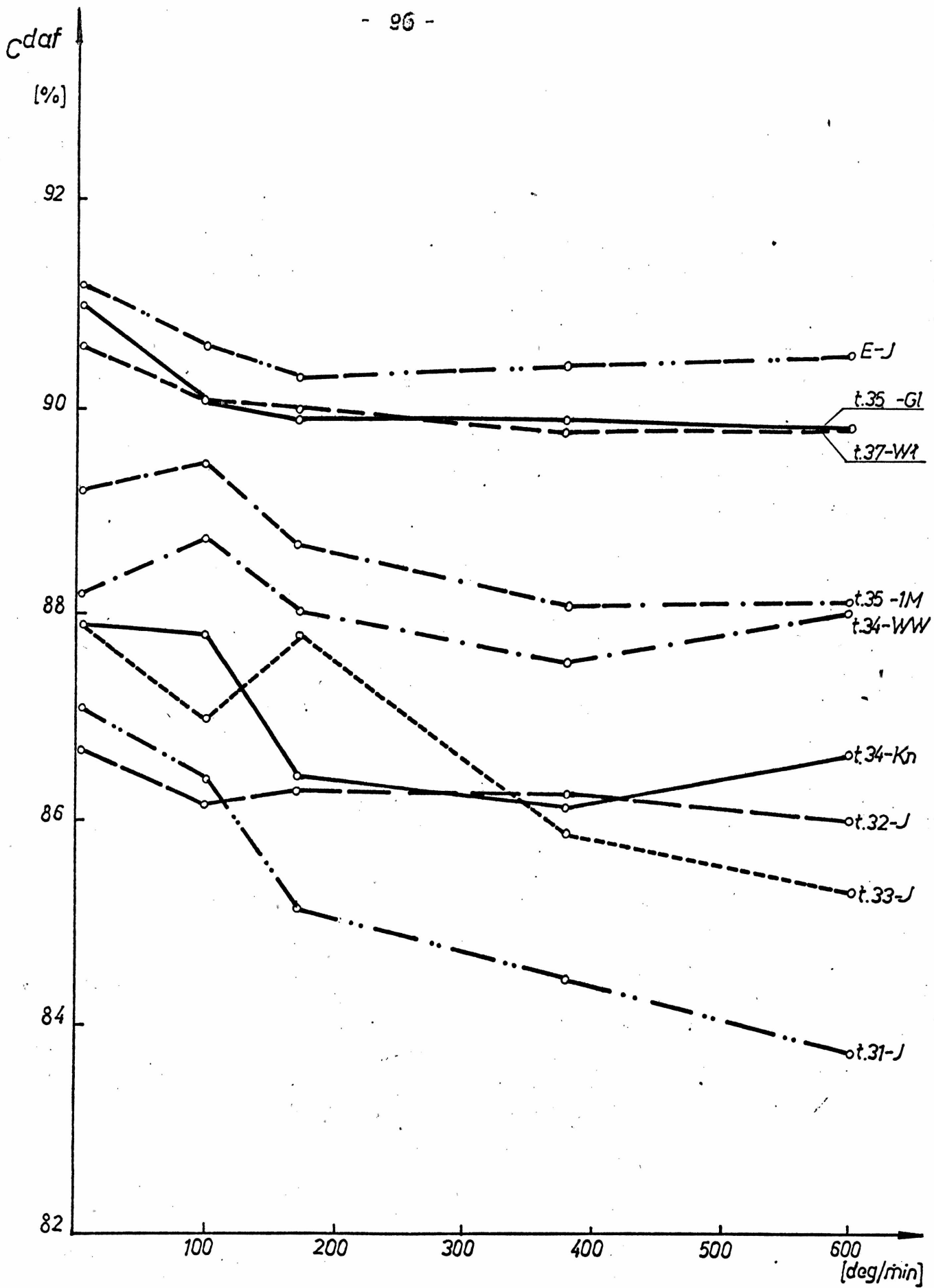
380 deg/min : t.31-KJ /84,4 %/ → t.33-J → t.34-Kn → t.32-J →
→ t.34-WW → t.35-1M → t.37-Wł → t.35-G1 /89,9 %/

600 deg/min : t.31-KJ /83,7 %/ → t.33-J → t.32-J → t.34-Kn →
→ t.34-WW → t.35-1M → t.37-Wł → t.35-G1 /89,8 %/

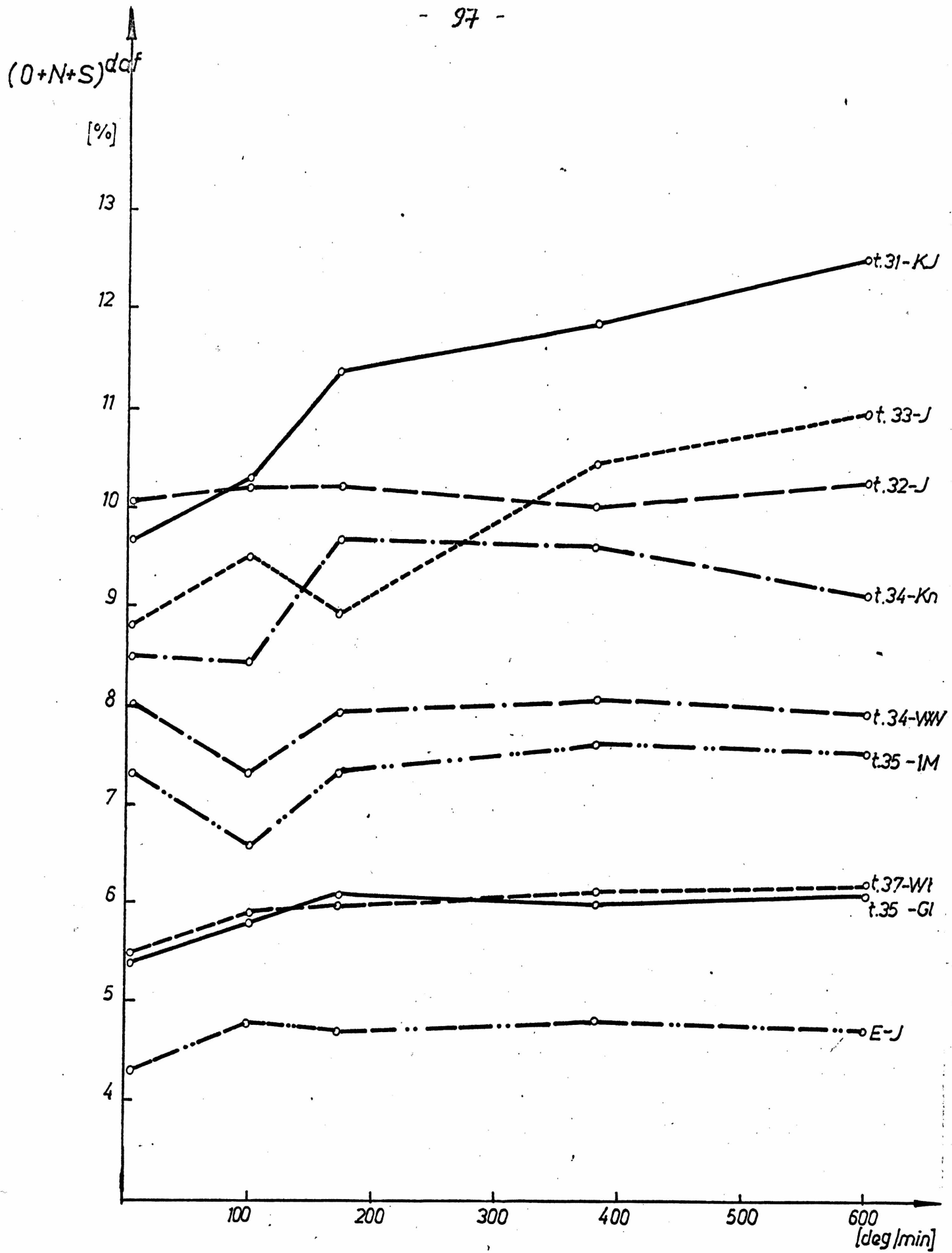
Zależność zawartości pierwiastka C w półkoksach od szybkości ogrzewania węgla i ekstraktu przedstawiono na rysunku 16.

Średnia zawartość tlenu, azotu i siarki $/O+N+S/_{\text{śr}}^{\text{daf}}$ w półkoksach /licząc w całym zakresie szybkości ogrzewania/ w miarę postępującego procesu uwęglania maleje od 11,1 % dla węgla płomiennego KJ do 5,9 % dla węgla semikoksowego Wł. Zależność zawartości $/O+N+S/_{\text{śr}}^{\text{daf}}$ w półkoksach od szybkości ogrzewania węgla i ekstraktu przedstawiono na rysunku 17.

Średnie wskaźniki aromatyzacji N półkoksów, niezależnie od typu węgla wyjściowego są zbliżone i wahają się w granicach od 7,3 /węgiel gazowo-koksowy WW/ do 8,3 /węgiel gazowy J-33/.



Rys.16 Zależność zawartości pierwiastka C w półkoksach od szybkości ogrzewania węgla i ekstraktu.



Rys.17 Zależność zawartości $(O+N+S)^{daf}$ w półkoksach od szybkości ogrzewania węgla i ekstraktu.

Wpływ szybkości ogrzewania uwidacznia się spadkiem wskaźnika aromatyzacji, na ogół nie przekraczającym 1,5 N.

Zależność zmian wskaźnika aromatyzacji półkoksów od szybkości ogrzewania węgla i ekstraktu przedstawiono na rys.18.

Na podstawie wyników analizy elementarnej obliczono metodą Jurkiewicza [175,176] liczbę pierścieni B_{pk} w średniej cząsteczce półkoksów oraz przyrost liczby pierścieni podczas odgazowania węgla $\Delta B = B_w - B_{pk}$

$$\Delta B = B_w - B_{pk}$$

gdzie : B_w - liczba pierścieni węgla

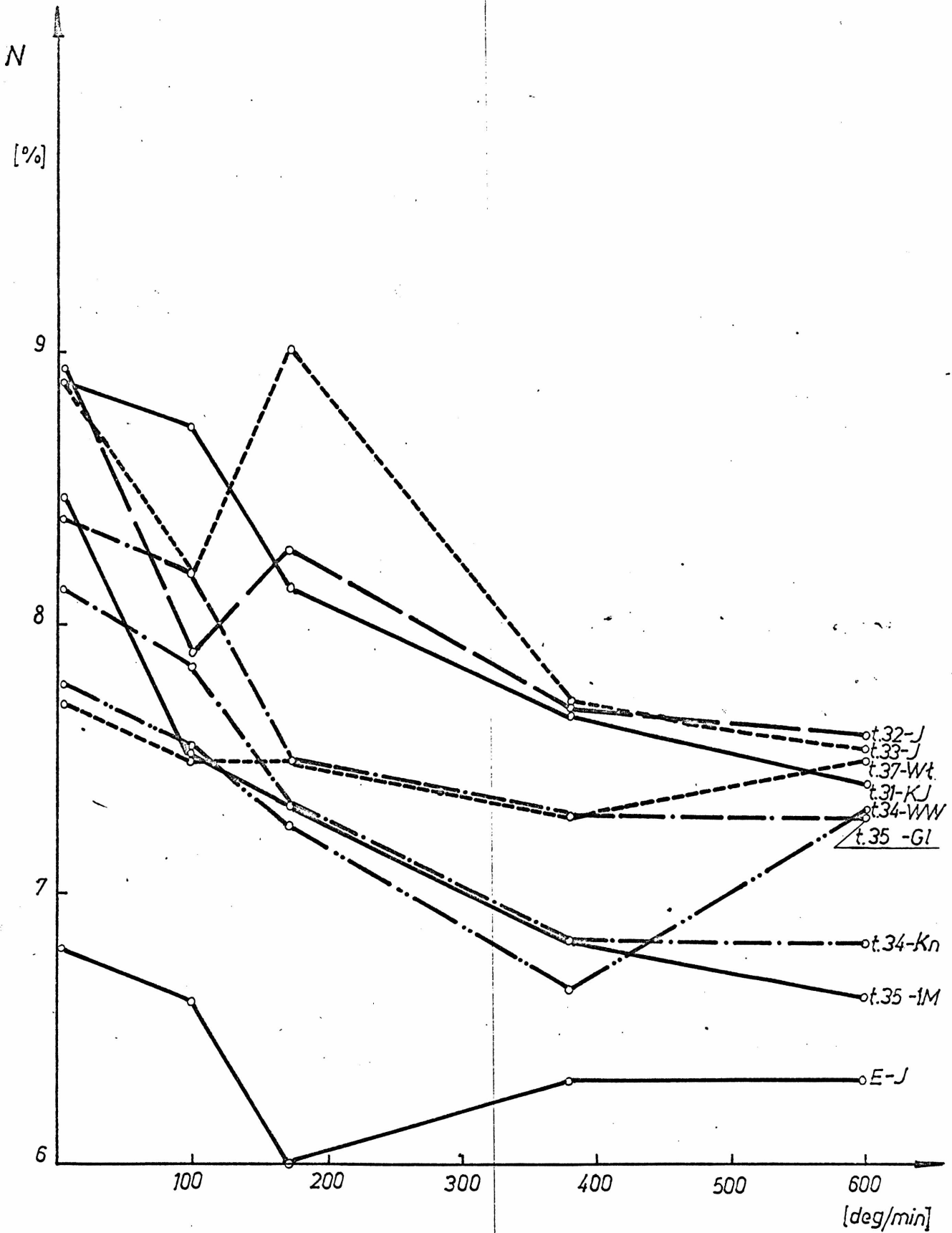
B_{pk} - liczba pierścieni półkoksów

Obliczone wartości B_{pk} i ΔB przedstawiono w tabelicy 16.

Średnia liczba pierścieni półkoksów /licząc w całym zakresie szybkości ogrzewania/ dla wszystkich badanych prób waha się w niewielkich granicach 5,5-7,7. Maksymalną liczbę pierścieni wykazuje półkok z węgla gazowego z kopalni Jankowice 170 deg/min / $B_{pk}=9,5$ / najniższą natomiast półkok z węgla t.35.1 z kopalni 1 Maja 600 deg/min /32/. W miarę wzrostu szybkości ogrzewania węgla i ekstraktu, liczba pierścieni półkoksów na ogół maleje.

Podczas odgazowania następuje wzrost liczby pierścieni w półkoksach w stosunku do liczby pierścieni próby wyjściowej. Średni przyrost liczby pierścieni ΔB_{sr} /licząc w całym zakresie szybkości ogrzewania w miarę wzrostu stopnia uwęglenia rośnie początkowo od 4,7 /węgiel płomienny KJ/ do 5,7 /węgiel gazowy J-33/, a następnie maleje do 1,6 /węgiel semikoksowy Wł/.

W miarę wzrostu szybkości ogrzewania węgla przyrost liczby pierścieni ΔB maleje - najsilniej dla węgla ortokoksowego 1M /od 5,1 do 1,2/ i węgla gazowego J-33 /od 7,2 do 4,0/, a najsłabiej dla węgla semikoksowego Wł /od 2,0 do 1,2/. Jednocześnie ze wzrostem szybkości ogrzewania maleje intensywność odgazowania,



Rys.18 Zależność zmian wskaźnika aromatyzacji półkoksów od szybkości ogrzewania węgla i ekstraktu.

Zmiana liczby pierścieni w średniej cząsteczce węgla i ekstraktu w procesie odgazowania

| Rodzaj próby | Szybkość ogrzewania | Liczba pierścieni półkoku | Przyrost liczby pierścieni | Stopień odgazowania | Przyrost liczby pierścieni na stopień odgazowania |
|--|---------------------|---------------------------|----------------------------|---------------------|---|
| | deg/min | B _{pk} | ΔB | SO % | $\frac{\Delta B}{SO} \cdot 100$ |
| Półkok z węgla płomiennego typ 31.2 z kop. Kazimierz-Juliusz /t.31 - KJ/ /liczba pierścieni węgla B=2,7/ | 5 | 9,2 | 6,5 | 62,7 | 10,4 |
| | 100 | 8,7 | 6,0 | 61,0 | 9,8 |
| | 170 | 7,4 | 4,7 | 51,1 | 9,2 |
| | 380 | 6,2 | 3,5 | 48,9 | 7,2 |
| | 600 | 5,7 | 3,0 | 42,9 | 7,0 |
| Półkok z węgla gazowo-płomiennego typ. 32.2 z kop. Jankowice /t.32 - J/ /liczba pierścieni węgla B=2,3/ | 5 | 9,3 | 7,0 | 66,0 | 10,6 |
| | 100 | 6,8 | 4,5 | 56,8 | 7,9 |
| | 170 | 7,6 | 5,3 | 59,0 | 9,0 |
| | 380 | 6,3 | 4,0 | 49,8 | 8,0 |
| | 600 | 6,1 | 3,8 | 49,4 | 7,7 |
| Półkok z węgla gazowego typ 33 z kop. Jankowice /t.33 - J/ /liczba pierścieni węgla B=2,0/ | 5 | 9,2 | 7,2 | 66,0 | 10,9 |
| | 100 | 7,4 | 5,4 | 65,2 | 8,3 |
| | 170 | 9,5 | 7,5 | 66,5 | 11,3 |
| | 380 | 6,4 | 4,4 | 63,8 | 7,0 |
| | 600 | 6,0 | 4,0 | 62,6 | 6,4 |
| Półkok z węgla gazowo-koksowego typ 34 z kop. Knurów /t.34 - Kn/ /liczba pierścieni węgla B=2,0/ | 5 | 7,3 | 5,3 | 70,6 | 7,5 |
| | 100 | 6,7 | 4,7 | 73,2 | 6,4 |
| | 170 | 5,6 | 3,6 | 63,4 | 5,7 |
| | 380 | 4,6 | 2,6 | 57,6 | 4,5 |
| | 600 | 4,6 | 2,6 | 57,6 | 4,5 |
| Półkok z węgla gazowo-koksowego typ 34 z kop. Walenty-Wawel /t.34 - WW/ /liczba pierścieni węgla B=2,8/ | 5 | 6,5 | 3,7 | 52,3 | 7,1 |
| | 100 | 6,0 | 3,2 | 53,9 | 5,9 |
| | 170 | 5,4 | 2,6 | 47,8 | 5,4 |
| | 380 | 4,3 | 1,5 | 34,7 | 4,3 |
| | 600 | 5,5 | 2,7 | 44,0 | 6,1 |
| Półkok z węgla ortokoksowego typ 35.1 z kop. 1 Maja /t. 35 - 1M/ /liczba pierścieni węgla B=3,0/ | 5 | 8,1 | 5,1 | 60,4 | 8,4 |
| | 100 | 6,0 | 3,0 | 65,8 | 4,6 |
| | 170 | 5,6 | 2,6 | 53,9 | 4,8 |
| | 380 | 4,6 | 1,6 | 43,9 | 3,6 |
| | 600 | 4,2 | 1,2 | 40,7 | 2,9 |

Tablica 16 /c.d./

| | 5 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|--|-----|-----|-----|------|-----|
| Półkoks z węgla ortokoksowego typ 35.2 z kop.Gliwice /t.35 - G1/ /liczba pierścieni węgla B=4,4/ | 5 | 7,9 | 3,5 | 51,2 | 6,8 |
| | 100 | 7,4 | 3,0 | 46,3 | 6,5 |
| | 170 | 5,9 | 1,5 | 40,4 | 3,7 |
| | 380 | 5,5 | 1,1 | 37,2 | 3,0 |
| | 600 | 5,5 | 1,1 | 35,8 | 3,1 |
| Półkoks z węgla sémikoksowego typ 37 z kop. Wałbrzych /t.37 - W1/ /liczba pierścieni węgla B=4,3/ | 5 | 6,3 | 2,0 | 37,9 | 5,3 |
| | 100 | 5,9 | 1,6 | 26,1 | 6,1 |
| | 170 | 5,9 | 1,6 | 23,9 | 6,7 |
| | 380 | 5,5 | 1,2 | 25,7 | 4,7 |
| | 600 | 5,9 | 1,6 | 25,8 | 6,2 |
| Półkoks z ekstraktu węgla typ 32.2 z kop.Jankowice /E-J/ /liczba pierścieni ekstraktu B=1,7/ | 5 | 4,6 | 2,9 | 77,8 | 3,7 |
| | 100 | 4,2 | 2,5 | 60,0 | 4,2 |
| | 170 | 3,2 | 1,5 | 57,4 | 2,6 |
| | 380 | 3,7 | 2,0 | 62,6 | 3,2 |
| | 600 | 3,7 | 2,0 | 71,1 | 2,8 |

wyrażona przez stopień odgazowania SO. Podczas ogrzewania węgla do stałej temperatury końcowej 873 K, przyrost liczby pierścieni ΔB powinien zmieniać się liniowo w zależności od stopnia odgazowania węgla, tzn. niezależnie od szybkości ogrzewania stosunek $\frac{\Delta B}{SO} \cdot 100$ powinien być stały.

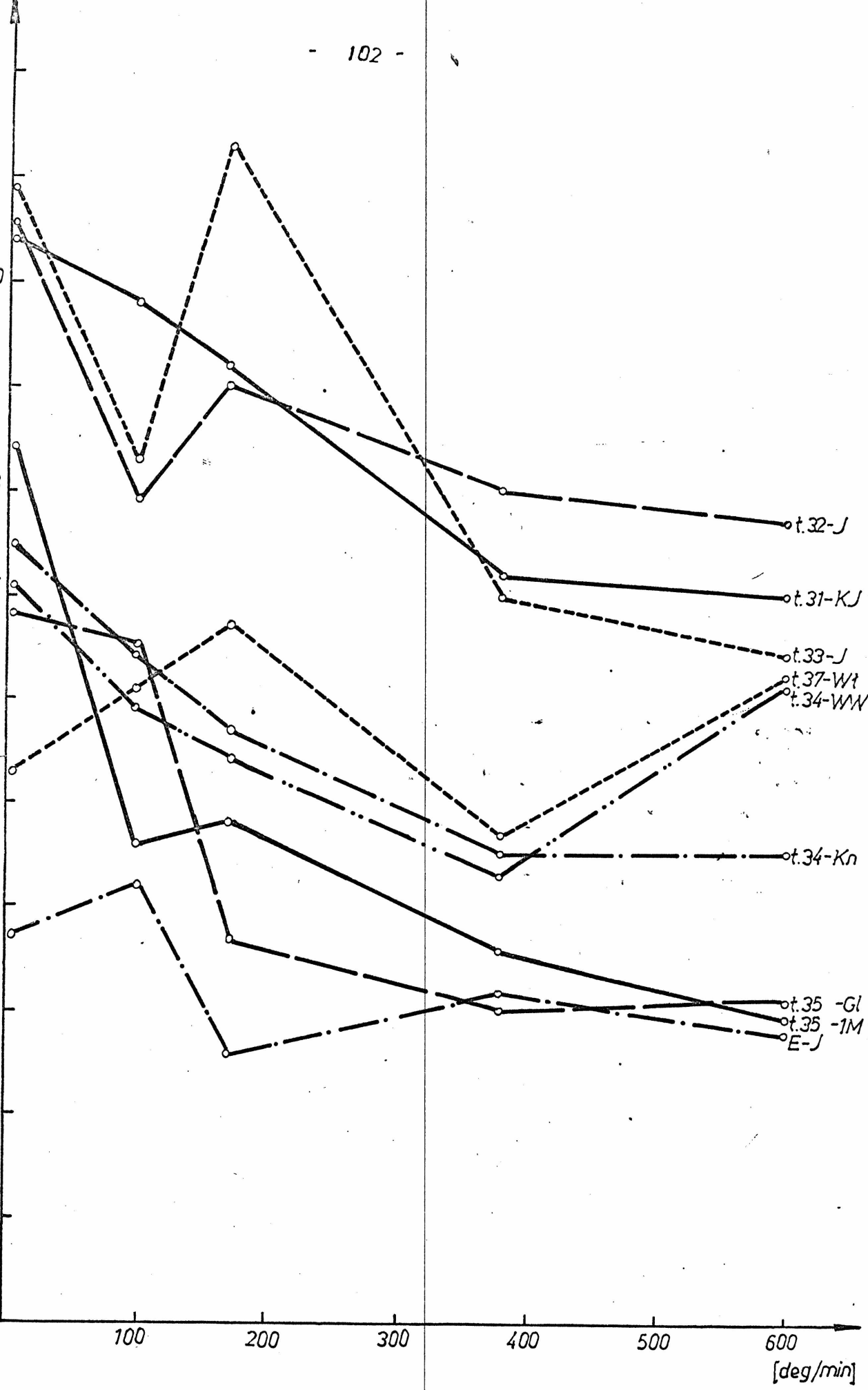
W rzeczywistości w miarę wzrostu szybkości ogrzewania, przy jednakowym stopniu odgazowania węgla, przyrost liczby pierścieni na ogół maleje /rys.19/. Może to być spowodowane mniejszym stopniem rozkładu substancji węglowej przy wyższych szybkościach ogrzewania. Powoduje to obniżenie udziału części niearomatycznych w wydzielonych produktach lotnych, a tym samym niższy wzrost aromatyzacji półkoksów. Półkoks otrzymany z węgla gazowego J-33 przy szybkości ogrzewania 170 deg/min, wykazuje maksimum $\frac{\Delta B}{SO} \cdot 100$, co może wynikać z najkorzystniejszych warunków rozkładu tego węgla przy szybkości ogrzewania 170 deg/min, powodujących wzrost aromatyzacji i liczby pierścieni półkoksów. Również węgiel semikoksowy wykazuje w zakresie 5-170 deg/min wzrost stosunku $\frac{\Delta B}{SO} \cdot 100$, mimo, że jako wysokouwęglony węgiel powinien odznaczać się dużą odpornością termiczną. Można przypuszczać, że węgiel semikoksowy składa się z niejednorodnych elementów struktury i wzrost szybkości ogrzewania powoduje, być może pozorny wzrost stopnia rozkładu substancji węglowej tego węgla.

Strukturalne badania mikroskopowe półkoksów

Wyniki strukturalnych badań mikroskopowych półkoksów z węgla podano w tabelicy 17, a ekstraktu w tabelicy 18, natomiast zdjęcia mikroskopowe charakterystycznych obszarów obserwacji na rysunkach 20-28 /powiększenie 250x, a-światło zwykłe, b-światło spolaryzowane, nikole +/-.

$\frac{\Delta B}{SO} 100$

[%]

11
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0

Rys.19 Zależność zmian $\frac{\Delta B}{SO} 100$ od szybkości ogrzewania węgla i ekstraktu.

Wyniki strukturalnych badań mikroskopowych półkokosów z węgla

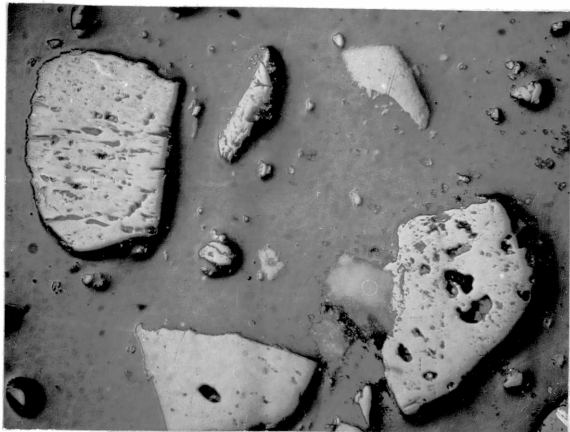
| Rodzaj próby | Szybkość ogrzewania deg/min. | Wyniki obserwacji |
|--|------------------------------|---|
| Półkokosy z węgla płomiennego typ 31.2 z kop. Kazimierz-Juliusz /t.31-KJ/ | 5 | Półkokos proszkowy, optycznie izotropowy. Obserwuje się występowanie dwóch rodzajów ziarna; nieporowatych i wykazujących bardzo małe pory. |
| | 100 | Półkokos proszkowy, optycznie izotropowy. Występuje nieco większa ilość porów niż przy półkokosie otrzymanym z szybkością 5 deg/min. |
| | 170 | Półkokos proszkowy. Niektóre ziarna są ze sobą zlepione. Zwarta substancja półkokosu jest optycznie izotropowa. Obserwuje się występowanie porów bardzo małych i małych przeważnie podłużnych kształtów |
| | 380 | Półkokos proszkowy, optycznie izotropowy. Ziarna półkokosu są bardziej porowate niż półkokosy otrzymane z szybkością ogrzewania 5, 100 i 170 deg/min. Obok bardzo małych porów występują pory małe i średnie. |
| | 600 | Półkokos proszkowy, optycznie izotropowy, podobny do półkokosu otrzymanego z szybkością 380 deg/min. |
| Półkokosy z węgla gazowo-płomiennego typ 32.2 z kop. Jankowice /t.32 - J/ | 5 | Półkokos częściowo zlepiony, a część ziarna występuje oddzielnie. Ziarna półkokosu posiadają zaokrąglone brzegi, co może świadczyć iż częściowo przeszły w stan plastyczny. Faza zwarta półkokosu jest optycznie izotropowa. Pory występują przeważnie w wyniku zetknięcia się ziarna. Niektóre ziarna półkokosu wykazują występowanie małych i średnich porów owalnych kształtów |
| | 100 | Półkokos spieczony, optycznie izotropowy. Występują pory różnych rozmiarów i kształtów. Przeważają pory małe i średnie owalnych kształtów |
| | 170 | Półkokos spieczony. Faza zwarta jest optycznie izotropowa. Występują pory małe, średnie i duże o cieńszych ściankach niż w półkokosach otrzymanych przy szybkości ogrzewania 5 deg/min. |
| | 380 | Półkokos spieczony, optycznie izotropowy. Występują pory różnych rozmiarów z przewagą porów średnich podłużnych kształtów i o grubych ściankach |
| | 500 | Półkokos spieczony. Faza zwarta optycznie izotropowa. Występują pory różnych rozmiarów z przewagą porów małych i średnich. |
| Półkokosy z węgla gazowego typ 33 z kop. Jankowice /t.33 - J/ | 5 | Półkokos słabo spieczony, optycznie izotropowy. Ziarna półkokosu na brzegach są lekko splekane. Występują pory małe, bardzo małe i niekiedy średnie |
| | 100 | Półkokos spieczony. Faza zwarta optycznie izotropowa. Występują pory różnych rozmiarów i kształtów. Przeważają pory małe, średnie owalnych i podłużnych kształtów o grubych ściankach. |
| | 170 | Półkokos spieczony, optycznie izotropowy. Występują pory różnych rozmiarów i kształtów przeważnie o cienkich ściankach. |
| | 380 | Półkokos spieczony. Faza zwarta półkokosu jest optycznie izotropowa. Występują pory różnych rozmiarów z przewagą porów dużych o cienkich ściankach. |
| | 600 | Półkokos spieczony i wydęty. Faza zwarta półkokosu optycznie izotropowa. Półkokos bardzo porowaty. Przeważają pory małe i średnie o cienkich ściankach |
| Półkokosy z węgla gazowo-koksowego typ 34 z kop. Knurów /t.34 - Kn/ | 5 | Półkokos słabo spieczony. Występuje faza zwarta i pory. Faza zwarta wykazuje występowanie optycznej anizotropii drobnoziarnistej o bardzo słabym natężeniu. Większość zwartej substancji koksowej jest jednak optycznie izotropowa. Występują pory przeważnie podłużnych kształtów, które powstały w wyniku zetknięcia się ziarna węgla |
| | 100 | Półkokos spieczony. Faza zwarta wykazuje anizotropię drobnoziarnistą o słabym natężeniu. Półkokos bardziej jednorodny niż ten otrzymany przy szybkości ogrzewania 5 deg/min i bardziej porowaty. Przeważają pory owalne i podłużne średnich rozmiarów o zaokrąglonych brzegach |
| | 170 | Półkokos spieczony. Faza zwarta wykazuje występowanie anizotropii drobnoziarnistej o bardzo słabym natężeniu. Występują pory różnych rozmiarów owalnych kształtów. Półkokos jest bardziej porowaty niż półkokosy otrzymane przy szybkościach ogrzewania 5, 100 deg/min |
| | 380 | Półkokos spieczony. W fazie zwartej półkokosu występują obszary wykazujące drobnoziarnistą o bardzo słabym natężeniu i obszary optycznie izotropowe. Występują pory różnych rozmiarów przeważnie owalnych kształtów. |
| | 600 | Półkokos spieczony. Faza zwarta wykazuje występowanie anizotropii drobnoziarnistej o słabym natężeniu. Występują też obszary optycznie izotropowe. Występują pory różnych rozmiarów z przewagą porów małych o ściankach cienkich |

| 1 | 2 | 3 |
|--|-----|---|
| Półkoksy z węgla gazowo-koksowego typ 34 z kop. Walenty-Wawel /t.34 - WW/ | 5 | Półkoks spieczony. Faza zwarta wykazuje występowanie anizotropii optycznej o słabym i bardzo słabym natężeniu. Występują pory różnych rozmiarów o grubych ściankach. |
| | 100 | Półkoks spieczony. Obserwuje się występowanie anizotropii drobnoziarnistej o słabym i bardzo słabym natężeniu. Natężenie obszarów wykazujących występowanie anizotropii optycznej jest silniejsze niż dla półkoku otrzymanego przy szybkości ogrzewania 5 deg/min. Występują pory różnych rozmiarów o ściankach |
| | 170 | Półkoks spieczony i wydęty. Faza zwarta wykazuje anizotropię drobnoziarnistą o słabym i średnim natężeniu. Półkoks bardziej porowaty niż półkoks otrzymany przy szybkości ogrzewania 100 deg/min. Występują pory różnych rozmiarów z przewagą porów o podłużnych kształtach i cienkich ściankach |
| | 380 | Półkoks spieczony i wydęty. Występuje anizotropia drobnoziarnista o słabym i średnim natężeniu. Spotyka się pory różnych rozmiarów o cienkich ściankach |
| | 600 | Półkoks spieczony i wydęty. Faza zwarta wykazuje występowanie anizotropii drobnoziarnistej o słabym i średnim natężeniu /słabszej niż dla opisanych wyżej półkoksów/. Półkoks jest bardziej porowaty niż pozostałe półkoksy. Występują pory małe o grubych ściankach i pory dużych rozmiarów bardzo nieregularnych kształtów |
| Półkoksy z węgla ortokoksowego typ 35.1 z kop. 1 Maja /t.35 - 1M/ | 5 | Półkoks spieczony i wydęty. Występuje faza zwarta i pory średnie i duże owalnych kształtów o grubych ściankach. Faza zwarta wykazuje występowanie anizotropii drobnoziarnistej o średnim i silnym natężeniu. Półkoks bardzo jednorodny. Obszary wykazujące anizotropię drobnoziarnistą o silnym natężeniu ułożone są pasmowo |
| | 100 | Półkoks spieczony i wydęty. Występują obszary struktury wykazujące anizotropię drobnoziarnistą o słabym, średnim i silnym natężeniu, gruboziarnistą o silnym natężeniu oraz w postaci małych łusek ułożonych w pasma. Pory różnych rozmiarów z przewagą porów dużych owalnych kształtów o cienkich ściankach |
| | 170 | Półkoks spieczony i wydęty. Zwarta substancja koksowa wykazuje anizotropię drobnoziarnistą, o słabym i średnim natężeniu, gruboziarnistą i w postaci małych łusek. Natężenie obszarów wykazujących optyczną anizotropię jest słabsze niż dla półkoku "100 deg/min". Występują pory małe, duże i bardzo duże podłużnych kształtów o cienkich ściankach |
| | 380 | Półkoks spieczony i wydęty. Występują obszary wykazujące anizotropię drobnoziarnistą o słabym i średnim natężeniu, gruboziarnistą oraz w postaci małych łusek o podobnym natężeniu jak półkoks otrzymany przy szybkości ogrzewania 170 deg/min. Spotyka się obszary porowate lecz izotropowe. Występują różnych rozmiarów owalnych kształtów |
| | 600 | Półkoks spieczony, wydęty o strukturze piankowej. Faza zwarta wykazuje anizotropię drobnoziarnistą o słabym i średnim natężeniu, gruboziarnistą i niekiedy w postaci małych łusek. Natężenie obszarów wykazujących optyczną anizotropię jest słabsze niż pozostałych półkoksów z tego węgla. Występują obszary optycznie izotropowe. Przeważają pory małe i średnie owalnych kształtów. |
| Półkoksy z węgla ortokoksowego typ 35.2 z kop. Gliwice /t.35 - G1/ | 5 | Półkoks spieczony i wydęty. Występują obszary wykazujące anizotropię drobnoziarnistą, o słabym i średnim natężeniu, gruboziarnistą i kawałkową. Spotyka się pory różnych rozmiarów owalnych kształtów, z przewagą porów małych i średnich o grubych ściankach |
| | 100 | Półkoks spieczony i wydęty. Występują obszary wykazujące anizotropię drobnoziarnistą, gruboziarnistą, w postaci małych i średnich łusek, o silnym natężeniu przechodzącą w kawałkową. Przeważa anizotropia łuskowa. Spotyka się pory różnych wymiarów o cienkich ściankach niż w półkoku otrzymanym z szybkością 5 deg/min. |
| | 170 | Półkoks spieczony i wydęty. Zwarta substancja półkoku wykazuje anizotropię drobnoziarnistą o słabym i średnim natężeniu, oraz w postaci małych i średnich łusek. Przeważa anizotropia łuskowa o słabszym natężeniu niż dla półkoku "100 deg/min." Pory średnie i duże o wydłużonych kształtach i cienkich ściankach. |
| | 380 | Półkoks spieczony i wydęty. Występuje anizotropia drobnoziarnista o słabym i średnim natężeniu, gruboziarnista i łuskowa o średnim natężeniu. Pory średnie i duże owalnych kształtów |
| | 600 | Półkoks spieczony i wydęty. Faza zwarta wykazuje anizotropię drobnoziarnistą o słabym i średnim natężeniu, gruboziarnistą i łuskową o średnim natężeniu. Przeważa anizotropia w postaci małych łusek. Natężenie anizotropii większe niż dla pozostałych półkoksów z tego węgla. Pory różnych rozmiarów i kształtów o cienkich ściankach. |

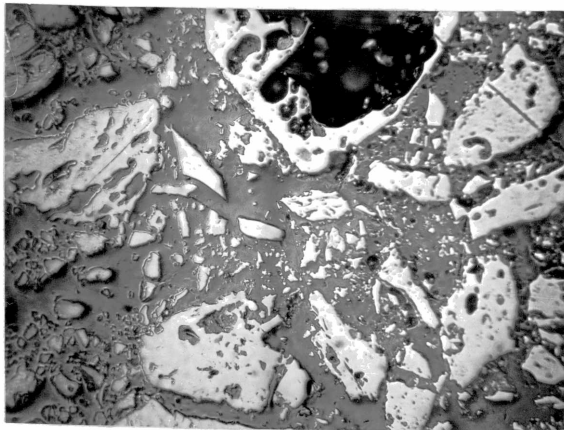
| 1 | 2 | 3 |
|---|-----|---|
| <p>Półkokey z węgla semikoksowego typ 37 z kop. Wąłbrzych</p> | 5 | <p>Półkoka proszkowy. Większość ziaren jest optycznie izotropowych. Występują również ziarna wykazujące anizotropię drobnoziarnistą, gruboziarnistą i w postaci małych łusek, oraz ziarna wykazujące anizotropię kawałkową. Ziarna optycznie izotropowe i wykazujące anizotropię kawałkową są nieporowate, a pozostałe wykazują występowanie porów małych i średnich o owalnych kształtach.</p> |
| | 100 | <p>Półkoka proszkowy. Występują ziarna optycznie izotropowe, oraz ziarna wykazujące anizotropię drobnoziarnistą, gruboziarnistą, łuskową i kawałkową. Pojawiają się ziarna wykazujące anizotropię drobnoziarnistą o słabym i średnim natężeniu, typową dla węgla gazowo-koksowych. Ziarna te wykazują występowanie porów małych i średnich owalnych kształtów.</p> |
| | 170 | <p>Półkoka proszkowy. Występują ziarna optycznie izotropowe, ziarna wykazujące anizotropię drobnoziarnistą, gruboziarnistą, łuskową i kawałkową, ziarna wykazujące tylko anizotropię drobnoziarnistą i ziarna wykazujące anizotropię kawałkową. Półkoka bardziej porowaty niż półkoka otrzymany przy szybkości ogrzewania 100 deg/min.</p> |
| | 380 | <p>Półkoka proszkowy. Ziarna półkoku wykazują występowanie takich samych typów struktur jak półkokey otrzymane przy szybkości 100 i 170 deg/min. Obszary wykazujące anizotropię optyczną mają słabsze natężenie, niż półkokey 100 i 170 deg/min.</p> |
| | 600 | <p>Półkoka proszkowy. Faza zwarta wykazuje występowanie podobnych typów struktury jak pozostałe półkokey. Występuje tu jednak znacznie mniej obszarów optycznie anizotropowych niż w półkokach 100,170 i 380 deg/min.</p> |

Wyniki strukturalnych badań mikroskopowych
półkoksów z ekstraktu

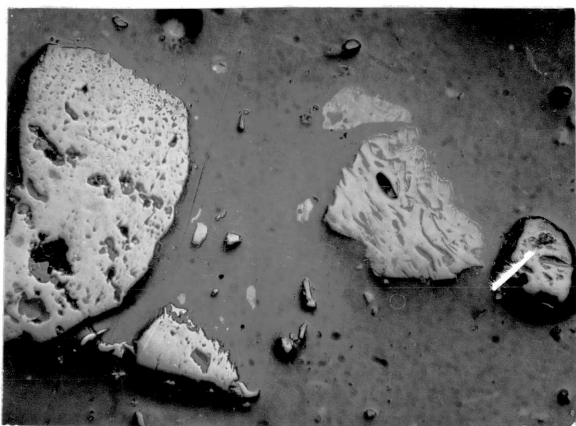
| Szybkość ogrzewania deg/min | Wyniki obserwacji |
|-----------------------------------|---|
| 5 | Półkoks spieczony i wydęty. Faza zwarta półkoksowa jest optycznie anizotropowa /bardzo niejednorodna/. Występują obszary wykazujące anizotropię drobnoziarnistą o różnym natężeniu z wtrąceniami gruboziarnistej oraz obszary wykazujące anizotropię w postaci małych i średnich łusek. Występują pory dużych rozmiarów o grubych ściankach. |
| 100 | Półkoks spieczony i wydęty. Półkoks bardziej jednorodny niż półkoks otrzymany przy szybkości ogrzewania 5 deg/min. Występują obszary wykazujące anizotropię drobnoziarnistą z wtrąceniami małych łusek i obszary wykazujące anizotropię w postaci małych łusek o słabym i średnim natężeniu. Przeważają obszary wykazujące anizotropię łuskową. W układzie porów występują pory małe o cienkich ściankach i duże podłużnych kształtów o cienkich ściankach. |
| 170 | Półkoks spieczony i wydęty. Zwarta substancja koksowa wykazuje występowanie anizotropii w postaci małych łusek, oraz drobnoziarnistą z wtrąceniami gruboziarnistej i łuskowej o różnym natężeniu. Zwarta substancja koksowa poprzerrywana jest porami małymi i średnimi owalnych kształtów oraz dużymi o nieregularnych kształtach i cienkich ściankach. |
| 380 | Półkoks spieczony i wydęty. Zwarta substancja koksowa wykazuje anizotropię drobnoziarnistą, gruboziarnistą i łuskową. Przeważa anizotropia łuskowa o słabym i średnim natężeniu /nastąpiło wyraźne osłabienie natężenia anizotropii/. Występują pory małe owalnych kształtów i duże o nieregularnych kształtach i cienkich ściankach. |
| 600 | Półkoks spieczony i wydęty. Występują obszary wykazujące anizotropię drobnoziarnistą, gruboziarnistą i łuskową o natężeniu od słabego do silnego. Przeważa anizotropia łuskowa o średnim i silnym natężeniu. Nastąpił wzrost natężenia anizotropii w porównaniu z półkoksami otrzymanymi przy szybkości ogrzewania 170 i 380 deg/min. Występują pory owalne małych i średnich rozmiarów o grubych ściankach oraz pory duże o cienkich ściankach. |



Półkoks 5 deg/min /t.31-KJ/



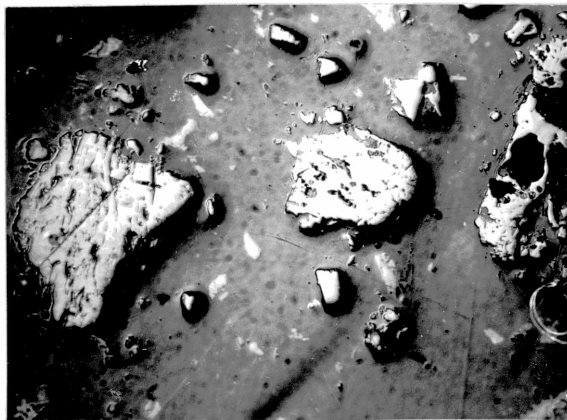
Półkoks 100 deg/min./t.31-KJ/



Półkoks 170 deg/min /t.31-KJ/



Półkoks 380 deg/min /t.31-KJ/

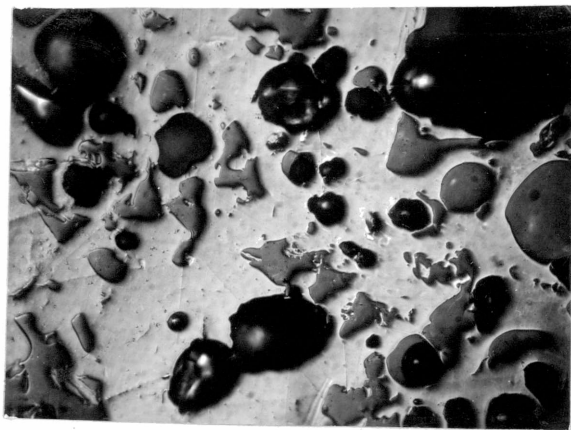


Półkoks 600 deg/min /t.31-KJ/

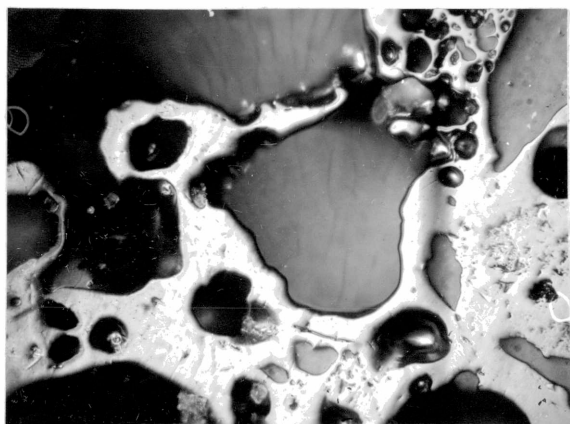
Rys.20. Zdjęcia mikroskopowe charakterystycznych obszarów obserwacji półkoksów otrzymanych z węgla płomiennego typ 31.2 z kop. Kazimierz-Juliusz /powiększenie 250x, światło zwykłe/



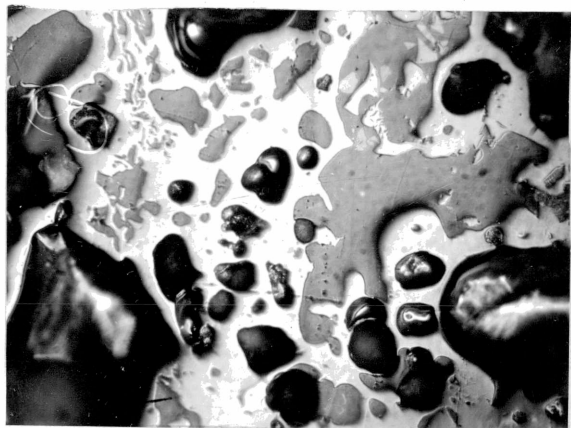
Półkoks 5 deg/min /t.32-J/



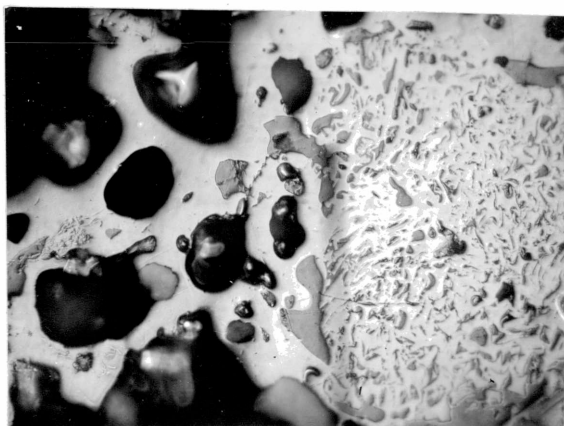
Półkoks 100 deg/min /t.32-J/



Półkoks 170 deg/min /t.32-J/

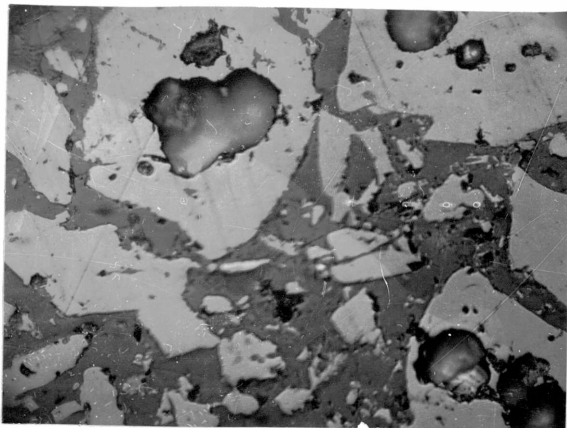


Półkoks 380 deg/min /t.32-J/

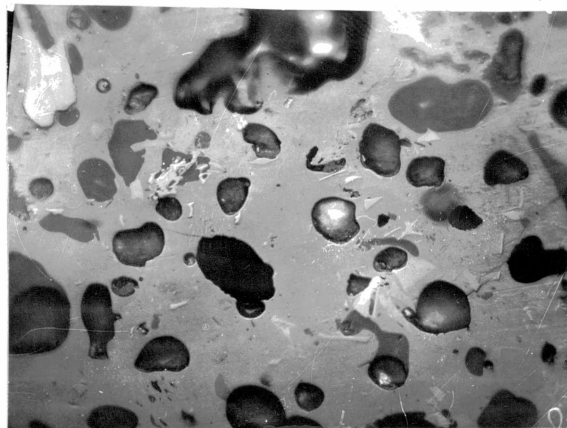


Półkoks 600 deg/min /t.32-J/

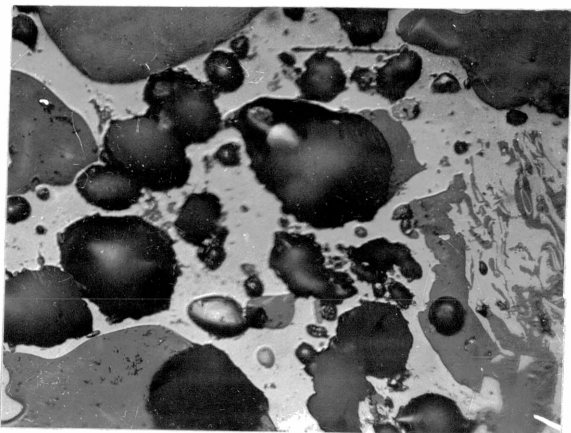
Rys.21. Zdjęcia mikroskopowe charakterystycznych obszarów obserwacji półkoków otrzymanych z węgla gazowo-płomiennego typ 32.2, z kbp. Jankowice /powiększenie 250x, światło zwykłe/



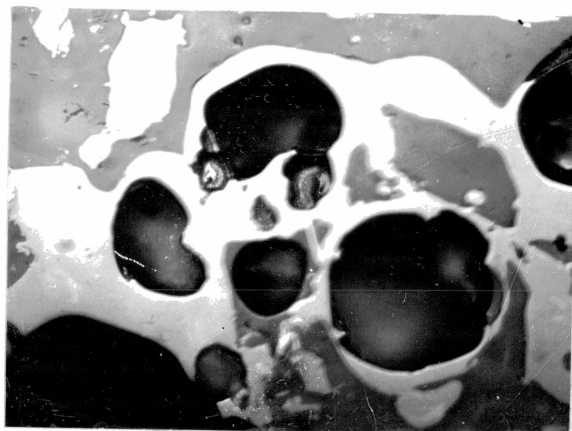
Półkoks 5 deg/min /t.33-J/



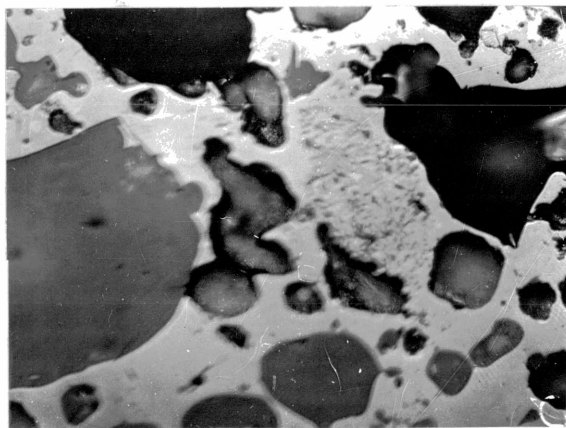
Półkoks 100 deg/min /t.33-J/



Półkoks 170 deg/min /t.33-J/



Półkoks 380 deg/min /t.33-J/



Półkoks 600 deg/min /t.33-J/

Rys. 22. Zdjęcia mikroskopowe charakterystycznych obszarów obserwacji półkoksów otrzymanych z węgla gazowego typ 33 z kop.Jankowice /powiększenie 250x, światło zwykłe/.

Półkoks 5 deg/min /t.34-Kn/

a



b



Półkoks 100 deg/min /t.34-Kn/

a

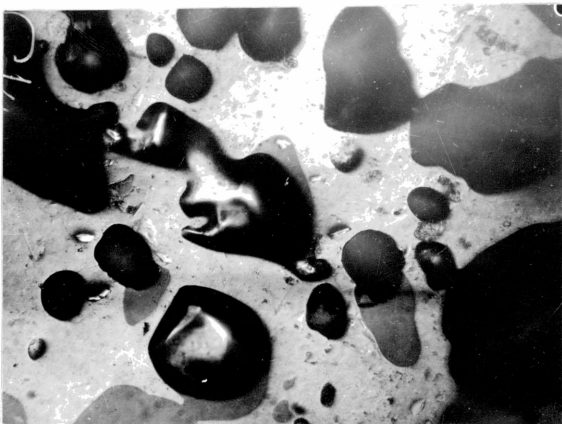


b



Półkoks 170 deg/min /t.34-Kn/

a



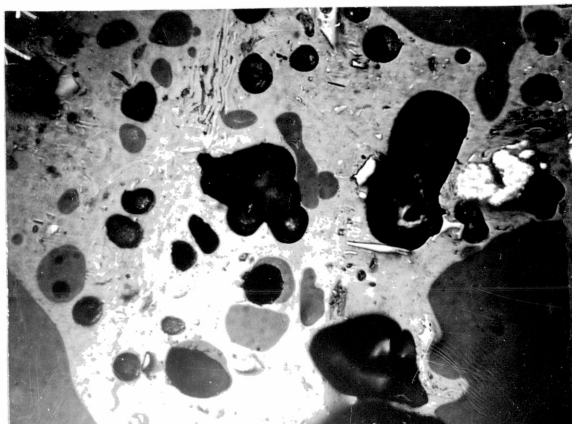
b



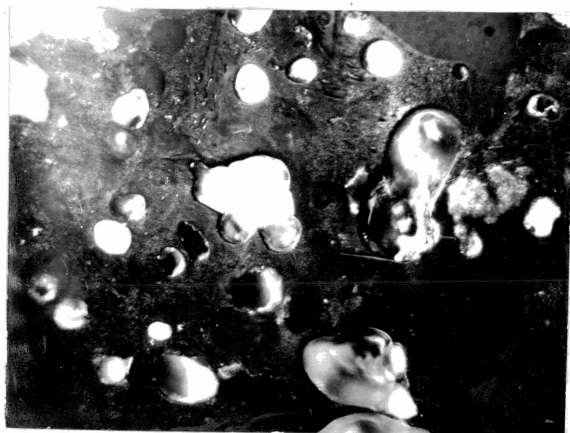
Rys. 23. Zdjęcia mikroskopowe charakterystycznych obszarów obserwacji półkoków otrzymanych z węgla gazowokoksowego typ. 34, z kop. Knurów /powiększenie 250x, a-światło zwykłe, b-światło spolaryzowane/

Półkoks 380 deg/min /t.34-Kn/

a



b

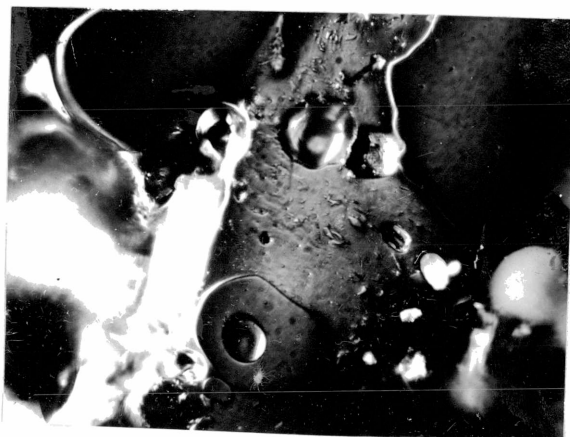


Półkoks 600 deg/min /t.34-Kn/

a



b



Rys. 23 /c.d./ Zdjęcia mikroskopowe charakterystycznych obszarów obserwacji półkoków otrzymanych z węgla gazowo-koksowego typ 34, z kop.Knurów /powiększenie 250x, a-światło zwykłe, b-światło spolaryzowane/.

Półkoks 5 deg/min /t.34-WW/

a

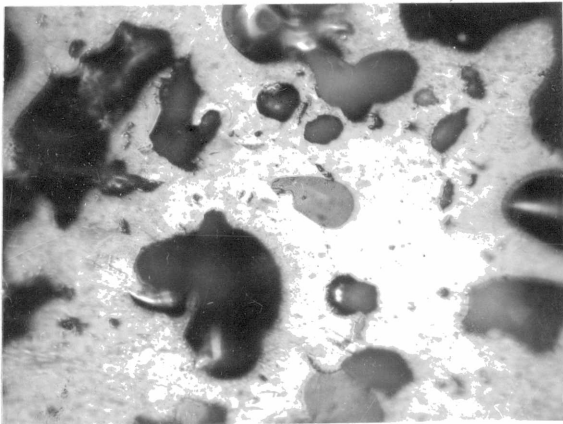


b

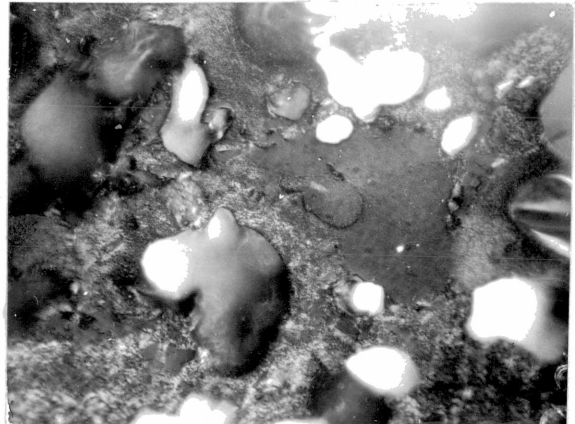


Półkoks 100 deg/min /t.34-WW/

a

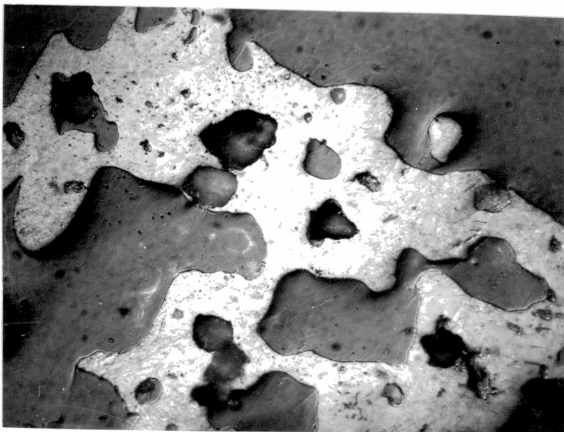


b

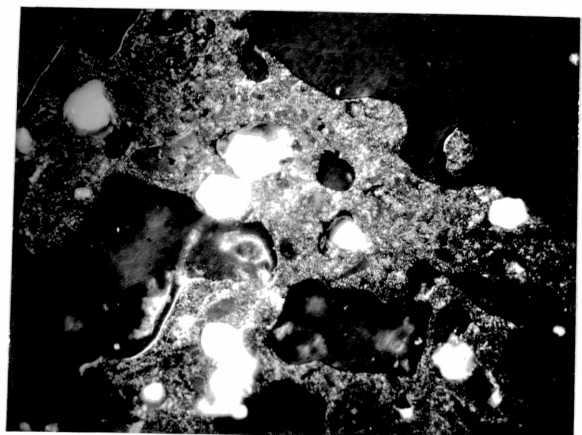


Półkoks 170 deg/min /t.34-WW/

a



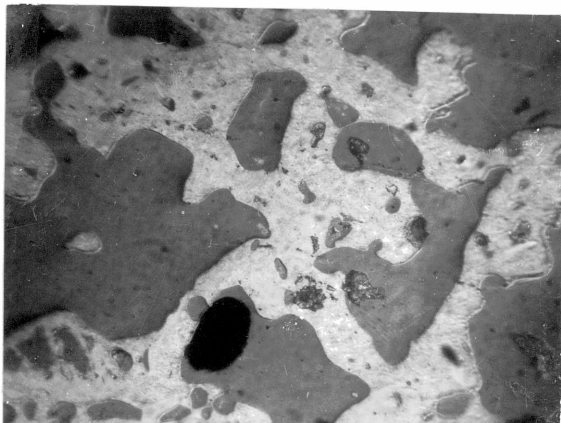
b



Rys.24. Zdjęcia mikroskopowe charakterystycznych obszarów obserwacji półkoksów otrzymanych z węgla gazowokokсового typ 34, z kop. Walenty-Wawel /powiększenie 250x, a-światło zwykłe, b-światło spolaryzowane/.

Półkoks 380 deg/min /t.34-WW/

a

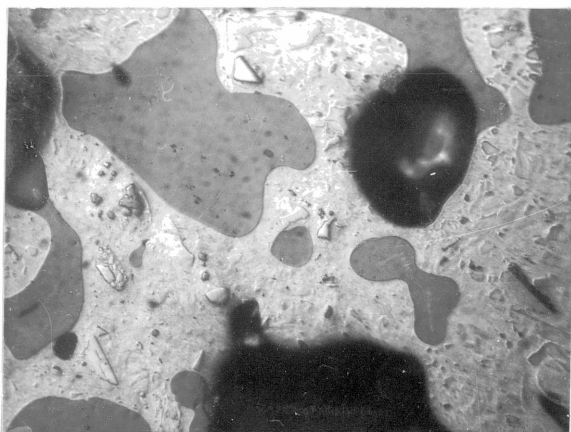


b

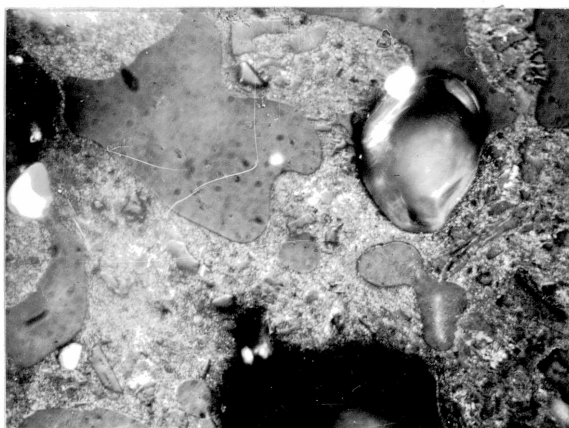


Półkoks 600 deg/min /t.34-WW/

a



b

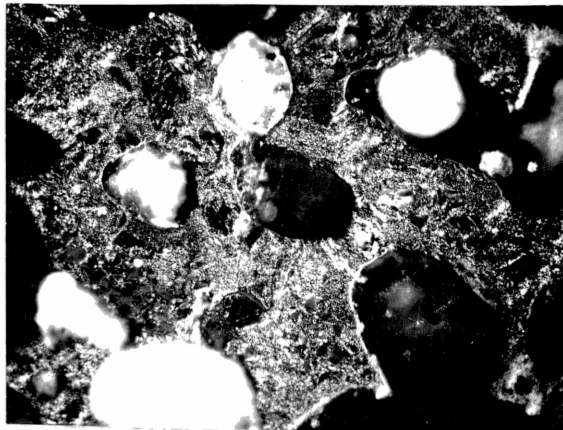
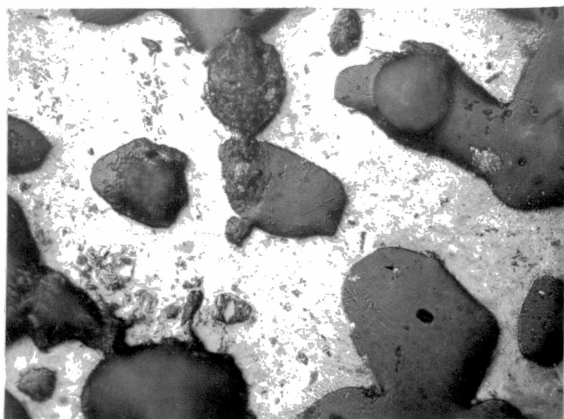


Rys. 24 /c.d./ Zdjęcia mikroskopowe charakterystycznych obszarów obserwacji półkoków otrzymanych z węgla gazowo-koksowego typ. 34, z kop. Walenty-Wawel /powiększenie 250x, a-światło zwykłe, b-światło spolaryzowane/

Półkoks 5 deg/min /t.35-1M/

a

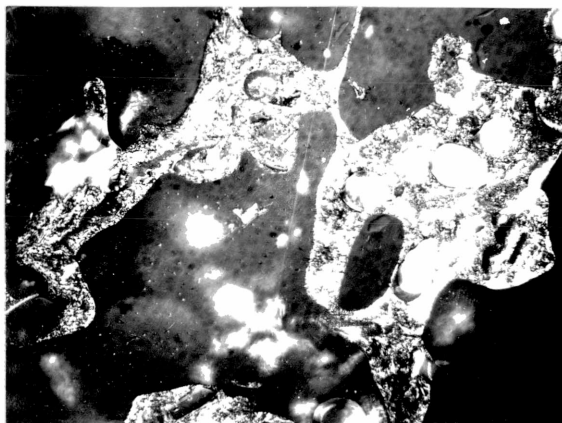
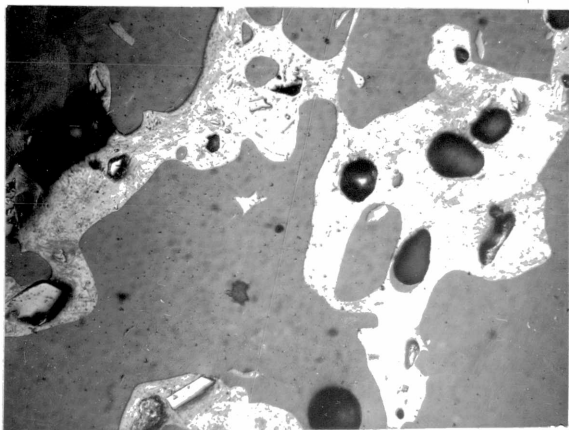
b



Półkoks 100 deg/min /t.35-1M/

a

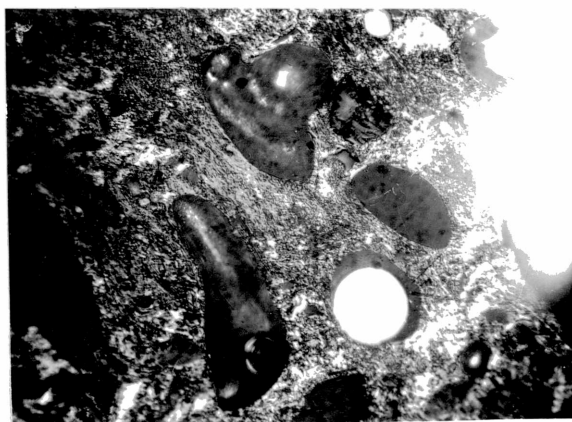
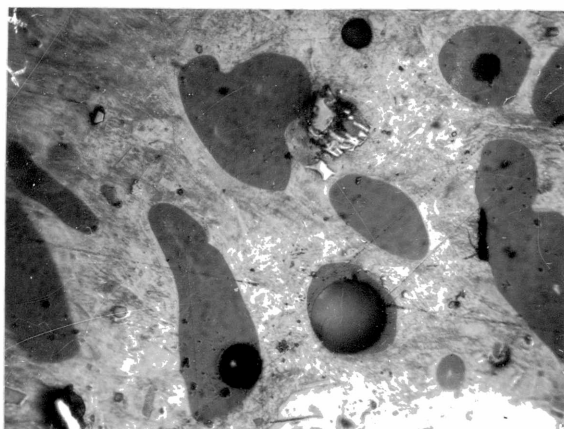
b



Półkoks 170 deg/min /t.35-1M/

a

b

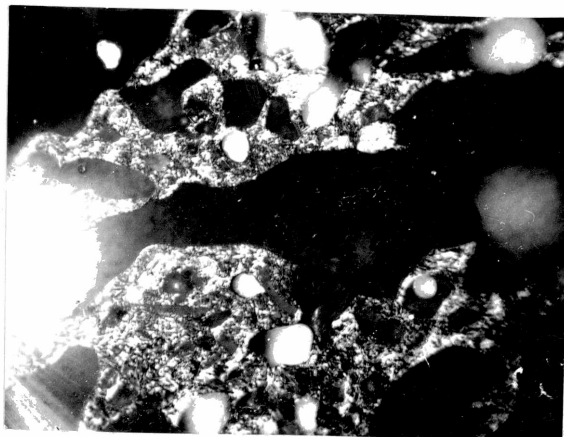
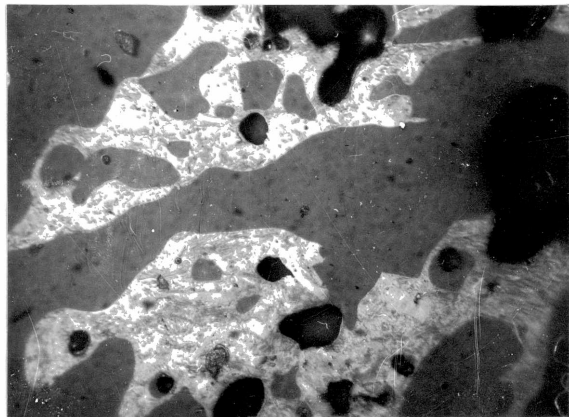


Rys.25. Zdjęcia mikroskopowe charakterystycznych obszarów obserwacji półkoków otrzymanych z węgla ortokoksowego typ 35.1, z kop. 1 Maja /powiększenie 250x, a-światło zwykłe, b-światło spolaryzowane/

Półkoks 380 deg/min /t.35-1M/

a

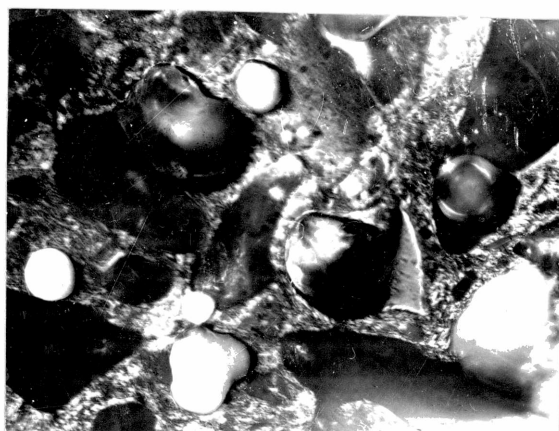
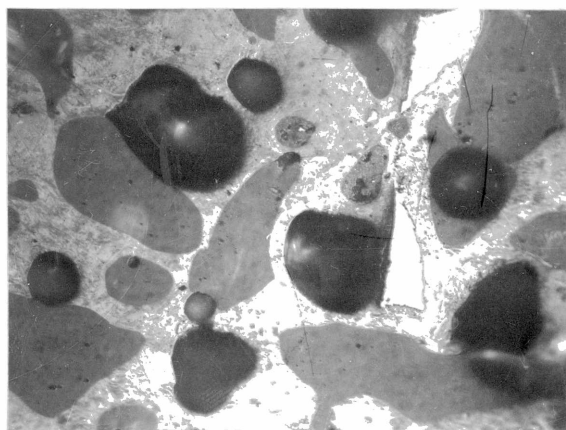
b



Półkoks 600 deg/min /t.35-1M/

a

b

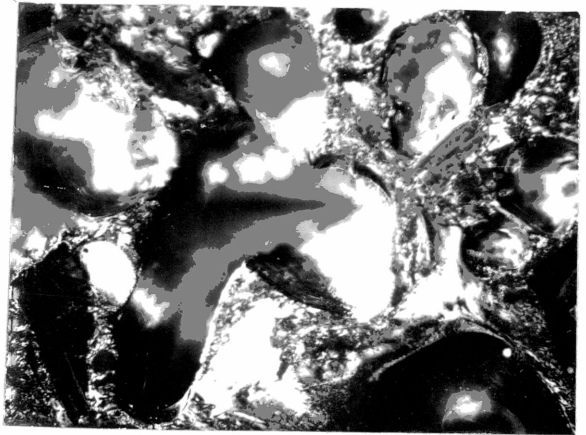
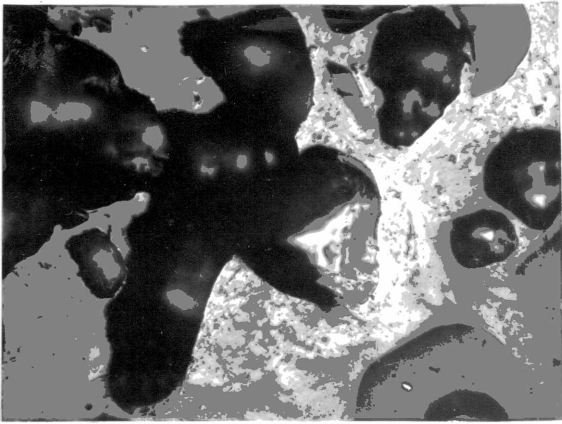


Rys.25. /c.d./ Zdjęcia mikroskopowe charakterystycznych obszarów obserwacji półkoków otrzymanych z węgla ortokoksowego typ. 35.1, z kop. 1 Maja /powiększenie 250x, a-światło zwykłe, b-światło spolaryzowane/

Półkoks 5 deg/min /t.35-G1/

a

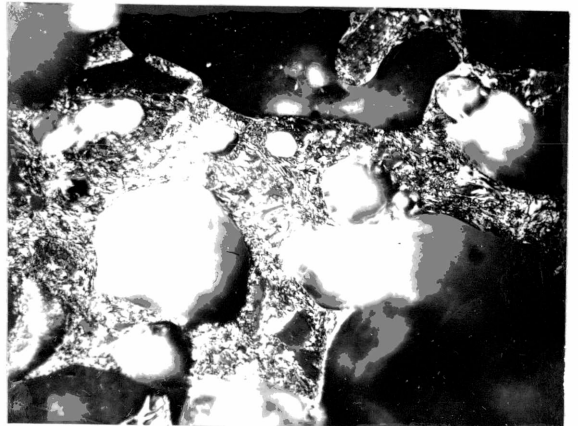
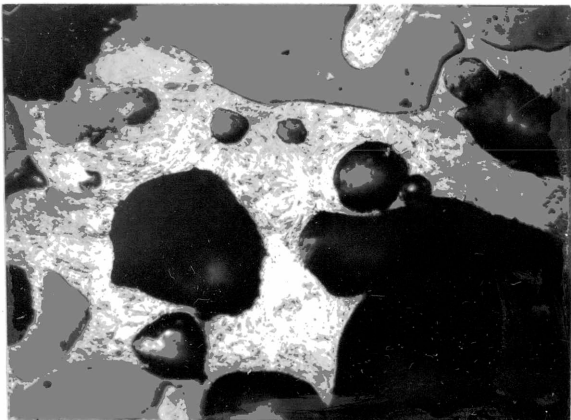
b



Półkoks 100 deg/min /t.35-G1/

a

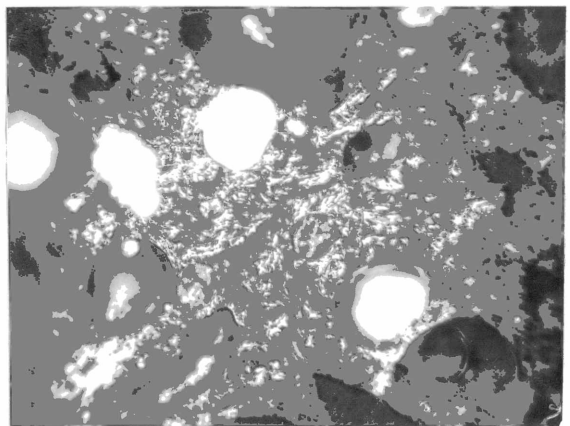
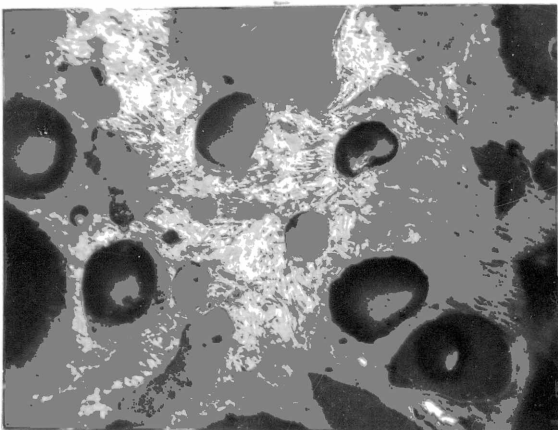
b



Półkoks 170 deg/min /t.35-G1/

a

b

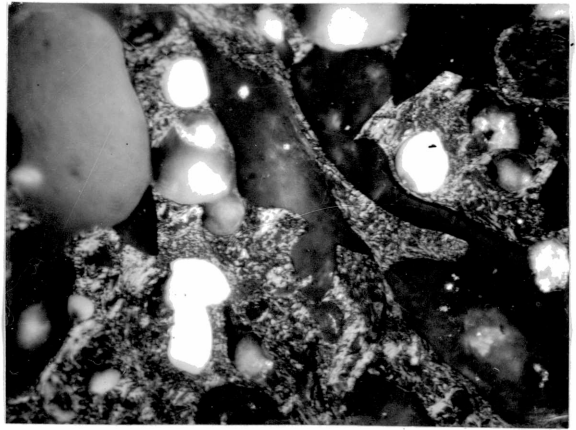
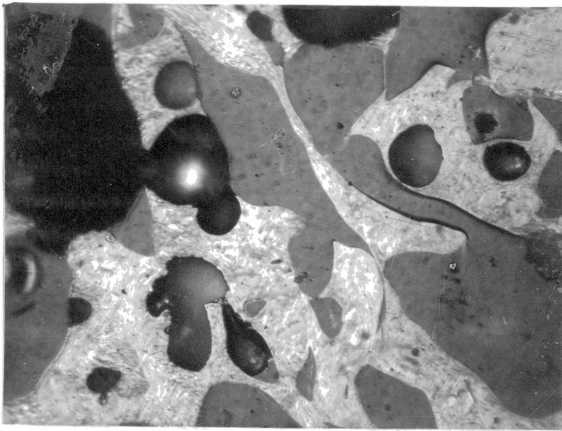


Rys.26. Zdjęcia mikroskopowe charakterystycznych obszarów obserwacji półkoków otrzymanych z węgla ortokoksowego typ.35.2 z kop.Gliwice /powiększenie 250x, a-światło zwykłe, b-światło spolaryzowane/.

Półkoks 380 deg/min /t.35-G1/

a

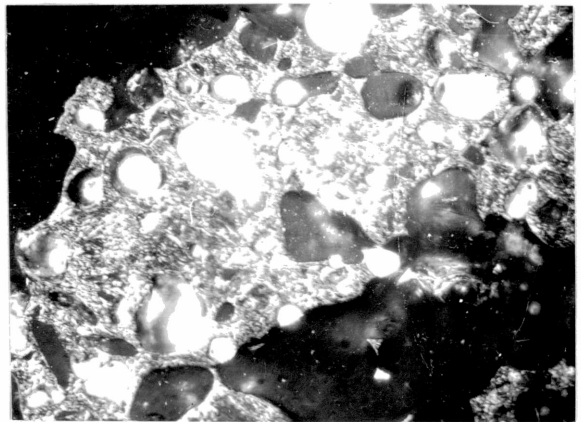
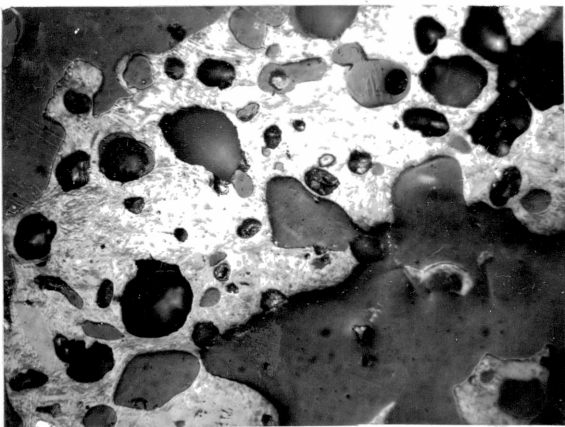
b



Półkoks 600 deg/min /t.35-G1/

a

b

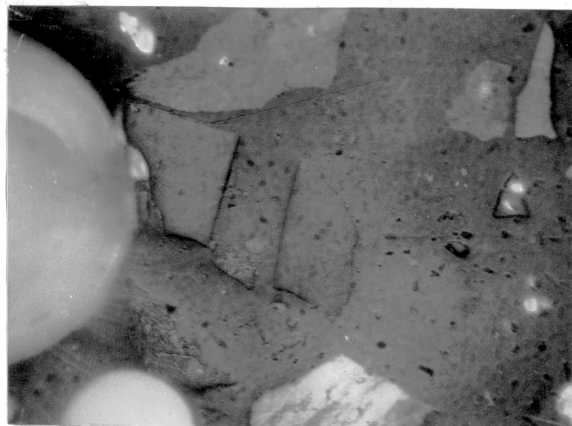
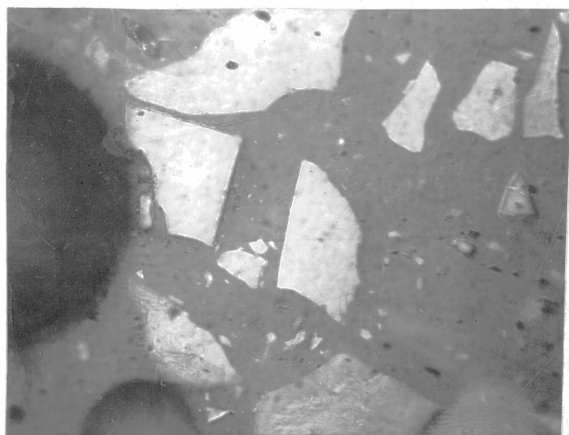


Rys.26. /c.d./ Zdjęcia mikroskopowe charakterystycznych obszarów obserwacji półkoków otrzymanych z węgla ortokoksowego typ 35.2, z kop. Gliwice /powiększenie 250x, a-światło zwykłe, b-światło spolaryzowane/.

Półkoks 5 deg/min /t.37-Wł/

a

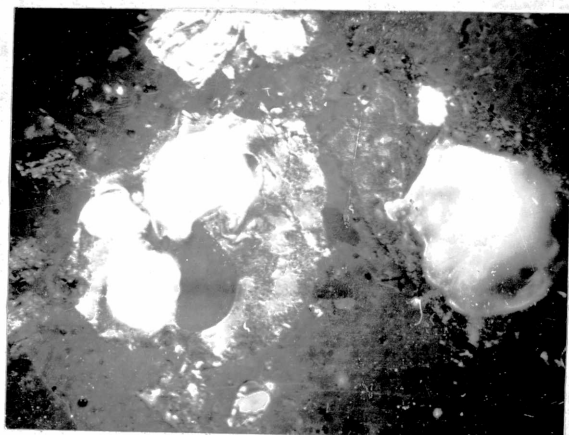
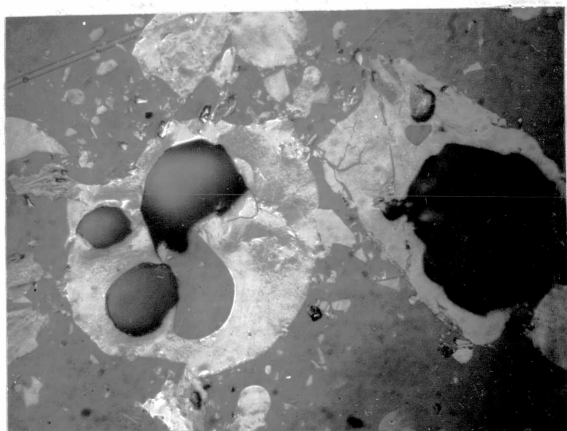
b



Półkoks 100 deg/min /t.37-Wł/

a

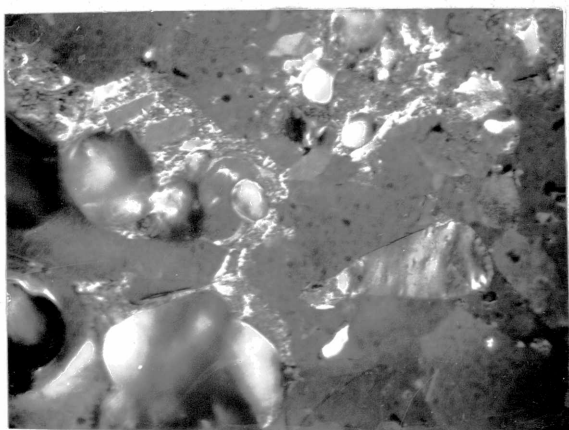
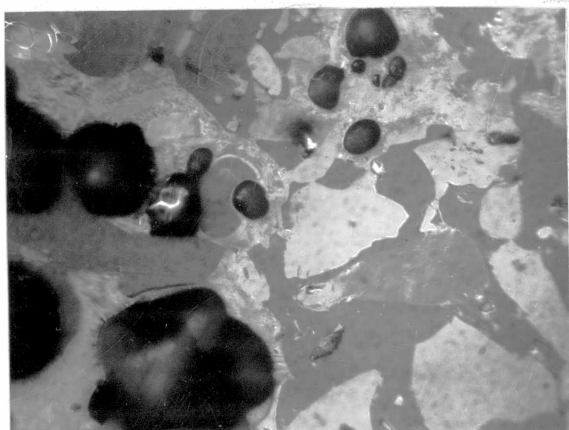
b



Półkoks 170 deg/min /t.37-Wł/

a

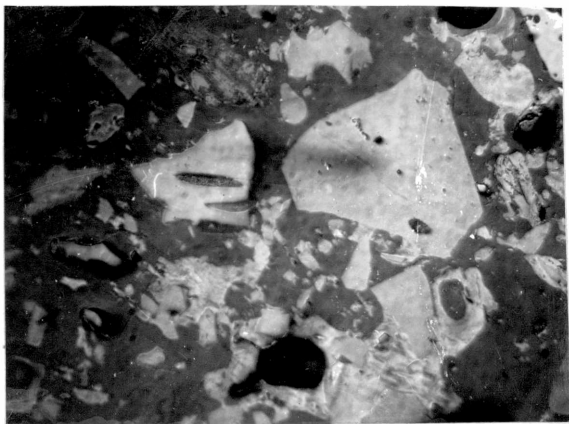
b



Rys. 27. Zdjęcia mikroskopowe charakterystycznych obszarów obserwacji półkoków otrzymanych z węgla semikokowego typ 37 z kop. Wałbrzych /powiększenie 250x, a-światło zwykłe, b-światło spolaryzowane/.

Półkoks 380 deg/min /t.37-Wł/

a

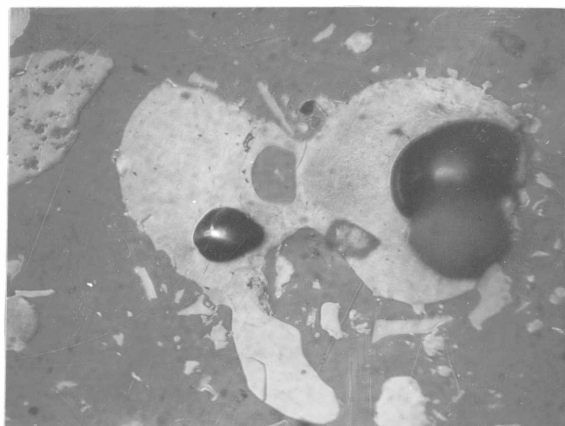


b

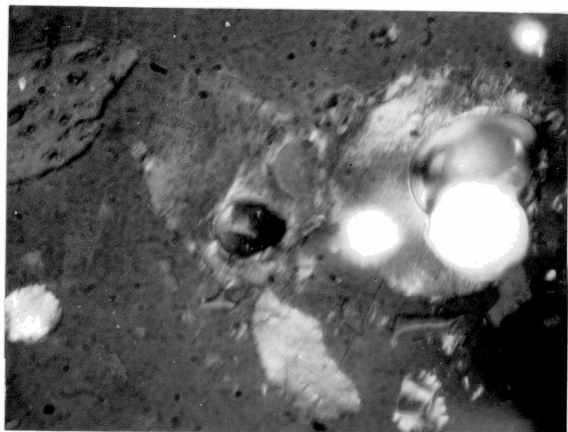


Półkoks 600 deg/min /t.37-Wł/

a



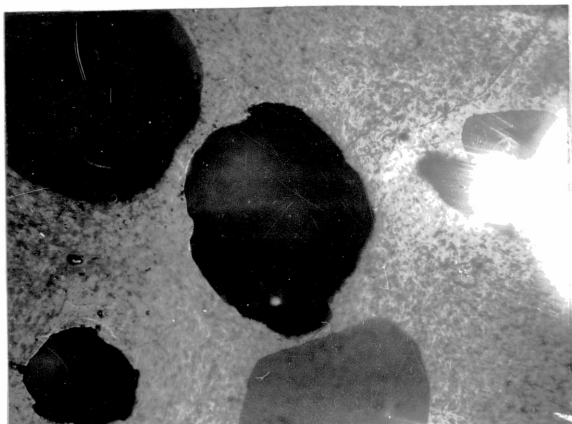
b



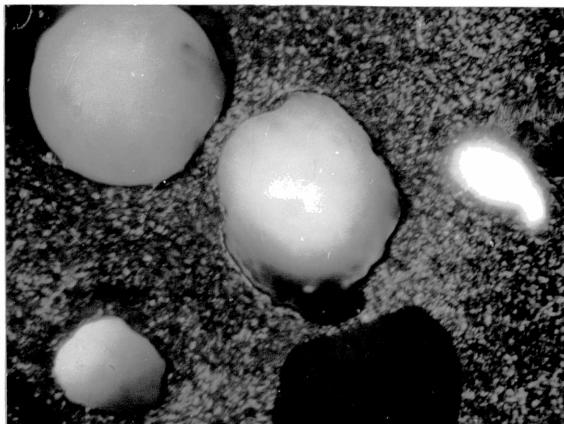
Rys.27 /c.d./. Zdjęcia mikroskopowe charakterystycznych obszarów obserwacji półkoków otrzymanych z węgla semikoksowego typ 37, z kop. Wałbrzych /powiększenie 250x, a-światło zwykłe, b-światło spolaryzowane/.

Półkoks 5 deg/min /E-J/

a

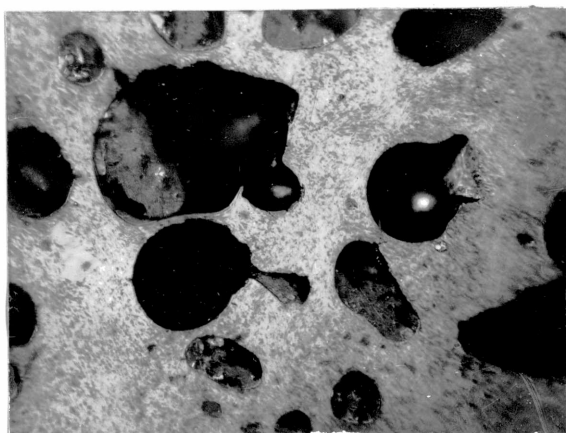


b

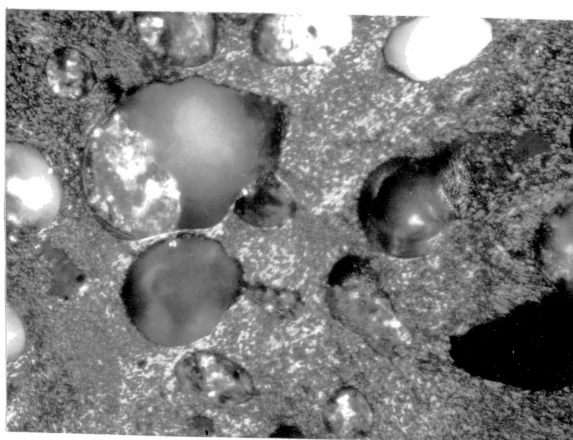


Półkoks 100 deg/min /E-J/

a

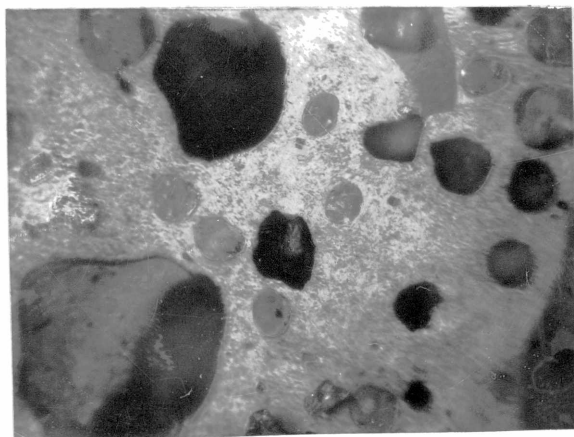


b

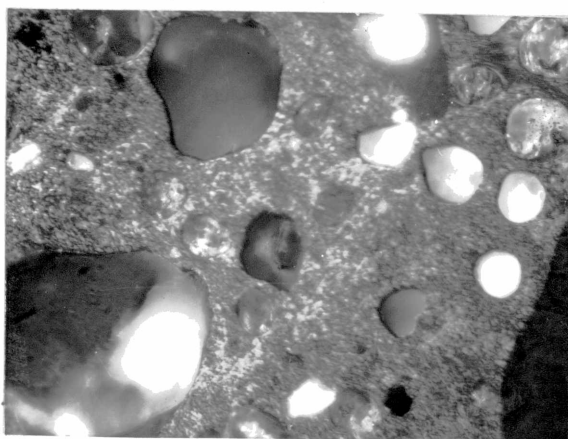


Półkoks 170 deg/min /E-J/

a



b

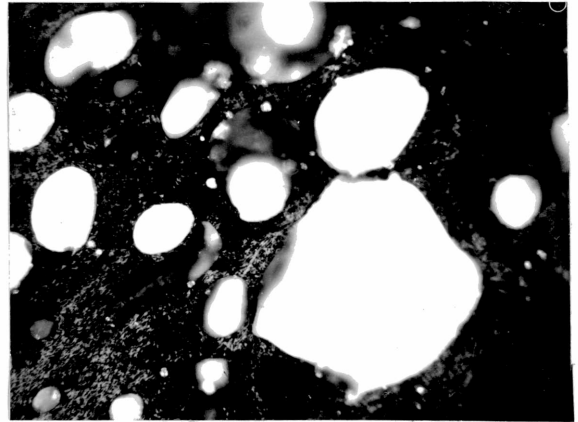
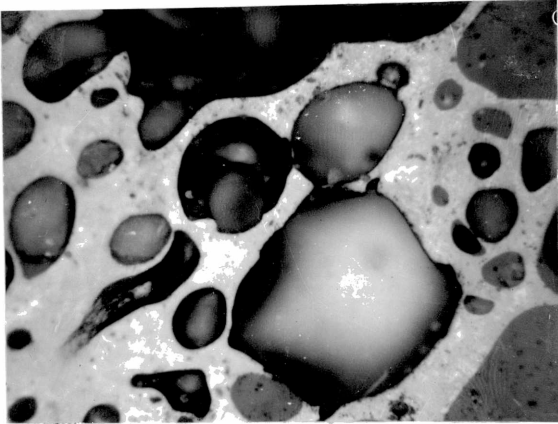


Rys.28. Zdjęcia mikroskopowe charakterystycznych obszarów obserwacji półkoków otrzymanych z ekstraktu węgla typ 32.2 z kop. Jankowice /powiększenie 250x, a-światło zwykłe, b-światło spolaryzowane/

Półkoks 380 deg/min /E-J/

a

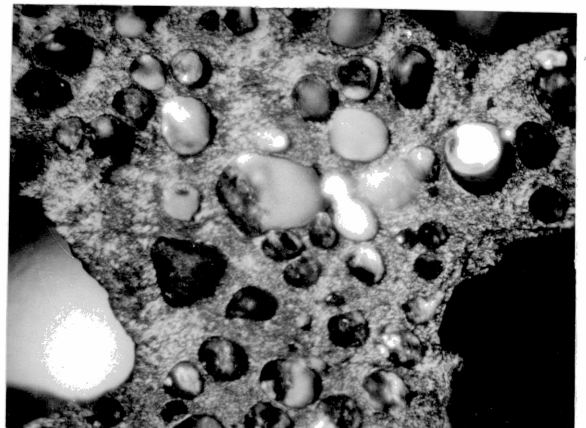
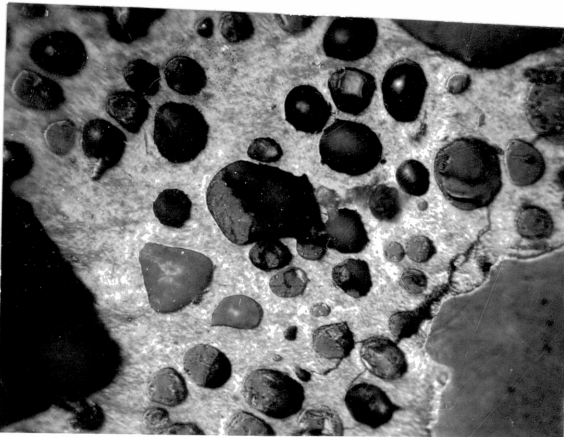
b



Półkoks 600 deg/min /E-J/

a

b



Rys.28 /c.d./ Zdjęcia mikroskopowe charakterystycznych obszarów obserwacji półkoksów otrzymanych z ekstraktu węgla typ 32,2, z kop. Jankowice /powiększenie 250x, a-światło zwykłe, b-światło spolaryzowane/

Półkoksy z węgla od płomiennego do gazowego są optycznie izotropowe, natomiast półkoksy z pozostałych węgla wykazują optyczną anizotropię. Rodzaj i natężenie anizotropii zależy od typu węgla wyjściowego.

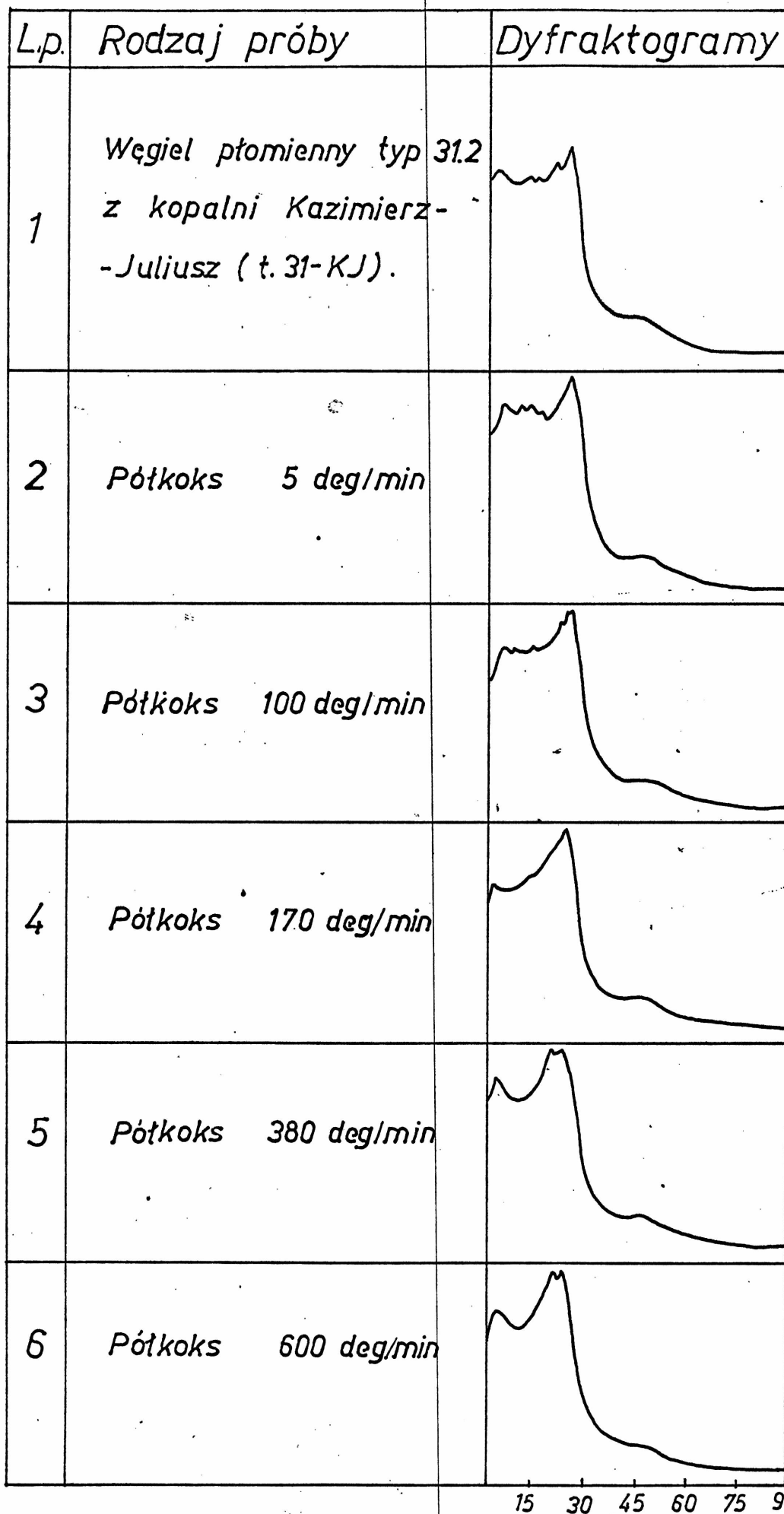
W półkoksach z węgla gazowo-koksowych występują obszary wykazujące anizotropię drobnoziarnistą, natomiast w półkoksach z węgla ortokoksowych również obszary wykazujące anizotropię gruboziarnistą i łuskową. Największy zasięg i natężenie anizotropii wykazują półkoksy z tych węgla w zakresie szybkości ogrzewania 100-170 deg/min.

W półkoksach z węgla semikoksowego obok obszarów izotropowych /przeważająca część/ występują ziarna wykazujące optyczną anizotropię od drobnoziarnistej do kawałkowej. Przy wyższych szybkościach ogrzewania pojawiają się ziarna wykazujące anizotropię typową dla węgla gazowo-koksowych /drobnoziarnista o różnym natężeniu/, tak jakgdyby niektóre ziarna, które dawały półkoks optycznie izotropowy przy szybkości 5 deg/min, przy wyższych szybkościach ogrzewania przeszły przez stan plastyczny z utworzeniem obszarów optycznie anizotropowych.

Strukturalne badania rentgenograficzne półkoksów

Dyfraktogramy półkoksów otrzymanych z węgla i ekstraktu przedstawiono na rysunkach 29-37, opisy dyfraktogramów półkoksów podano w tablicy 19, a obliczone na podstawie dyfraktogramów parametry strukturalne zestawiono w tablicy 20.

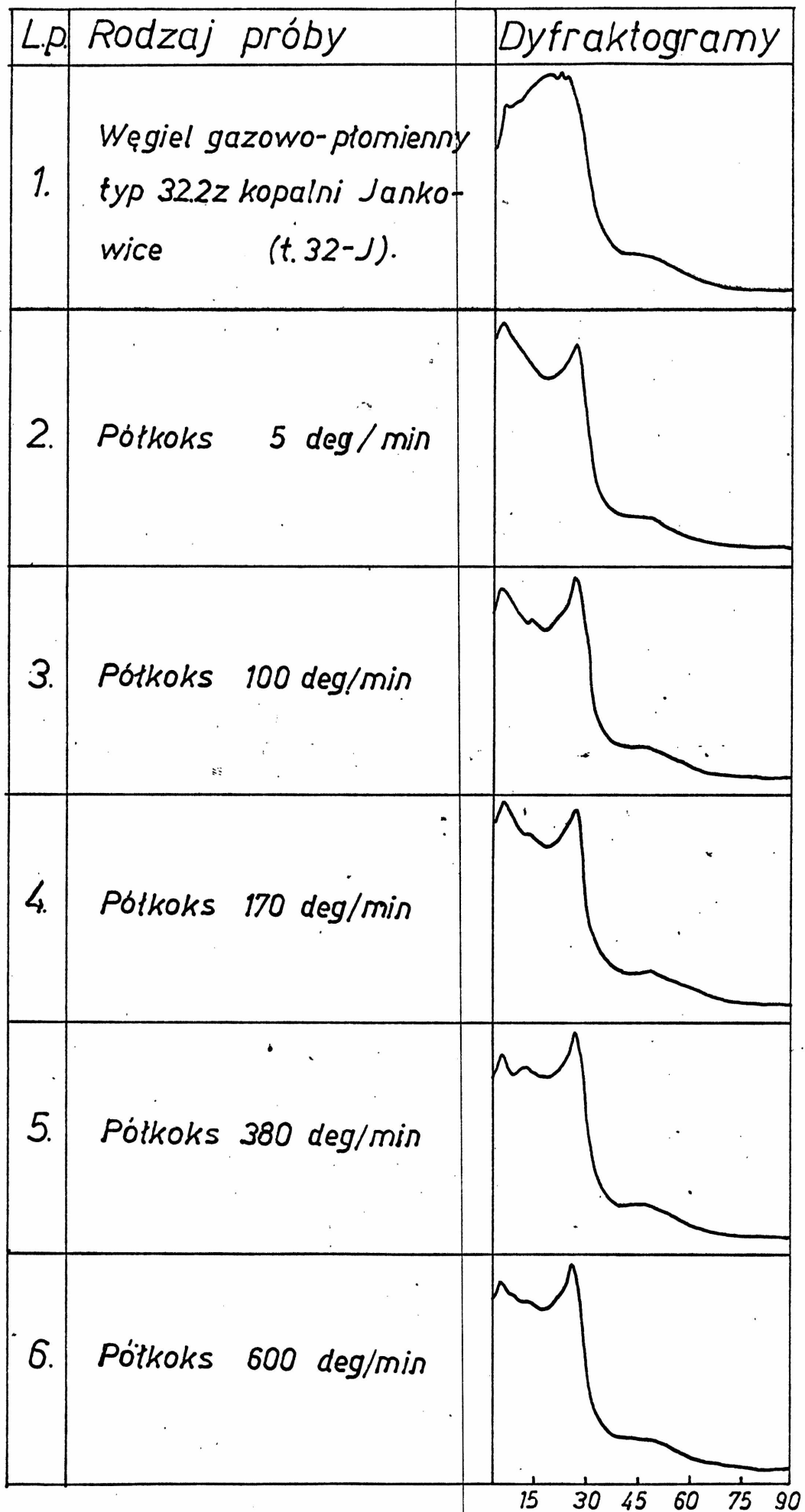
Dyfraktogramy wszystkich półkoksów wykazują występowanie dobrze wykształconego pasma 002, bardzo rozmytego pasma 100 oraz szeregu pasm dyfrakcyjnych w zakresie niskich kątów ugięcia $/\theta = 5^{\circ}-8^{\circ}/$. Na dyfraktogramach półkoksów z węgla płomiennego



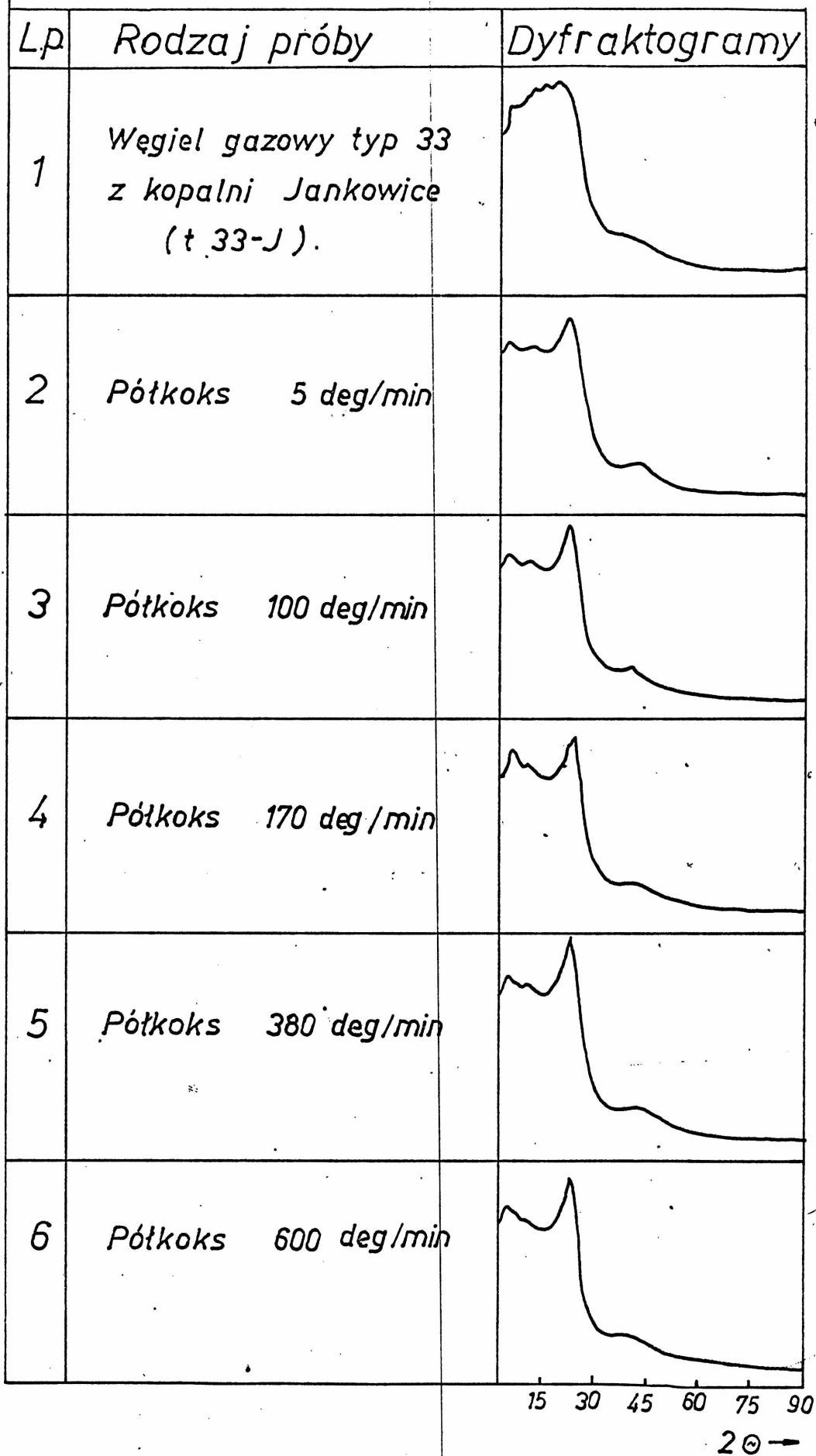
15 30 45 60 75 90

Rys. 29 Dyfraktogramy półkoksów z węgla płomiennego (t. 31-KJ).

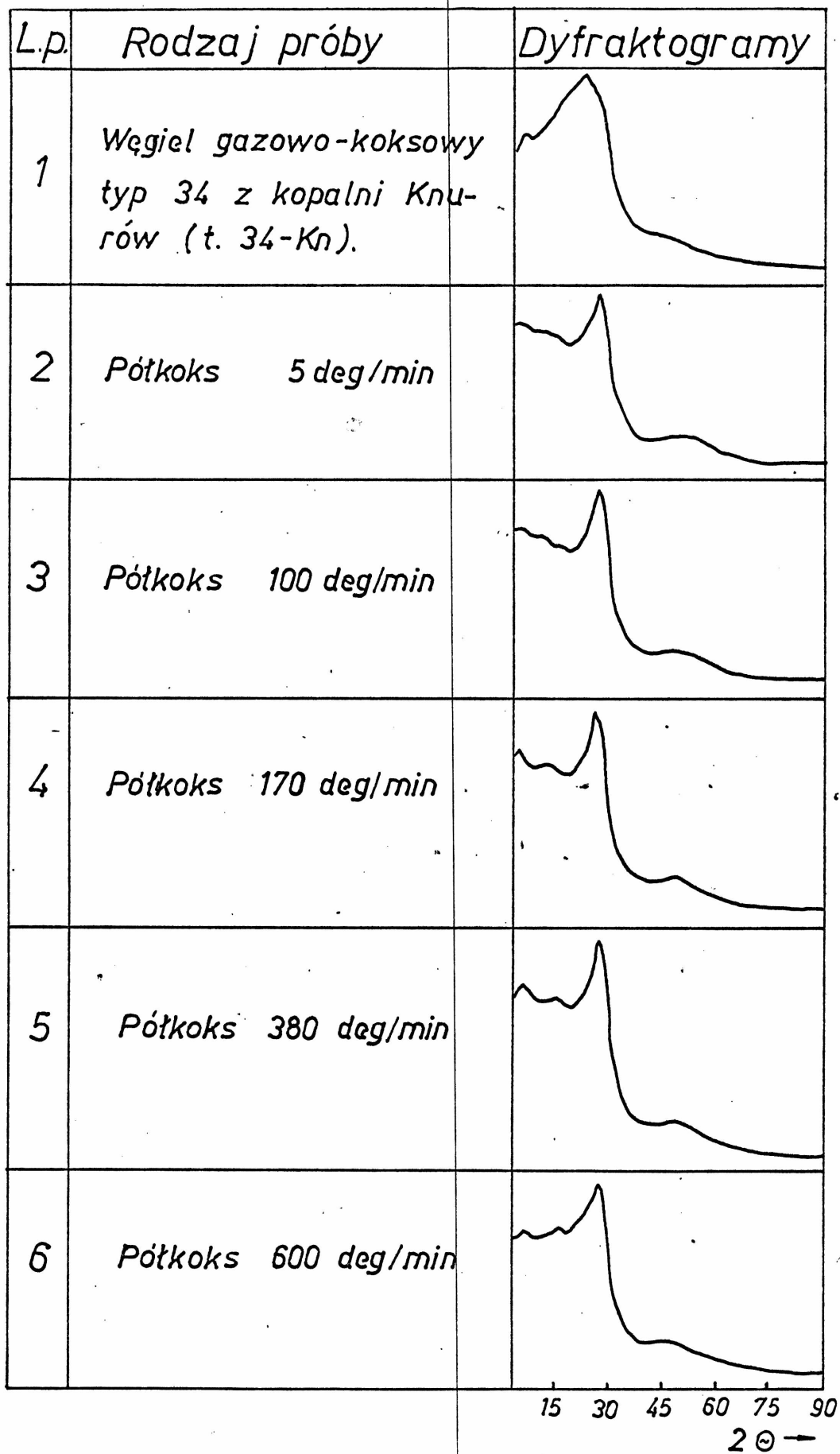
20 →



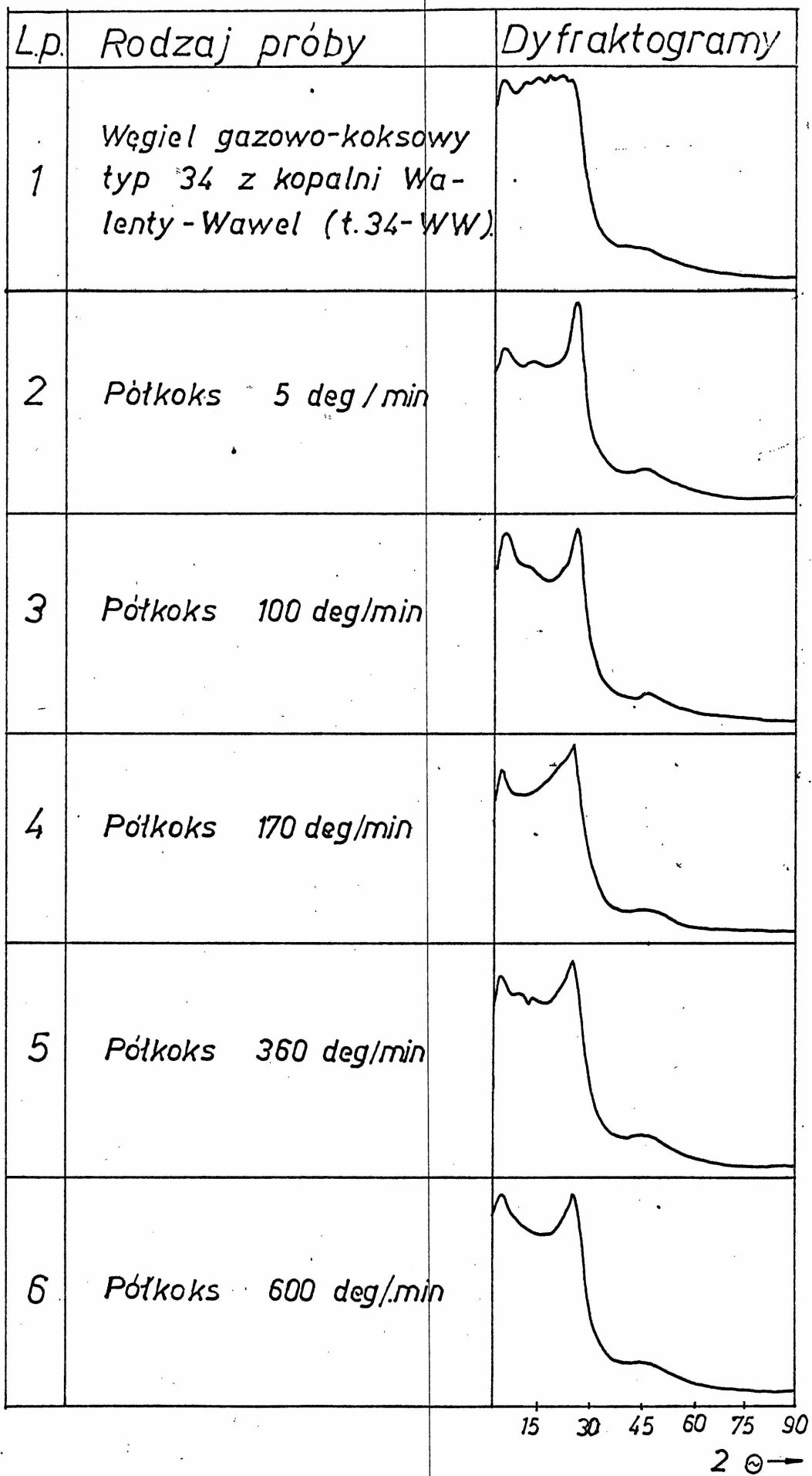
Rys. 30 Dyfraktogramy półkoksów z węgla $2\theta \rightarrow$
gazowo - płomiennego (t. 32-J).



Rys.31 Dyfraktogramy półkoksów z węgla gazowego (t. 33-J).

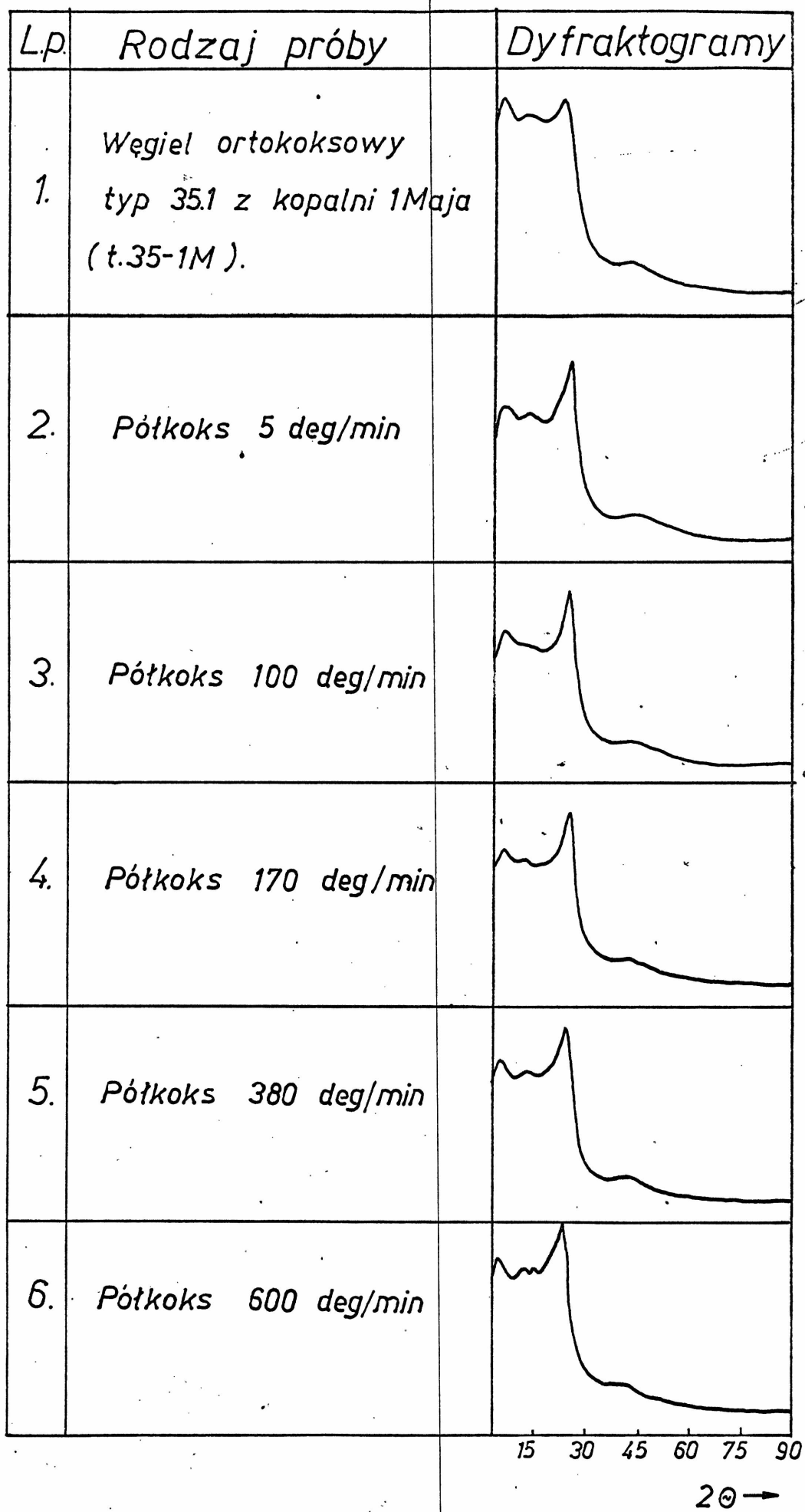


Rys. 32 Dyfraktogramy półkoksów z węgla gazowo-kokszowego (t. 34-Kn).

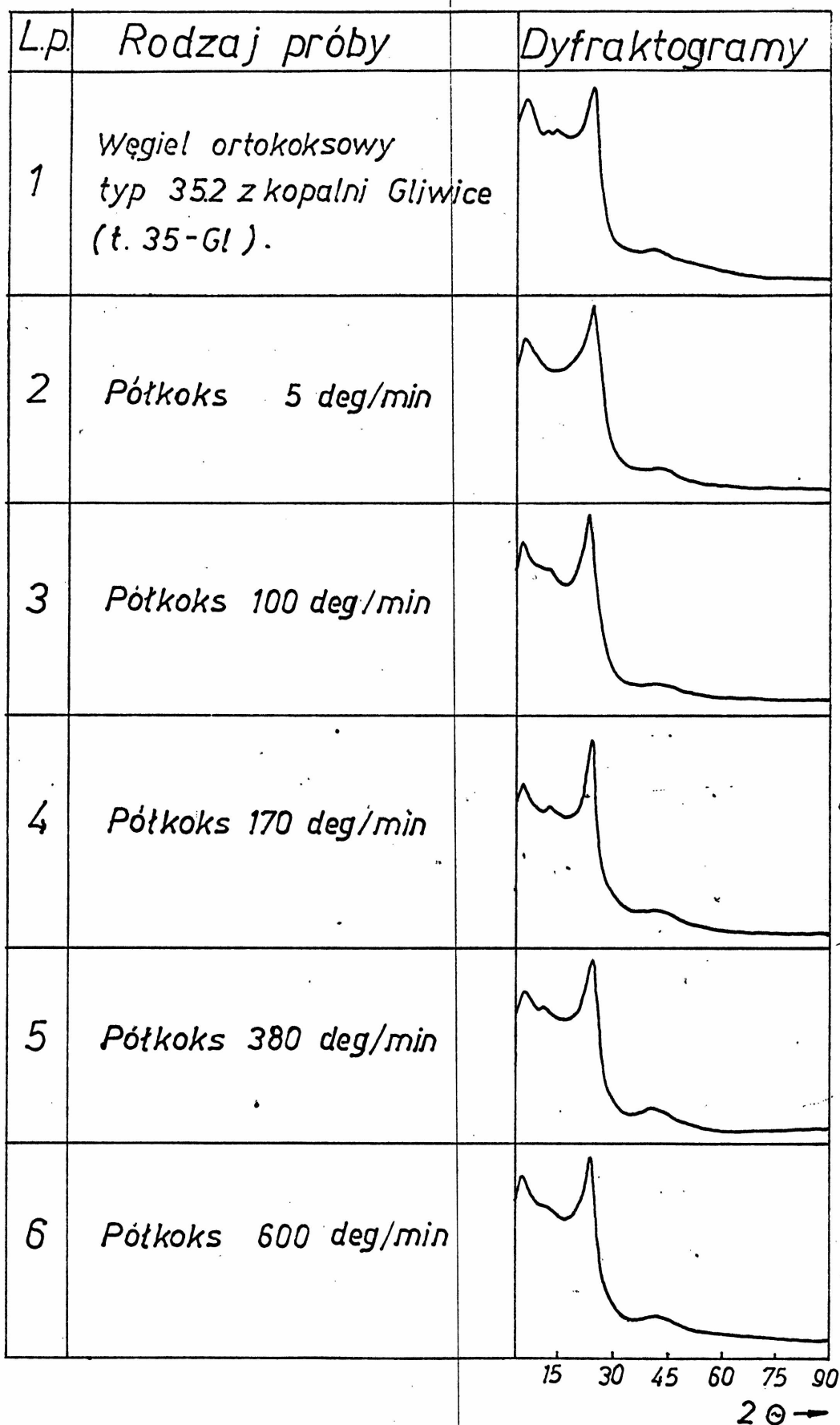


15 30 45 60 75 90
2 θ →

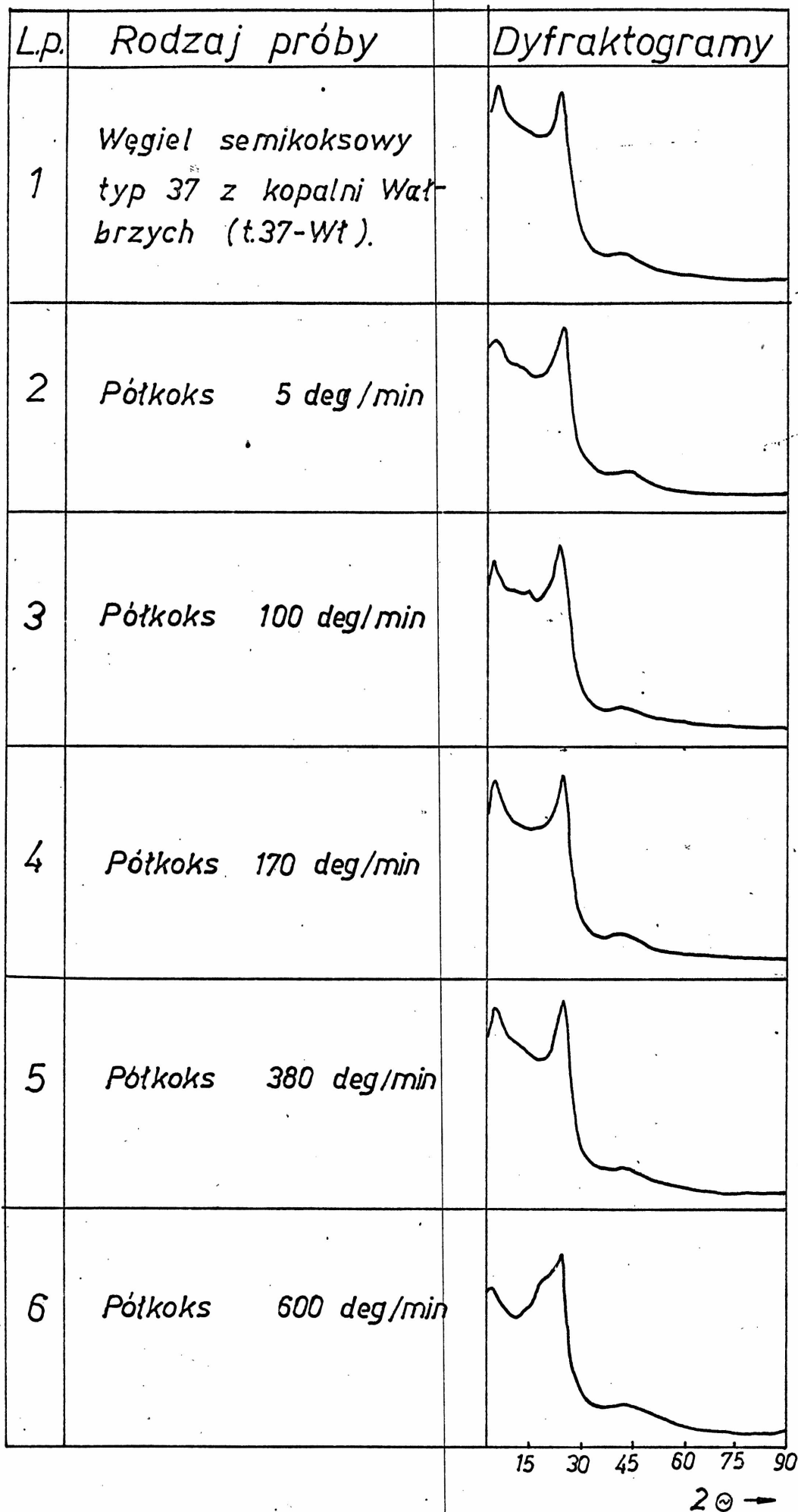
Rys. 33 Dyfraktogramy półkoksów z węgla gazowo-kokсового (t.34-WW).



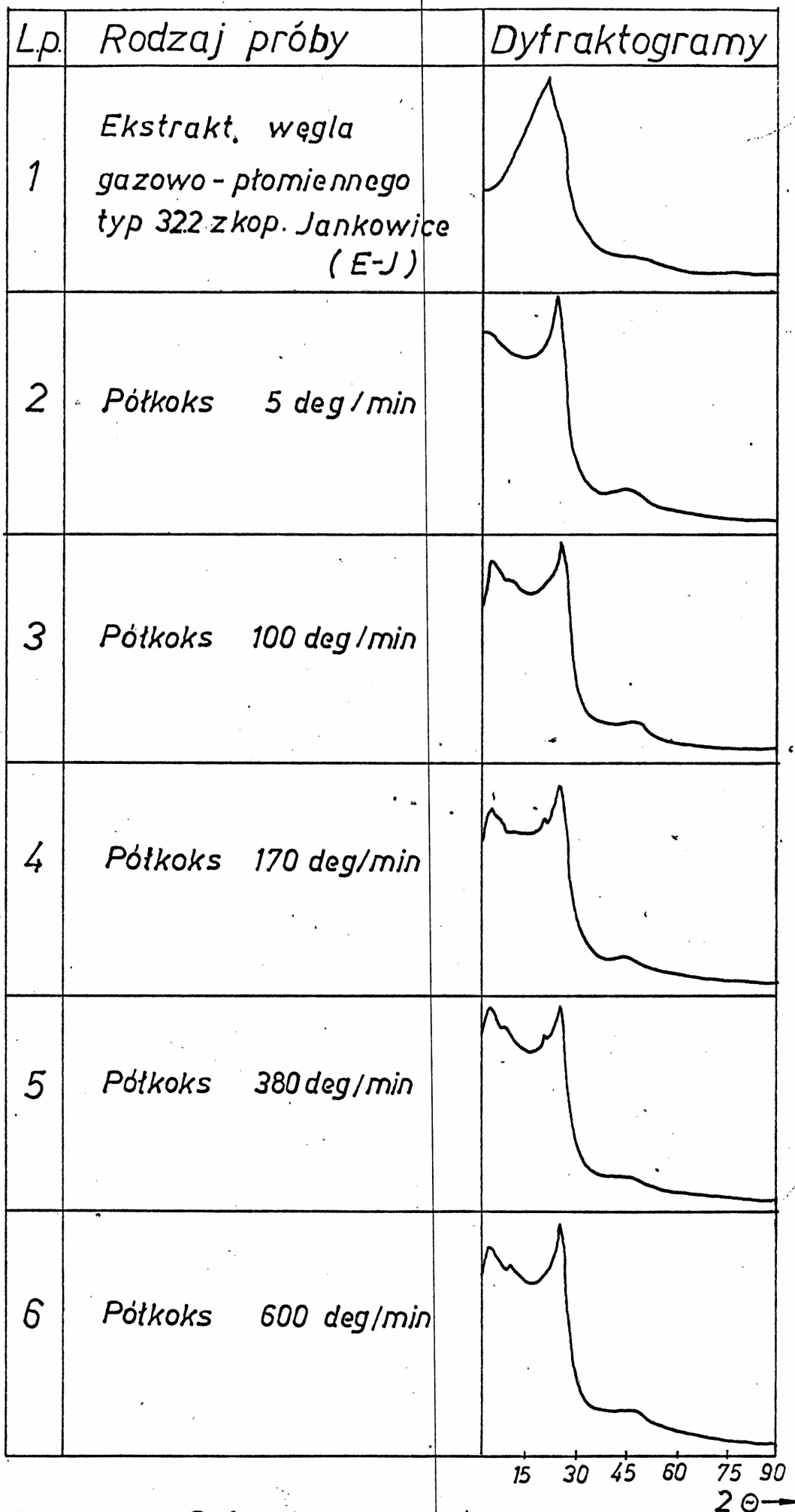
Rys. 34 Dyfraktogramy półkoksów z węgla ortokoksowego (t.35-1M).



Rys. 35 Dyfraktogramy półkoksów z węgla ortokoksowego (t. 35-Gl).



Rys. 36 Dyfraktogramy z półkoksów z węgla semikoksowego (t.37-Wł).



Rys. 37 Dyfraktogramy półkoksów
z ekstraktu (E-J)

T a b l i c a 19

Opisy dyfraktogramów półkoksów z węgla i ekstraktu

| Lp. | Rodzaj próby | Opis dyfraktogramu |
|-----|--|--|
| 1. | Półkoks z węgla płomiennego typ 31.2 z kop. Kazimierz-Juliusz /t. 31-KJ/ | Pasmo 002 najlepiej wykształcone jest dla półkoku otrzymanego przy szybkości ogrzewania 5 deg/min. W miarę wzrostu szybkości ogrzewania pasmo 002 ulega poszerzeniu w kierunku niskich kątów ugięcia. Na dyfraktogramach półkoksów otrzymanych przy szybkościach 100, 380 i 600 deg/min występują wyraźne maksima pasma λ w zakresie kątów $\theta = 10^{\circ}33' - 10^{\circ}54' / d\lambda = 0,421 - 0,408 \text{ nm/}$. Dla półkoku otrzymanego przy szybkości ogrzewania 5 deg/min występują trzy maksima w zakresie kątów ugięcia: $5^{\circ}48' / d = 0,763 \text{ nm/}$, $6^{\circ}54' / d = 0,641 \text{ nm/}$ i $8^{\circ}18' / d = 0,534 \text{ nm/}$, natomiast dla półkoku otrzymanego przy szybkości ogrzewania 100 deg/min występują dwa maksima przy $\theta = 5^{\circ}00' / d = 0,884 \text{ nm/}$ i $7^{\circ}33' / d = 0,593 \text{ nm/}$. |
| 2. | Półkoks z węgla gazowo-płomiennego typ 32.2 z kop. Jankowice /t. 32 - J/ | Pasmo 002 najlepiej wykształcone jest dla półkoku otrzymanego przy szybkości ogrzewania 100 deg/min. Na dyfraktogramach półkoksów otrzymanych przy szybkościach 100 - 600 deg/min, występuje pasmo z maksimum w zakresie kątów ugięcia $\theta = 6^{\circ}30' - 7^{\circ}30' / d = 0,681 - 0,633 \text{ nm/}$. |
| 3. | Półkoks z węgla gazowego typ 33 z kop. Jankowice /t. 33-J/ | Pasmo 002 jest dobrze wykształcone dla wszystkich półkoksów. Na dyfraktogramach występuje pasmo z maksimum w zakresie kątów ugięcia $\theta = 5^{\circ}42' - 6^{\circ}45' / d = 0,777 - 0,656 \text{ nm/}$. W miarę wzrostu szybkości ogrzewania maksimum tego pasma przesuwa się w kierunku niższych kątów. Powyższe pasmo jest najbardziej wykształcone dla półkoku otrzymanego przy szybkości ogrzewania 600 deg/min. |
| 4. | Półkoks z węgla gazowo-koksowego typ 34 z kop. Knurów /t. 34 - Kn/ | Pasmo 002 jest najlepiej wykształcone dla półkoku otrzymanego przy szybkości ogrzewania 100 deg/min. Na dyfraktogramach półkoksów otrzymanych przy szybkościach 170-600 deg/min występuje pasmo z maksimum w zakresie kątów ugięcia $\theta = 6^{\circ}30' - 7^{\circ}45' / d = 0,681 - 0,572 \text{ nm/}$. W miarę wzrostu szybkości ogrzewania, maksimum tego pasma przesuwa się w kierunku wyższych kątów ugięcia. |
| 5. | Półkoks z węgla gazowo-koksowego typ 34 z kop. Walenty-Wawel /t. 34 - WW/ | Pasmo 002 najlepiej wykształcone jest dla półkoku otrzymanego przy szybkości ogrzewania 5 deg/min. Na dyfraktogramie półkoku otrzymanego przy szybkości ogrzewania 5 deg/min występuje pasmo z maksimum przy $\theta = 6^{\circ}15' / d = 0,709 \text{ nm/}$, natomiast dla półkoku /380 deg/min/ występują dwa maksima przy kątach ugięcia $\theta = 6^{\circ}00' / d = 0,738 \text{ nm/}$ i $7^{\circ}24' / d = 0,599 \text{ nm/}$. |
| 6. | Półkoks z węgla ortokoksowego typ 35.1 z kop. 1 Maja /t. 35 - 1M/ | Pasmo 002 dla wszystkich półkoksów jest dobrze wykształcone. W zakresie niskich kątów ugięcia występuje pasmo z maksimum przy $\theta = 6^{\circ}30' / d = 0,681 \text{ nm/}$. Na dyfraktogramie półkoku otrzymanego przy szybkości ogrzewania 100 deg/min brak pasma przy $\theta = 6^{\circ}30'$, natomiast na dyfraktogramie półkoku /600 deg/min/ występuje dodatkowe pasmo z maksimum przy $\theta = 5^{\circ}06' / d = 0,867 \text{ nm/}$. |
| 7. | Półkoks z węgla ortokoksowego typ 35.2 z kop. Gliwice /t. 35 - G17 | Pasmo 002 dla wszystkich półkoksów jest dobrze wykształcone. Na dyfraktogramach półkoksów otrzymanych przy szybkościach ogrzewania 100, 170 i 380 deg/min występuje pasmo z maksimum w zakresie kątów ugięcia $\theta = 6^{\circ}00' - 7^{\circ}00' / d = 0,738 - 0,633 \text{ nm/}$. |
| 8. | Półkoks z węgla semikoksowego typ 37 z kop. Wałbrzych /t. 37 - W1/ | Pasmo 002 jest dobrze wykształcone dla wszystkich półkoksów. Jedyne dla półkoku otrzymanego przy szybkości ogrzewania 600 deg/min, pasmo to jest poszerzone w kierunku niskich kątów ugięcia. Na dyfraktogramach półkoksów otrzymanych przy szybkości ogrzewania 5, 100 i 600 deg/min występuje zarys pasma z maksimum w zakresie kątów ugięcia $\theta = 5^{\circ}00' - 6^{\circ}00' / d = 0,854 - 0,738 \text{ nm/}$. |
| 9. | Półkoks z ekstraktu węgla typ 32.2 z kop. Jankowice /E-J/ | Pasmo 002 dla wszystkich półkoksów jest dobrze wykształcone. Na dyfraktogramach półkoksów otrzymanych przy szybkościach ogrzewania 170 i 380 deg/min występuje wyraźne maksimum pasma λ , w zakresie kątów ugięcia $\theta = 10^{\circ}30' - 10^{\circ}48' / d = 0,423 - 0,412 \text{ nm/}$. Dla półkoksów otrzymanych przy szybkościach 100-600 deg/min występuje pasmo z maksimum w zakresie $\theta = 5^{\circ}18' - 6^{\circ}36' / d = 0,835 - 0,671 \text{ nm/}$. Ze wzrostem szybkości ogrzewania, maksimum tego pasma staje się wyraźniejsze. |

T a b l i c a 20

Wyniki strukturalnych badań rentgenograficznych półkoków

| Rodzaj próby | Szybkość ogrzewania | Kąt odbicia | Odległość między warstwicami | Wysokość kryształitów |
|---|---------------------|---------------------|------------------------------|-----------------------|
| | deg/min | θ_{002} ° | d_{002} nm | L_c nm |
| Półkoks z węgla piombionnego typ 31.2 z kop. Kazimierz-Juliusz /t.31 - KJ/ | 5 | 12°18' | 0,361 | 1,16 |
| | 100 | 12°20' | 0,361 | 1,08 |
| | 170 | 12°09' | 0,366 | 0,99 |
| | 380 | 11°44' | 0,379 | 0,94 |
| | 600 | 11°42' | 0,380 | 0,93 |
| Półkoks z węgla gazowo-piombionnego typ 32.2 z kop. Jankowice /t. 32 - J/ | 5 | 12°12' | 0,365 | 1,23 |
| | 100 | 12°20' | 0,361 | 1,41 |
| | 170 | 12°20' | 0,361 | 1,27 |
| | 380 | 12°17' | 0,362 | 1,26 |
| | 600 | 12°17' | 0,362 | 1,27 |
| Półkoks z węgla gazowego typ 33 z kop. Jankowice /t. 33 - J/ | 5 | 12°15' | 0,363 | 1,20 |
| | 100 | 12°15' | 0,363 | 1,33 |
| | 170 | 12°18' | 0,362 | 1,44 |
| | 380 | 12°19' | 0,361 | 1,35 |
| | 600 | 12°22' | 0,360 | 1,39 |
| Półkoks z węgla gazowo-kokowego typ 34 z kop. Knurów /t.34 - Kn/ | 5 | 12°17' | 0,362 | 1,46 |
| | 100 | 12°30' | 0,356 | 1,56 |
| | 170 | 12°19' | 0,362 | 1,48 |
| | 380 | 12°30' | 0,356 | 1,49 |
| | 600 | 12°27' | 0,358 | 1,28 |
| Półkoks z węgla gazowo-kokowego typ 34 z kop. Walenty-Wawel /t.34 - WW/ | 5 | 12°27' | 0,358 | 1,44 |
| | 100 | 12°27' | 0,358 | 1,60 |
| | 170 | 12°33' | 0,356 | 1,34 |
| | 380 | 12°30' | 0,356 | 1,25 |
| | 600 | 12°30' | 0,356 | 1,28 |
| Półkoks z węgla ortokokowego typ 35.1 z kop. 1 Maja /t.35 - 1M/ | 5 | 12°36' | 0,354 | 1,61 |
| | 100 | 12°33' | 0,355 | 1,69 |
| | 170 | 12°33' | 0,355 | 1,53 |
| | 380 | 12°30' | 0,356 | 1,40 |
| | 600 | 12°27' | 0,358 | 1,25 |

.T a b l i c a 20 /c.d./

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|--|-----|--------|-------|------|
| Półkoks z węgla ortokoksowego typ 35.2 z kop. Gliwice /t. 35 - G1/ | 5 | 12°36' | 0,354 | 1,54 |
| | 100 | 12°36' | 0,354 | 1,70 |
| | 170 | 12°36' | 0,354 | 1,92 |
| | 380 | 12°33' | 0,355 | 1,79 |
| | 600 | 12°36' | 0,354 | 1,81 |
| Półkoks z węgla semikoksowego typ 37 z kop. Wałbrzych /t. 37 - W1/ | 5 | 12°24' | 0,359 | 1,52 |
| | 100 | 12°30' | 0,356 | 1,70 |
| | 170 | 12°30' | 0,356 | 1,59 |
| | 380 | 12°30' | 0,356 | 1,54 |
| | 600 | 12°33' | 0,355 | 1,11 |
| Półkoks z ekstraktu węgla gazowo-piombiennego typ 32.2 z kop. Jankowice / E-J / | 5 | 12°33' | 0,355 | 1,59 |
| | 100 | 12°30' | 0,356 | 1,34 |
| | 170 | 12°30' | 0,356 | 1,45 |
| | 380 | 12°30' | 0,356 | 1,48 |
| | 600 | 12°36' | 0,354 | 1,71 |

KJ /100,380 i 600 deg/min/ występują ponadto wyraźne maksima pasma γ w zakresie kątów $\theta = 10^{\circ}30' - 10^{\circ}54'$, w miarę wzrostu stopnia metamorfizmu węgla, średnie odległości między warstwicami d_{002} półkoksów /licząc w całym zakresie szybkości ogrzewania/ maleją od 0,369 nm dla węgla płomiennego KJ do 0,354 nm dla węgla ortokoksowego G1. Szybkość ogrzewania praktycznie nie wpływa na zmianę d_{002} w półkoksach. Wyjątek stanowią półkoksy z węgla płomiennego KJ, dla których ze wzrostem szybkości ogrzewania odległość między warstwicami d_{002} rośnie od 0,361 do 0,380 nm.

Półkoksy wykazują lepsze upakowanie warstw, niż węgle wyjściowe, za wyjątkiem półkoksów z węgla płomiennego KJ / d_{002} węgla - 0,360 nm, d_{002} półkoksów - 0,361 + 0,380 nm/.

Średnie wysokości kryształitów $L_{c_{sr}}$ półkoksów /licząc w całym zakresie szybkości ogrzewania/, w miarę wzrostu stopnia uwęglenia prób wyjściowych rosną od 1,02 nm dla węgla płomiennego KJ do 1,75 nm dla węgla ortokoksowego G1. Półkoksy wykazują wyższy stopień uporządkowania struktury niż próby wyjściowe, za wyjątkiem półkoku z węgla semikoksowego W1 otrzymanego przy szybkości ogrzewania 600 deg/min. / L_c węgla - 1,41 nm, L_c półkoku - 1,11 nm/.

W miarę wzrostu szybkości ogrzewania, wysokości kryształitów L_c półkoksów zmieniają się w następującej kolejności :

L_{c5} : t.31-KJ / 1,16/ → t.33-J → t.32-J → t.34-WW → t.34-Kn →
→ t.37-W1 → t.35-G1 → 1.35-1M /1,61/
 L_{c100} : t.31-KJ / 1,08/ → t.33-J → t.32-J → t.34-Kn → t.34-WW →
→ t.35-1M → t.37-W1 → t.35-G1 /1,70/
 L_{c170} : t.31-KJ / 0,99/ → t.32-J → t.34-WW → t.34-Kn → t.33-J →
→ t.35-1M → t.37-W1 → t.35-G1 /1,92/

L_{c380} : t.31-KJ /0,94/ → t.34-WW → t.32-J → t.33-J → t.35-1M →
→ t.34-Kn → t.37-Wł → t.35-G1 /1,79/
 L_{c600} : t.31-KJ /0,93/ → t.37-Wł → t.34-Kn → t.35-1M → t.32-J →
→ t.34-WW → t.33-J → t.35-G1 /1,81/

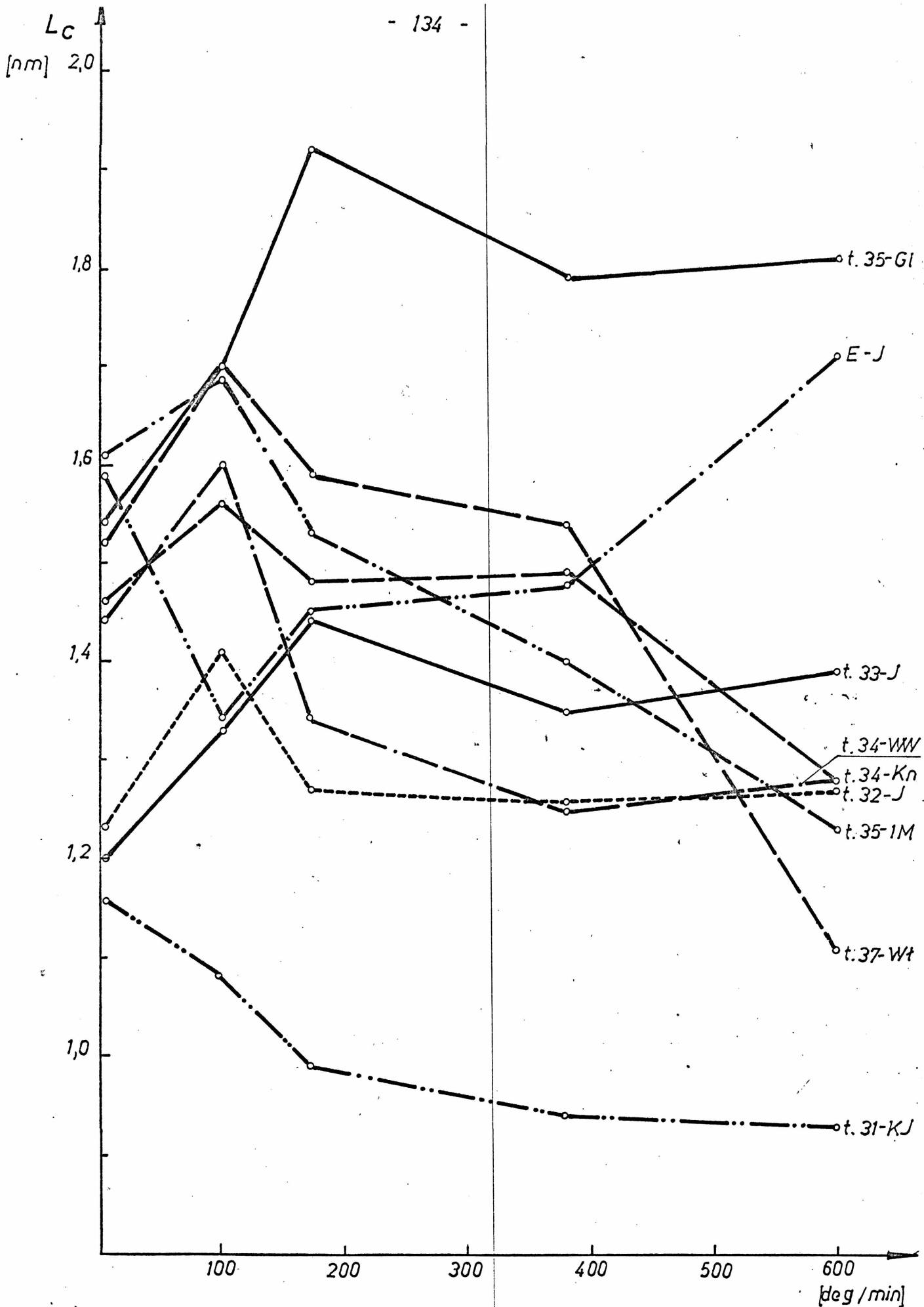
Zależność wysokości krystalitów L_c półkoksów od szybkości ogrzewania węgla i ekstraktu przedstawiono na rysunku 38.

Własności i struktura półkoksów z ekstraktu

Półkoksy otrzymane z ekstraktu /E-J/ w porównaniu z półkoksami z węgla /t.31-J/ wykazują na ogół wyższą zawartość części lotnych, pierwiastka C i wodoru. Stopień odgazowania ekstraktu jest wyższy niż węgla, z którego ekstrakt otrzymano, a jednocześnie wskaźnik aromatyzacji półkoksów z ekstraktu jest niższy niż półkoksów z węgla.

W miarę wzrostu szybkości ogrzewania ekstraktu, zawartość części lotnych w półkoksach silnie rośnie, osiągając maksimum przy szybkości 170 deg/min, a następnie maleje. Ekstrakt więc jest najsłabiej odgazowany przy szybkości ogrzewania 170 deg/min. Pozostałe wyniki /zawartość pierwiastka C, wodoru, tlenu, azotu i siarki oraz obliczony wskaźnik aromatyzacji/ zmieniają się w niewielkich granicach ze wzrostem szybkości ogrzewania ekstraktu. Świadczyć to może o tym, że poszczególne składniki części lotnych wydzielają się w podobnych proporcjach, niezależnie od ilości części lotnych.

W półkoksach z ekstraktu występują obszary wykazujące anizotropię łuskową, drobnoziarnistą i gruboziarnistą. W miarę wzrostu szybkości ogrzewania ekstraktu, wymiany łusek zwiększają się, natomiast natężenie anizotropii łuskowej maleje. Jednocześnie rośnie udział obszarów wykazujących anizotropię drobnoziarnistą i gruboziarnistą.



Rys. 38 Zależność zmian wysokości krystalitów L_c półkoksów od szybkości ogrzewania węgla i ekstraktu

Najwyższy stopień uporządkowania struktury wykazują półkoksy otrzymane z ekstraktu przy szybkościach ogrzewania 5 i 600 deg/min. /półkoksy te wykazują jednocześnie najwyższy stopień odgazowania/.

5.3.2. Skład i własności prasmół

Przedmiotem badań były prasmoły otrzymane podczas procesu pirolizy węgla gazowo-płomiennego typ 32.2 z kopalni Jankowice /t.32-J/ oraz ekstraktu z tego węgla /E-J/.

Prasmoły z węgla /J-32/ były bardzo niejednorodne, stanowiły mieszaniny substancji smolistej, olejów i wody /średnio około 28% licząc na prasmołę/. Próby odwirowania prasmoły od wody nie powiodły się, ponieważ faza dolna /smolista/ miała postać mazistą i nie dawała się dokładnie oddzielić od wody. Zasadniczą trudność podczas badań stanowiło pobranie średniej próbki z takiego układu. Prasmoły z ekstraktu stanowiły układ bardziej jednorodny /zawartość wody wynosiła średnio około 1,5 %/.

Rozdział prasmół na grupy połączeń chemicznych

Wyniki rozdziału prasmół z węgla gazowo-płomiennego J-32 i otrzymanego z niego ekstraktu na grupy połączeń chemicznych przedstawiono w tabelicy 21. Dla porównania podano uzyskane wyniki rozdziału ekstraktu.

Prasmoły z węgla i z ekstraktu zawierały zbliżone ilości części nierozpuszczalnych w eterze etylowym /1,5 - 4,0 %/, natomiast zawartość frakcji B w ekstrakcie była wysoka i wynosiła 39,7 %. Frakcję nierozpuszczalną w eterze etylowym z ekstraktu zadawano chloroformem i acetonem, uzyskując następujące wyniki :

T a b l i c a 21

Wyniki rozdzielu prasmoł z węgla gazowo-płomiennego /t.32-J/, prasmoł z ekstraktu oraz ekstraktu /E-J/
na grupy połączeń chemicznych

a - uzysk /% wag./ w stosunku do próby wyjściowej

b - uzysk /% wag./ w stosunku do części rozpuszczalnych w eterze etylowym

| Nazwa grupy | Symbol grupy | Prasmoła z węgla gazowo-płomiennego /t.32-J/ | | | | | | Ekstrakt /E-J/ | | Prasmoła z ekstraktu /E-J/ | | | | | |
|---|--------------|--|--------|-------------|--------|-------------|--------|----------------|--------|----------------------------|--------|-------------|--------|-------------|--------|
| | | 5 deg/min | | 170 deg/min | | 500 deg/min | | a | b | 5 deg/min | | 170 deg/min | | 600 deg/min | |
| | | a | b | a | b | a | b | a | b | a | b | a | b | a | b |
| Próba wyjściowa | A | 100,00 | - | 100,00 | - | 100,00 | - | 100,00 | - | 100,00 | - | 100,00 | - | 100,00 | - |
| Części nierozpuszczalne w eterze etylowym | B | 1,53 | - | 1,95 | - | 2,92 | - | 39,74 | - | 4,00 | - | 1,69 | - | 3,39 | - |
| Części rozpuszczalne w eterze etylowym | C | 42,56 | 100,00 | 38,12 | 100,00 | 35,42 | 100,00 | 60,22 | 100,00 | 64,42 | 100,00 | 96,05 | 100,00 | 95,51 | 100,00 |
| Woda kondensacyjna | - | 37,43 | - | 25,13 | - | 29,11 | - | 0,00 | - | 1,46 | - | 2,15 | - | 0,95 | - |
| Części wrzące do 373 K + straty | - | 18,48 | - | 34,80 | - | 32,55 | - | 0,04 | - | 0,12 | - | 0,11 | - | 0,15 | - |
| Części nierozpuszczalne w 20 % H ₂ SO ₄ | D | 8,39 | 19,71 | 10,24 | 26,86 | 10,67 | 30,12 | 13,63 | 22,63 | 13,86 | 14,69 | 18,03 | 18,77 | 15,46 | 16,19 |
| Związki zasadowe | E | 1,74 | 4,09 | 1,23 | 3,23 | 0,48 | 1,36 | 0,52 | 0,86 | 0,56 | 0,59 | 0,68 | 0,71 | 1,02 | 1,07 |
| Części nierozpuszczalne w 15 % NaOH | F | 2,43 | 5,71 | 1,17 | 3,07 | 1,41 | 3,98 | 2,05 | 3,40 | 1,84 | 1,95 | 2,78 | 2,89 | 2,21 | 2,31 |
| Związki kwaśne | G | 6,35 | 14,92 | 6,34 | 16,63 | 6,68 | 18,85 | 4,43 | 7,36 | 3,28 | 3,47 | 5,68 | 5,91 | 3,00 | 3,14 |
| Asfalteny | H | 3,38 | 7,94 | 3,02 | 7,92 | 1,94 | 5,48 | 2,61 | 4,33 | 3,46 | 3,66 | 4,29 | 4,47 | 5,99 | 6,27 |
| Olej neutralny | I | 19,02 | 44,69 | 15,28 | 40,08 | 13,21 | 37,30 | 35,94 | 59,68 | 67,26 | 71,23 | 60,50 | 62,99 | 63,43 | 66,41 |
| Straty | - | 1,25 | 2,94 | 0,84 | 2,21 | 1,03 | 2,90 | 1,04 | 1,74 | 4,16 | 4,42 | 4,09 | 4,26 | 4,40 | 4,61 |

| | |
|--|----------|
| części rozpuszczalne w chloroformie | - 16,1 % |
| części rozpuszczalne w acetonie | - 6,0 % |
| części nierozpuszczalne w chloroformie i acetonie | - 77,9 % |

Części nierozpuszczalne w eterze etylowym miały konsystencję proszku o barwie ciemnej z prasmół i czarnej z ekstraktu.

Charakterystykę poszczególnych frakcji podano w tablicy 22.

Zawartość części rozpuszczalnych w eterze etylowym w prasmołach z węgla /t.32-J/ jest stosunkowo niska /średnio około 39 %/ i maleje ze wzrostem szybkości ogrzewania. Wynika to z faktu, że prasmoły z węgla J-32 zawierają oprócz substancji smolistej, znaczne ilości wody i olejów. Najwięcej wody zawiera prasmoła otrzymana przy szybkości ogrzewania węgla 5 deg/min /37,4 %/, natomiast najwięcej części wrzących do 373 K zawierają prasmoły przy szybkościach ogrzewania 170 i 600 deg/min /średnio ok. 34 %/. Wysoka zawartość części wrzących do 373 K może być wynikiem tworzenia się azeotropowych mieszanin wody i związków wyżej wrzących, które w warunkach prowadzonego procesu oddestylowują.

Ekstrakt oraz prasmoły z ekstraktu praktycznie nie zawierają części wrzących do 373 K, a ilości wody są niewielkie, stąd zawartość części rozpuszczalnych w eterze etylowym w prasmołach z ekstraktu jest wysoka i wynosi ok. 95 %.

Zawartość części nierozpuszczalnych w 20 % H_2SO_4 /licząc uzysk w stosunku do części rozpuszczalnych w eterze etylowym/ w prasmołach z węgla t.32 ze wzrostem szybkości ogrzewania rośnie silnie od 19,7 % /5 deg/min/ do 30,1 % /600 deg/min/. Wpływ szybkości ogrzewania na uzysk frakcji D z prasmół otrzymanych z ekstraktu jest znacznie słabszy. Najwyższą zawartość części nierozpuszczalnych w 20 % H_2SO_4 zawierała prasmoła z ekstraktu otrzymana przy

T a b l i c a 22

Charakterystyka frakcji wydzielonych z prasmół węgla gazowo-płomiennego /t.32-J/,
z prasmół ekstraktu oraz z ekstraktu /E-J/

| Nazwa frakcji | Symbol frakcji | Prasmoła z węgla gazowo-płomiennego typ 32.2 | | Ekstrakt | | Prasmoła z ekstraktu | |
|---|----------------|--|------------------|-----------------------|------------------|----------------------|------------------|
| | | Konsystencja /293 K/ | Barwa | Konsystencja /293, K/ | Barwa | Konsystencja /293 K/ | Barwa |
| Próba wyjściowa | A | prasmoły | brunatna | paku | czarna | prasmoły | brunatna |
| Części nierozpuszczalne w eterze etylowym | B | proszek | szary | proszek | czarny | proszek | ciemny |
| Części rozpuszczalne w eterze etylowym | C | gęsty olej | brunatny | gęsty olej | brunatny | gęsty olej | brunatny |
| Części nierozpuszczalne w 20 % H ₂ SO ₄ | D | grudki | czarne | grudki | czarne | grudki | czarne |
| Związki zasadowe | E | proszek | żółto-brązowy | proszek | żółto-brązowy | proszek | żółto-brązowy |
| Części nierozpuszczalne w 15 % NaOH | F | mazista | brązowa | mazista | czarna | mazista | ciemna |
| Związki kwaśne | G | grudki | ciemno-brązowe | grudki | ciemno-brązowe | grudki | ciemno-brązowe |
| Asfalteny | H | proszek i gęsta maź | czarna | proszek | brunatny | proszek i gęsta maź | czarna |
| Olej neutralny | I | gęsty olej | brunatny | gęsty olej | brunatny | gęsty olej | brunatny |
| Części nierozpuszczalne w n-heksanie | J | proszek | szary | proszek | szary | proszek | szary |
| Parafiny | K | parafina stała | lekko słomkowa | parafina stała | biała | parafina stała | biała |
| Aromaty | L | gęsta maź | czerwono-brązowa | gęsta maź | czerwono-brązowa | gęsty, lepki olej | czerwono-brązowy |
| Żywice | M | bardzo gęsta maź | brunatna | bardzo gęsta maź | czarna | bardzo gęsta maź | ciemna |

szybkości ogrzewania 170 deg/min /18,8 %/. Zawartość frakcji D z ekstraktu była wyższa i wynosiła 22,6 %. Części nierozpuszczalne w 20 % H_2SO_4 miały konsystencję grudek o barwie czarnej i stanowiły najprawdopodobniej produkt polimeryzacji substancji węglowej, rozpuszczonej w eterze etylowym, powstały na skutek katalitycznego oddziaływania kwasu siarkowego.

Zawartość związków zasadowych /frakcja E/ w prasmołach z węgla J-32 maleje ze wzrostem szybkości ogrzewania od 4,1 do 1,4 %, natomiast w prasmołach z ekstraktu nieznacznie rośnie do 1,1 %. Związki zasadowe mają konsystencję proszku o barwie żółto-brązowej

Części nierozpuszczalne w 15 % NaOH wydzieliły się z prasmół z węgla w ilości średnio 4,2 %, natomiast z prasmół z ekstraktu w ilości prawie dwa razy mniejszej /2,4 %/. Zawartość frakcji F z ekstraktu wynosiła 3,4 %. Części nierozpuszczalne w 15 % NaOH miały konsystencję mazistą o barwie czarnej z ekstraktu, brązowej z prasmoły z węgla i ciemnej z prasmoły otrzymanej z ekstraktu.

Duże różnice widać w ilości wydzielonych związków kwaśnych z prasmół z węgla i z prasmół z ekstraktu. Zawartość związków kwaśnych w prasmołach z węgla rośnie ze wzrostem szybkości ogrzewania od 14,9 % do 18,9 %, natomiast w prasmołach z ekstraktu zmienia się w mniejszym stopniu od 3,5 % do 5,9 %. Uzysk frakcji G z ekstraktu wynosi 7,4 %. Związki kwaśne mają charakter ciemno-brązowych grudek.

Zawartość asfaltenów w prasmołach ze wzrostem szybkości ogrzewania węgla maleje od 7,9 % do 5,5 %, natomiast w miarę wzrostu szybkości ogrzewania ekstraktu rośnie od 3,7 % do 6,3 %. Uzysk asfaltenów z ekstraktu wyniósł 4,3 %. Asfalteny z ekstraktu miały konsystencję brunatnego proszku, natomiast z prasmół wydzielały się w postaci mazistej i proszkowej o barwie czarnej.

Asfalteny wydzielone były przy użyciu benzyny aptecznej. Wcześniejsze próby z eterem naftowym wykazały, że uzysk frakcji asfaltenowej był 2-3 razy większy niż przy wydzieleniu benzyną apteczną a obok substancji o barwie ciemnej wydzielał się żółty osad, co mogło świadczyć, że eter naftowy wytrącał obok asfaltenów, część żywic. Uzysk oleju neutralnego odasfaltenowanego z prasmół otrzymanych z węgla maleje ze wzrostem szybkości ogrzewania od 44,7 % /5 deg/min/ do 37,3 % /600 deg/min/, natomiast uzysk oleju z prasmół otrzymanych z ekstraktu jest wyższy i maleje w zakresie 5-170 deg/min od 71,2 % do 63 %, a następnie rośnie do 66,4 %. Z ekstraktu otrzymano 59,7 % oleju neutralnego odasfaltenowanego. Frakcja oleju neutralnego ma konsystencję gęstego oleju o barwie brunatnej.

Olej neutralny rozdzielono chromatograficznie na żelu krzemionkowym stosując n-heksan, benzen i aceton. Podczas rozpuszczania oleju neutralnego w n-heksanie, wydzieliły się części nierozpuszczalne w tym rozpuszczalniku o konsystencji szarego proszku, w ilościach nie przekraczających 4 % /licząc w stosunku do oleju neutralnego/. Jedyne zawartość frakcji J w prasmole otrzymanej z węgla przy szybkości ogrzewania 170 deg/min wynosiła 7,2 %, a w ekstrakcie 4,7 %.

Zawartość parafin /licząc uzysk w stosunku do oleju neutralnego w prasmołach z węgla jest wysoka i maleje ze wzrostem szybkości ogrzewania węgla od 33,8 % do 21,0 %, natomiast w prasmołach z ekstraktu maleje od 10,8 % do 4,3 %. W ekstrakcie znajduje się 4,0 % parafin. Parafiny z ekstraktu i z prasmół otrzymanych z ekstraktu były stałe i białe, natomiast parafiny z prasmół węglowych miały lekko słomkowe zabarwienie, co mogło być spowodowane śladami frakcji aromatycznej.

Zawartość aromatów w prasmołach z węgla rośnie ze wzrostem szybkości ogrzewania od 34,9 % do 52,7 %, a w prasmołach z ekstraktu od 79,7 % do 86,1 %. Aromaty w ekstrakcie występują w ilości 86,0 %. Aromaty miały konsystencję gęstej mazi o barwie czerwono-brązowej.

Prasmoły węglowe zawierały dużą ilość żywic, których zawartość malała ze wzrostem szybkości ogrzewania od 27,0 % /5 deg/min/ do 18,0 % /600 deg/min/. Zawartość żywic w prasmołach z ekstraktu malała ze wzrostem szybkości ogrzewania od 4,6 % do 2,9 % /zawartość żywic w ekstrakcie wynosiła 3,9 %/. Żywice miały konsystencję bardzo gęstej mazi o barwie od brunatnej do czarnej.

Ekstrakt oraz prasmoły z ekstraktu miały wyraźny charakter aromatyczny - zawierały ponad 50 % aromatów w próbie wyjściowej /ekstrakt - 30,9 %/. Ekstrakt wyjściowy zawierał jednak około 45 % oleju antracenowego używanego do ekstrakcji węgla, stąd wysoka zawartość aromatów w badanych próbach.

Stosunek aromatów do parafin ze wzrostem szybkości ogrzewania zmieniał się następująco :

| | |
|------------------------|------------|
| prasmoła z ekstraktu : | 7,4 - 20,2 |
| prasmoła z węgla : | 1,0 - 2,5 |

Dla ekstraktu stosunek ten wynosił 21,4.

Rozdział prasmoł na drodze destylacji

Procesowi destylacji poddano prasmoły z węgla gazowo-płomien-ego z kopalni Jankowice /t.32.2-J/ i prasmoły z ekstraktu tego węgla otrzymane przy szybkościach ogrzewania 5,170 i 600 deg/min. Badane prasmoły odznaczały się małą stabilnością termiczną

T a b l i c a 23

Wyniki rozdzielania chromatograficznego olejów neutralnych prasmół z węgla gazowo-płomiennego /t.32-J/,
prasmółekstraktu /Ej/ oraz z ekstraktu

a - uzysk frakcji /% wag./ w stosunku do oleju neutralnego /J/

b - uzysk frakcji /% wag./ w stosunku do części rozpuszczalnych w eterze etylowym /C/

c - uzysk frakcji /% wag./ w stosunku do próby wyjściowej /A/

| Nazwa frakcji | Sym- bol frak- cji | Prasmoła z węgla gazowo-płomiennego /t.32-J/ | | | | | | | | | Ekstrakt /EJ/ | Prasmoła z ekstraktu /EJ/ | | | | | | | | | | |
|--------------------------------------|-----------------------------|--|-------|-------|-------------|-------|-------|-------------|-------|-------|------------------|---------------------------|-------|--------|-------------|-------|--------|-------------|-------|--------|-------|-------|
| | | 5 deg/min | | | 170 deg/min | | | 600 deg/min | | | | 5 deg/min | | | 170 deg/min | | | 600 deg/min | | | | |
| | | a | b | c | a | b | c | a | b | c | | a | b | c | a | b | c | a | b | c | | |
| Części nierozpuszczalne w n-heksanie | J | 3,11 | 1,39 | 0,59 | 7,15 | 2,86 | 1,09 | 3,93 | 1,46 | 0,52 | 4,68 | 2,79 | 1,68 | 2,15 | 1,53 | 1,44 | 1,70 | 1,07 | 1,03 | 3,26 | 2,16 | 2,07 |
| parafiny | K | 33,81 | 15,11 | 6,43 | 21,42 | 8,58 | 3,27 | 20,99 | 7,83 | 2,77 | 4,01 | 2,39 | 1,44 | 10,76 | 7,66 | 7,22 | 8,46 | 5,33 | 5,12 | 4,28 | 2,84 | 2,71 |
| aromaty | L | 34,94 | 15,61 | 6,64 | 49,50 | 19,84 | 7,56 | 52,70 | 19,66 | 6,96 | 86,00 | 51,32 | 30,91 | 79,70 | 56,77 | 53,60 | 82,74 | 52,12 | 50,06 | 86,14 | 57,20 | 54,64 |
| żywice | M | 27,02 | 12,08 | 5,14 | 20,94 | 8,39 | 3,20 | 17,96 | 6,70 | 2,37 | 3,86 | 2,30 | 1,39 | 4,55 | 3,24 | 3,06 | 3,80 | 2,39 | 2,30 | 2,93 | 1,94 | 1,86 |
| straty | - | 1,12 | 0,50 | 0,22 | 0,99 | 0,41 | 0,16 | 4,42 | 1,65 | 0,59 | 1,45 | 0,88 | 0,52 | 2,84 | 2,03 | 1,94 | 3,30 | 2,08 | 1,99 | 3,39 | 2,27 | 2,15 |
| Σ frakcji | - | 100,00 | 44,69 | 19,02 | 100,00 | 40,08 | 15,28 | 100,00 | 37,30 | 13,21 | 100,00 | 59,68 | 35,94 | 100,00 | 71,23 | 67,26 | 100,00 | 62,99 | 60,50 | 100,00 | 66,41 | 63,43 |

-142-

i podczas ogrzewania ulegały rozkładowi. Jednocześnie nie można było utrzymać jednakowych warunków destylacji.

Wyniki destylacji prasmół przedstawiono w tablicy 24, a w kolumnie "uwagi" podano warunki odbioru poszczególnych frakcji.

Analiza wyników destylacji prasmół prowadzi do następujących spostrzeżeń :

- destylacja prasmół z ekstraktu zachodziła do wyższych temperatur /wpływ obecności oleju antracenowego/, niż prasmół z węgla;
- nie udało się przeprowadzić destylacji w temperaturach powyżej 563 K, nawet przy zastosowaniu obniżonego ciśnienia, ponieważ już w niższych temperaturach następował termiczny rozkład prasmół, w wyniku czego tworzyła się w kolbie wydymająca masa, dalej nie destylująca;
- uzysk I frakcji podczas destylacji prasmół z węgla był wyższy, niż z prasmół otrzymanych z ekstraktu /duża zawartość wody i olejów w prasmolach z węgla/;
- szybkość ogrzewania podczas pirolizy ekstraktu wywierała większy wpływ na przebieg destylacji prasmół z ekstraktu /silny wzrost uzysku I-jej frakcji i silny spadek uzysku III-jej frakcji/, niż podczas pirolizy węgla;
- najwyższy udział pozostałości podestylacyjnej uzyskano dla prasmół otrzymanych podczas pirolizy węgla i ekstraktu z szybkością ogrzewania 170 deg/min;
- uzyskane z destylacji prasmół pozostałości przypominały swym wyglądem pak /przełom muszlowy, błyszczący/. Wyjątek stanowiła pozostałość po destylacji prasmół z węgla /t.32-J - 600 deg/min,

T a b l i c a 24

Wyniki destylacji prasmół otrzymanych z węgla gazowo-płomiennego z kopalni Jankowice /t.32-J/ i z ekstraktu /E-J/

| Rodzaj próby | Szybkość ogrzewania deg/min | I frakcja | II frakcja | III frakcja | Pozos- tałość | Straty | U w a g i |
|--|-----------------------------------|-----------|------------|-------------|------------------|--------|--|
| Prasmoła z węgla gazowo- płomiennego typ 32.2 z kop.Jankowice | 5 | 67,6 | 6,8 | 10,0 | 14,4 | 1,2 | I frakcja do 443 K II frakcja 443-483 K III frakcja do 483 K ; 6,67 kPa |
| | 170 | 54,6 | 17,8 | - | 23,7 | 3,9 | I frakcja do 443 K II frakcja do 513 K ; 6,67 kPa |
| | 600 | 76,1 | 13,8 | - | 7,2 | 2,9 | I frakcja do 413 K II frakcja do 443 K ; 4,00 kPa |
| Prasmoła z ekstraktu węgla gazowo-płomiennego typ 32.2 z kop.Jankowice | 5 | 14,5 | 20,6 | 46,7 | 10,5 | 7,7 | I frakcja do 513 K II frakcja do 513 K ; 13,33 kPa III frakcja do 543 K ; 1,33 kPa |
| | 170 | 32,3 | 23,4 | 22,4 | 19,8 | 2,1 | I frakcja do 513 K II frakcja 513-543 K III frakcja 543-563 K; 1,33 kPa |
| | 600 | 42,1 | 25,5 | 15,1 | 15,9 | 1,4 | I frakcja do 513 K II frakcja 513-523 K III frakcja do 523 K ; 1,33 kPa |

która mimo najniższej temperatury odbioru frakcji, przypominała bardziej półkoks niż pak /matowa, lekko spękana/. Świadczy to o najniższej odporności termicznej tej prasmoły.

Dla otrzymanych pozostałości po destylacji prasmół, przeprowadzono analizę techniczną i analizę grupową metodą Jurkiewicza. Wyniki analizy technicznej przedstawiono w tabelicy 25, natomiast wyniki analizy grupowej w tabelicy 26.

Porównując własności pozostałości podestylacyjnych należy uwzględnić fakt, że warunki destylacji poszczególnych prasmół nie były jednakowe /tablica 24/.

Zawartość części lotnych w pozostałościach po destylacji prasmół z węgla jest na ogół wyższa, niż w pozostałościach po destylacji prasmół z ekstraktu. Wyjątek stanowi pozostałość po destylacji prasmoły z węgla /600 deg/min/, której zawartość części lotnych /15,3 %/ odpowiada bardziej półkokcom, niż pakom.

Na podstawie analizy grupowej Jurkiewicza, można stwierdzić, że badane pozostałości podestylacyjne na ogół nie odpowiadają typowym pakom, ponieważ zawierają za wysoką zawartość składników rozpuszczalnych w acetonie / γ / i za niską zawartość składników rozpuszczalnych w benzenie / β / . Skład grupowy pozostałości po destylacji prasmoły otrzymanej podczas pirolizy węgla z szybkością ogrzewania 600 deg/min wskazuje, że prasmoła ta w czasie destylacji uległa rozkładowi z utworzeniem pozostałości o charakterze półkoku.

T a b l i c a 25

Wyniki oznaczeń analizy technicznej pozostałości
po destylacji prasmóŹ

| Rodzaj próby | Szybkość ogrzewania deg/min. | Wilgoć W ^a % | Popiół A ^a % | Części lotne V ^{daf} % |
|---|------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|--|
| Pozostałość po destylacji pra- smoŹy z węgla gazowo-płomiennego typ 32.2 z kop.Jankowice | 5 | 0,4 | 0,3 | 75,1 |
| | 170 | 0,1 | 0,1 | 71,6 |
| | 600 | 1,3 | 1,6 | 15,3 |
| Pozostałość pó destylacji prasmóŹy z ekstraktu | 5 | 0,0 | 0,7 | 54,0 |
| | 170 | 0,0 | 2,0 | 66,7 |
| | 600 | 0,0 | 2,0 | 43,9 |

T a b l i c a 26

Wyniki oznaczeń analizy grupowej metodą Jurkiewicza pozostałości po destylacji prasmoł
oraz ekstraktu i półkoksów z ekstraktu

| Rodzaj próby | Pozostałość pod destylacji prasmoły z węgla J-32 | | | Eks- trakt | Pozostałość po destylacji prasmoły z ekstraktu EJ | | | Półkoks z ekstraktu | | |
|---------------------|---|-------------|-------------|---------------|--|-------------|-------------|---------------------|-------------|-------------|
| | 5 deg/min | 170 deg/min | 600 deg/min | | 5 deg/min | 170 deg/min | 600 deg/min | 5 deg/min | 170 deg/min | 600 deg/min |
| Składnik α | 77,6 | 80,3 | 2,0 | 74,2 | 60,2 | 73,0 | 55,3 | 2,8 | 9,5 | 6,1 |
| Składnik β | 3,1 | 6,6 | 1,2 | 2,8 | 2,7 | 5,2 | 6,8 | 3,7 | 2,7 | 0,1 |
| Składnik α_1 | 9,6 | 7,9 | 14,0 | 21,9 | 23,4 | 19,2 | 34,7 | 2,6 | 13,5 | 15,8 |
| Składnik α_2 | 9,7 | 5,2 | 82,8 | 1,1 | 13,7 | 2,6 | 3,2 | 90,9 | 74,3 | 78,0 |

Spektrofotometryczne badania w podczerwieni

Badaniami spektrofotometrycznymi w podczerwieni objęto produkty rozdziału /olej neutralny, frakcja parafinowa i aromatyczna/ prasmół z węgla gazowo-płomiennego typ 32.2 z kopalni Jankowice, prasmół z ekstraktu tego węgla oraz produkty rozdziału ekstraktu. Ponadto przeprowadzono badania pozostałości po destylacji prasmół z węgla i z ekstraktu.

Widma absorpcyjne w podczerwieni badanych produktów przedstawiono na rysunkach 39-47, a ich interpretację podano w tablicach 27-30. Interpretacja widm została oparta na pracach [191-194]. Przy określaniu stopnia absorpcji stosowano skalę sześciostopniową: brak, bardzo słaba, słaba, średnia, silna, bardzo silna.

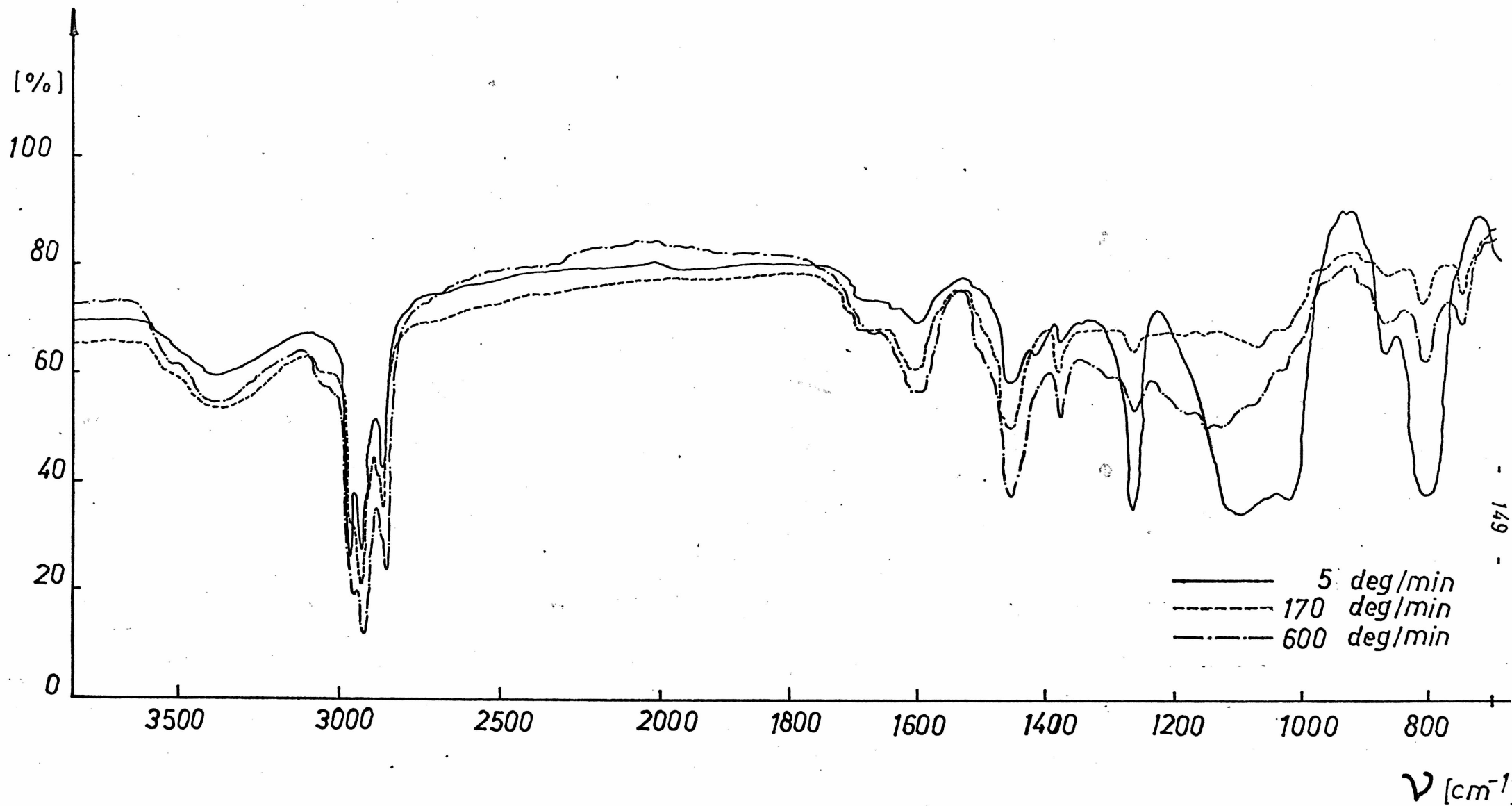
Analiza widm w podczerwieni badanych produktów wykazuje występowanie kilku grup pasm absorpcyjnych :

a/ grupa pasm odpowiadających drganiom struktur aromatycznych /pasma "aromatyczne"/

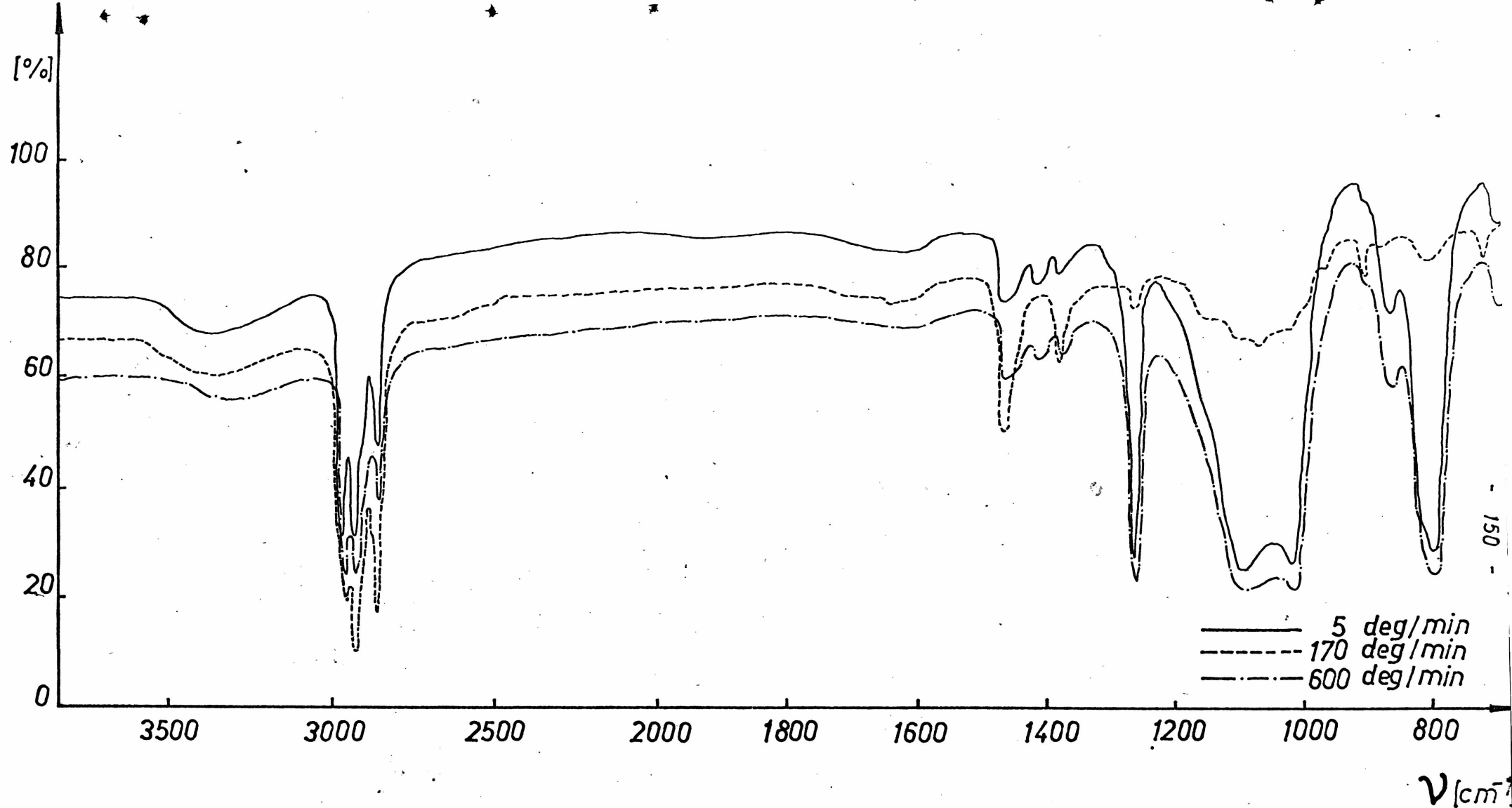
- pasmo 3040 cm^{-1} odpowiadające drganiom rozciągającym CH aromatów
- pasma : 1920, 1800, 1600, 1500-1480, 1225-950 cm^{-1} odpowiadające drganiom pierścienia aromatycznego
- pasma w zakresie 950-650 cm^{-1} odpowiadające drganiom CH poza płaszczyzną, związane z rodzajem podstawienia pierścienia

b/ grupa pasm odpowiadających drganiom struktur alifatycznych /pasma "alifatyczne"/

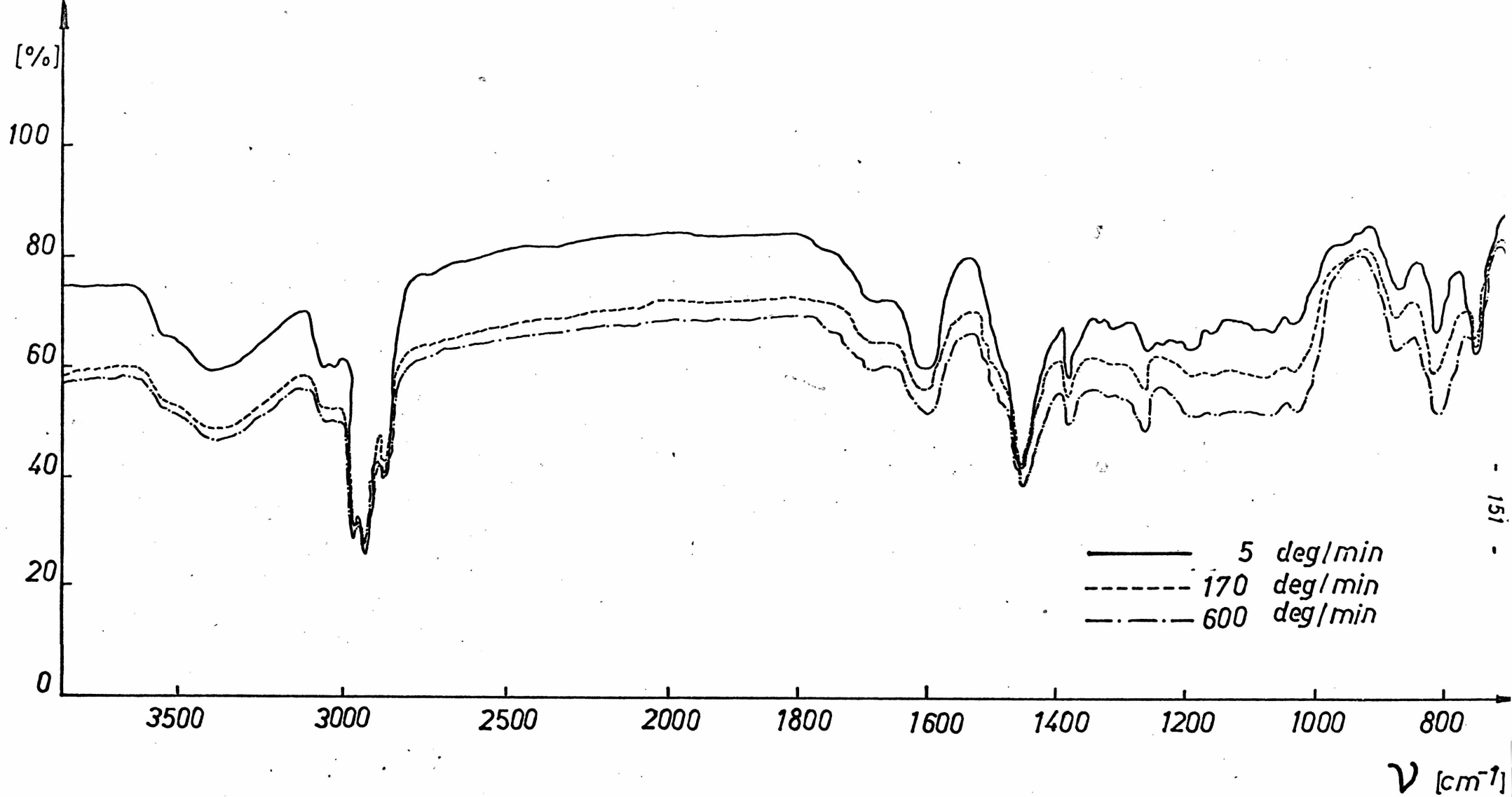
- pasmo 2960 cm^{-1} odpowiadające drganiom rozciągającym CH_3 alifatów



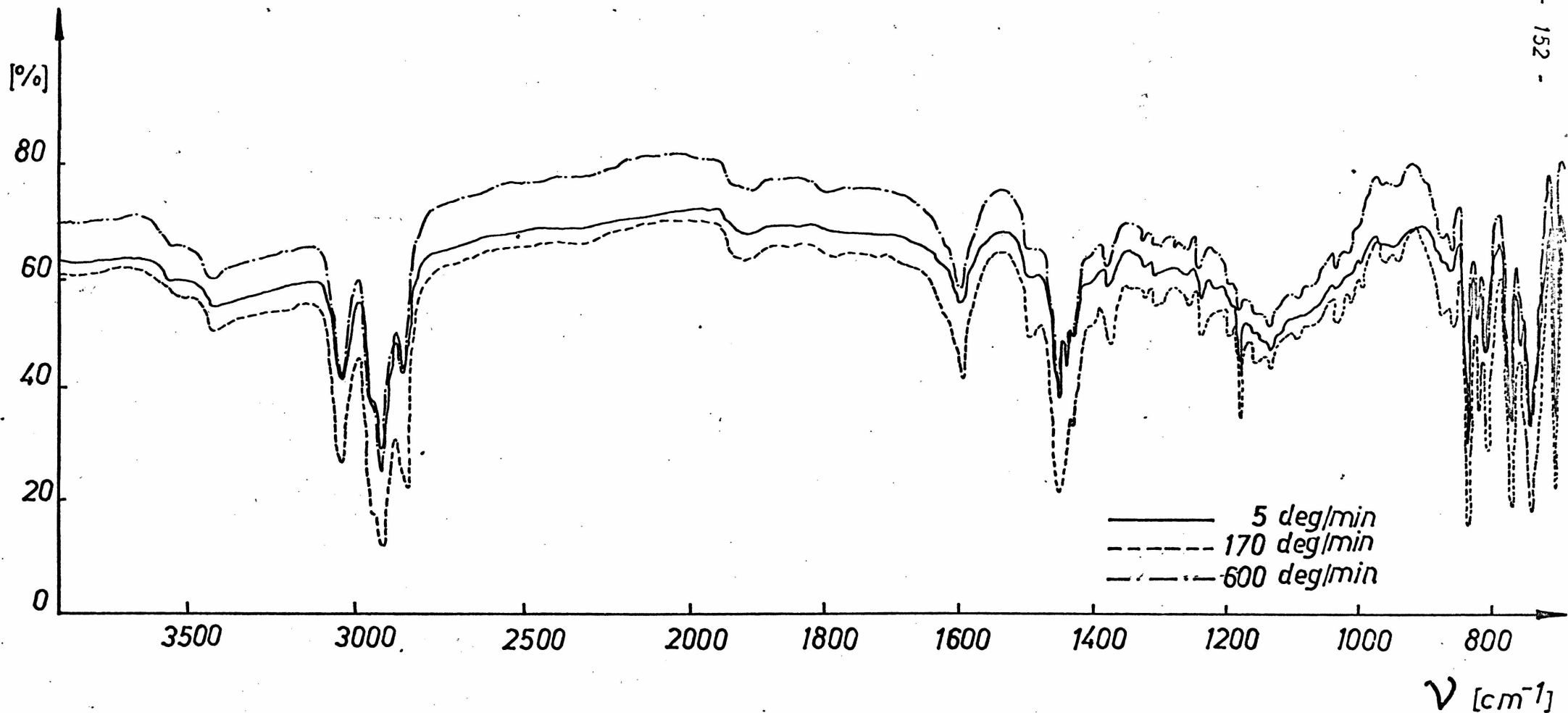
Rys. 39 Widma w podczerwieni olejów neutralnych z prasmót otrzymanych podczas pirolizy węgla gazowo-płomiennego (t. 32-J).



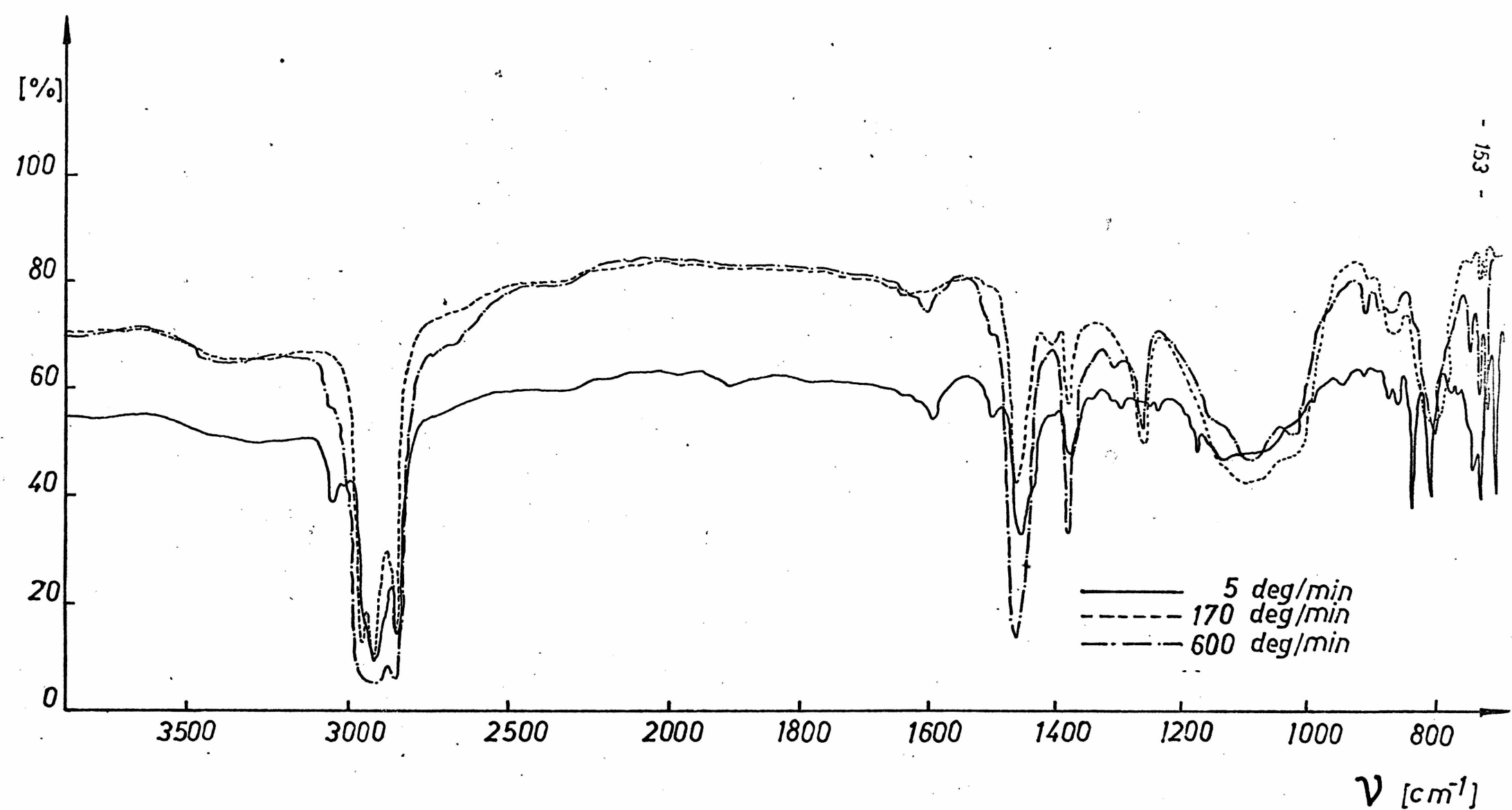
Rys. 40. Widma w podczerwieni frakcji parafinowych z prasmót otrzymanych podczas pirolizy węgla gazowo-*ptomiennego* (t. 32-J).



Rys. 41. Widma w podczerwieni frakcji aromatycznych z prasmót otrzymanych podczas pirolizy węgla gazowo-plotmiennego (t.32-J).

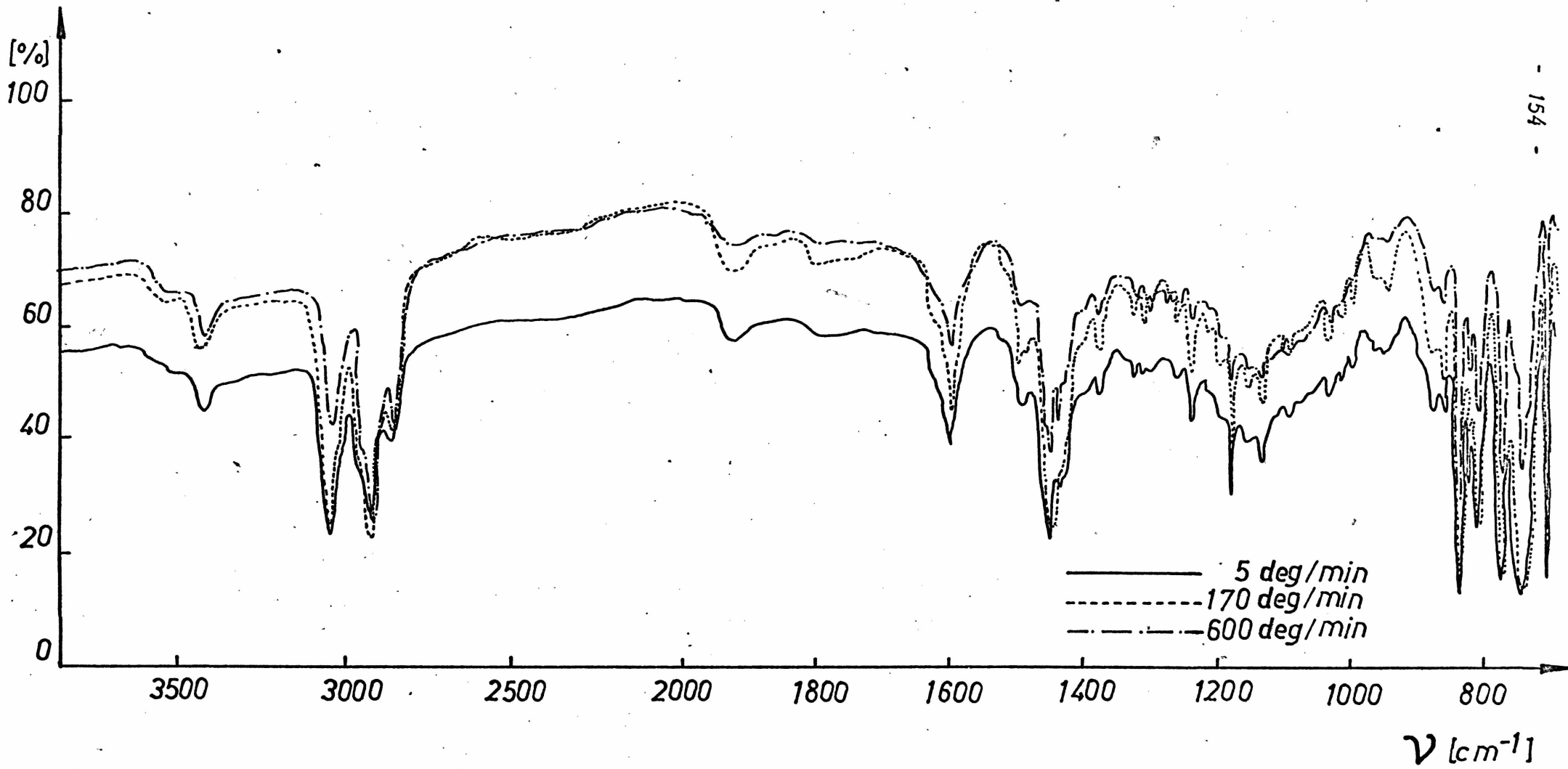


Rys. 42 Widma w podczerwieni olejów neutralnych z prasmót otrzymanych podczas pirolizy ekstraktu (E-J).

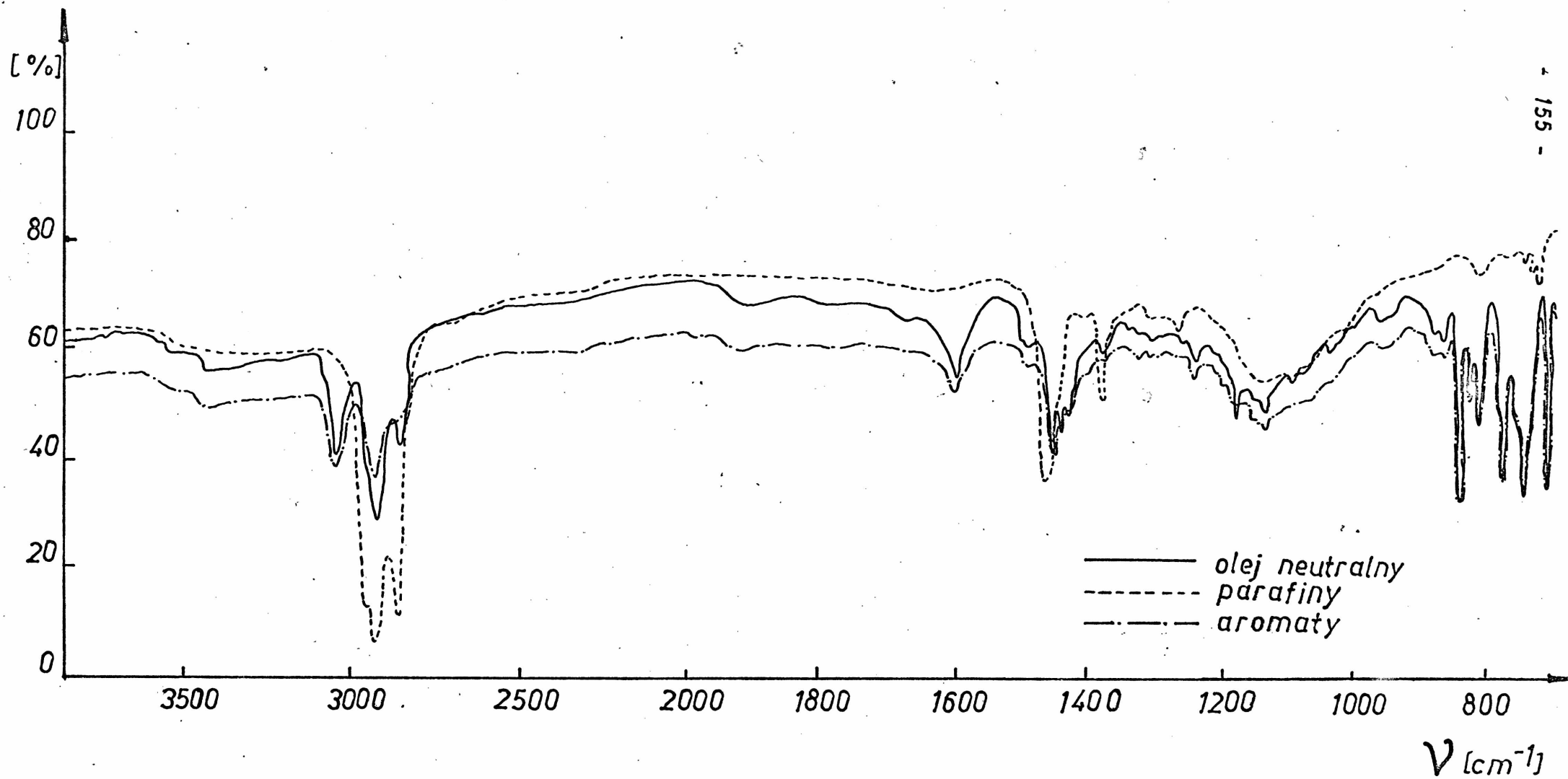


Rys. 43

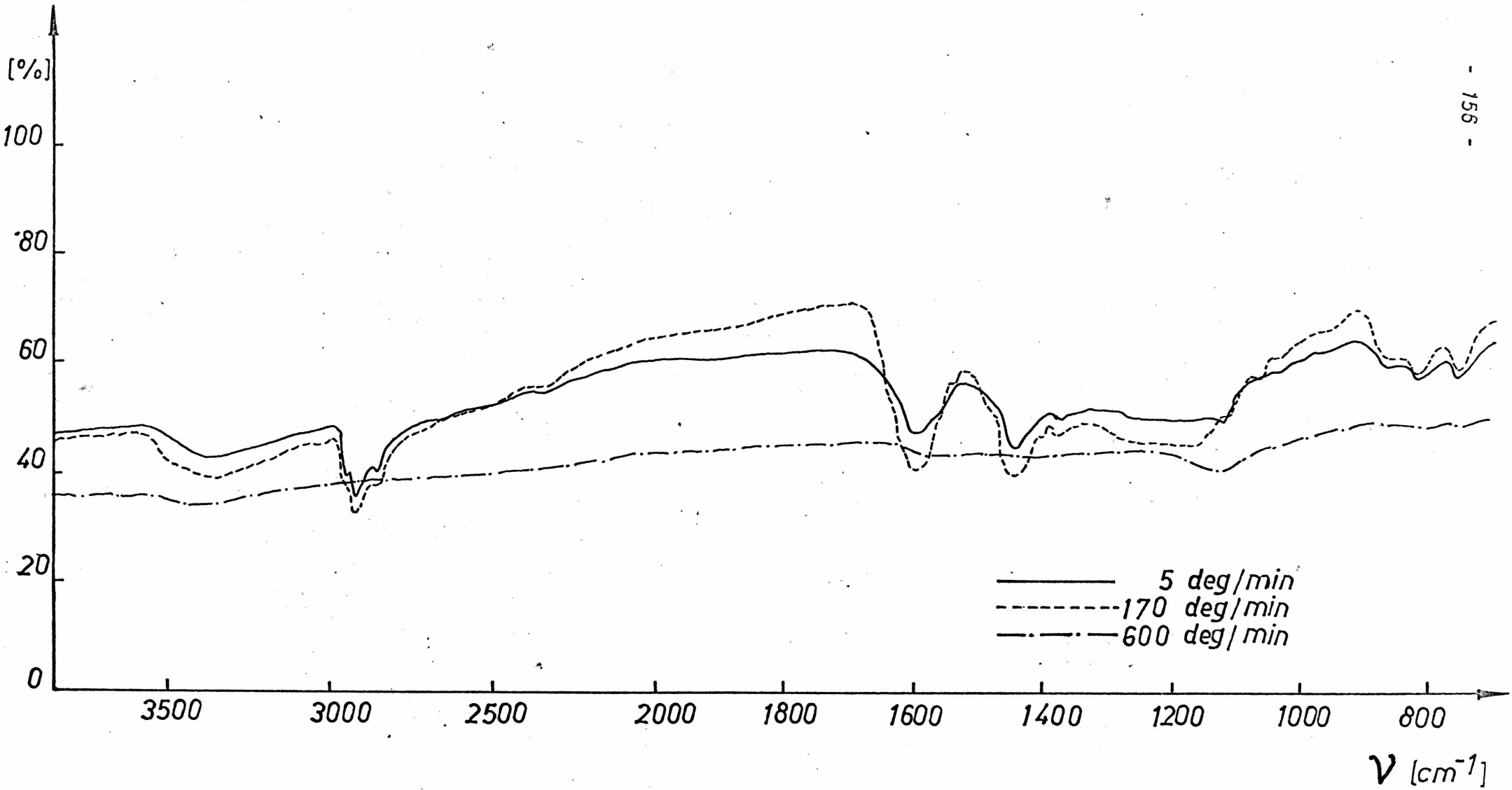
Widma w podczerwieni frakcji parafinowych z prasmót otrzymanych podczas pirolizy ekstraktu (E-J).



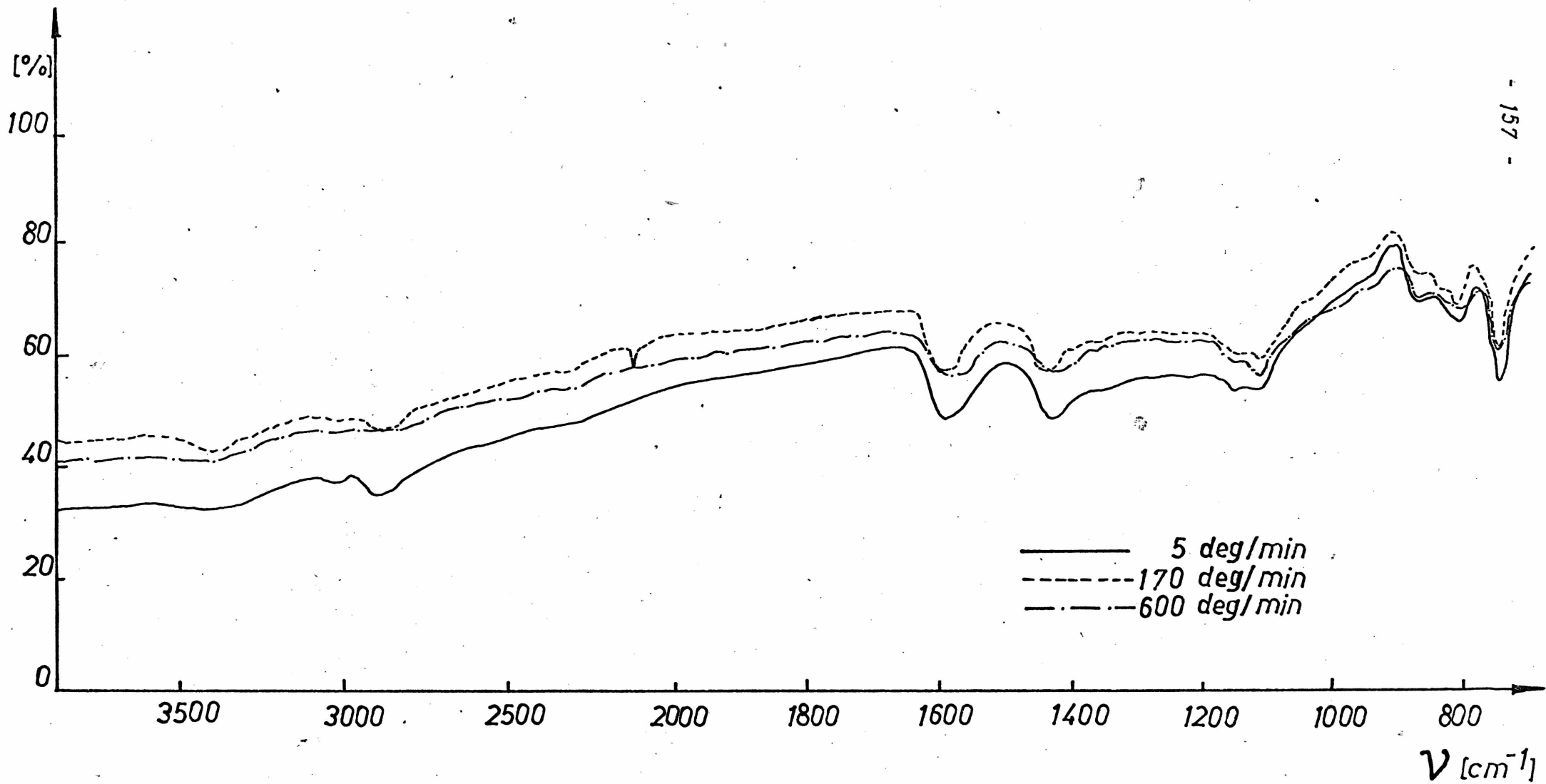
Rys. 44. Widma w podczerwieni frakcji aromatycznych z prasmót otrzymanych podczas pirolizy ekstraktu (E-J).



Rys. 45. Widma w podczerwieni produktów rozdziatu ekstraktu (E-J).



Rys. 46 Widma w podczerwieni pozostałości po destylacji prasmót z węgla gazowo - płomienno (t. 32-J).



Rys. 47 Widma w podczerwieni pozostałości po destylacji prasmót z ekstraktu (E-J).

T a b l i c a 27

Wyniki spektrofotometrycznych badań w podczerwieni produktów rozdzielu prasmół otrzymanych z węgla gazowo-płomiennego typ 32.2 z kopalni Jankowice na drodze pirolizy.

| Lp. | Zakres widma cm ⁻¹ | Określenie częstości grupowej | Olej neutralny | | | Parafiny | | | Aromaty | | |
|------------------------|----------------------------------|--|----------------|-----------------|-------------|-----------|-------------|-------------|-----------|-------------|-------------|
| | | | 5 deg/min | 170 deg/min | 600 deg/min | 5 deg/min | 170 deg/min | 600 deg/min | 5 deg/min | 170 deg/min | 600 deg/min |
| Intensywność absorpcji | | | | | | | | | | | |
| 1. | 3500-3300 | Drgania rozciągające O-H | średnia | średnia | średnia | słaba | słaba | słaba | średnia | średnia | średnia |
| 2. | 3040 | Drgania rozciągające C-H aromatów | b.słaba | słaba | silna | brak | brak | b.słaba | średnia | średnia | silna |
| 3. | 2960 | Drgania rozciągające asymetryczne CH ₃ alifatów | silna | silna | silna | b.silna | b.silna | silna | silna | średnia | b.silna |
| 4. | 2930 | 1. Drgania asymetryczne walencyjne CH ₃ alifatów 2. Drgania asymetryczne walencyjne pochodzące od grup -CH ₃ i -CH ₂ przyłączonych do pierścieni aromatycznych | silna | silna | silna | b.silna | b.silna | silna | b.silna | silna | b.silna |
| 5. | 2880-2850 | 1. Drgania symetryczne walencyjne pochodzące od grup -CH ₃ przyłączonych do pierścienia benzenowego 2. Drgania symetryczne walencyjne CH ₃ i CH ₂ 3. Drgania walencyjne -O-CH ₃ alifatów | silna | silna | silna | silna | b.silna | silna | silna | średnia | silna |
| 6. | 1600 | Drgania szkieletowe w płaszczyźnie wiązań C=C aromatów | średnia | średnia | średnia | brak | brak | brak | silna | średnia | silna |
| 7. | 1470-1420 | 1. Drgania nożycowe asymetryczne grup CH ₃ i symetryczne grup CH ₂ w alkanach 2. Drgania C=C struktur aromatycznych | średnia | średnia | silna | średnia | silna | silna | silna | średnia | b.silna |
| 8. | 1420 | Drgania płaskie deformacyjne CH w -C=C-H | słaba | brak | silna | średnia | brak | brak | brak | brak | słaba |
| 9. | 1385-1375 | 1. Drgania symetryczne deformacyjne CH ₃ alifatów 2. Drgania symetryczne deformacyjne CH ₃ pochodnych metylowych benzenu | słaba | słaba | słaba | słaba | średnia | silna | średnia | słaba | średnia |
| 10. | 1270 | Drgania szkieletowe grupy -C/CH ₃ /3 | silna | słaba | średnia | b.silna | słaba | b.silna | słaba | słaba | słaba |
| 11. | 1225-950 | Drgania pierścienia aromatycznego | brak | słaba i b.słaba | b.słaba | brak | brak | brak | słaba | słaba | słaba |

T a b l i c a 27 /c.d./

Wyniki spektrofotometrycznych badań w podczerwieni produktów rozdziału prasmół otrzymanych z węgla gazowo-płomiennego typ 32.2 z Kopalni Jankowice na drodze pirolizy.

| Lp. | Zakres widma cm ⁻¹ | Określenie częstości grupowej | Olej neutralny | | | Parafiny | | | Aromaty | | |
|------------------------|----------------------------------|--|----------------|----------------|----------------|--------------|----------------|----------------|--------------|----------------|--------------------|
| | | | 5 deg/min | 170 deg/min | 600 deg/min | 5 deg/min | 170 deg/min | 600 deg/min | 5 deg/min | 170 deg/min | 600 deg/min |
| Intensywność absorpcji | | | | | | | | | | | |
| 12. | 1140-1070 | Drgania asymetryczne walencyjne -C-O-C- | silna | brak | średnia | b.silna | brak | b.silna | brak | brak | brak |
| 13. | 1025 | 1. Drgania deformacyjne pierścienia alkilocyklopropanów 2. Drgania symetryczne walencyjne -C-O-C- | silna | brak | silna | b.silna | brak | b.silna | brak | brak | brak |
| 14. | 950-650 | Drgania C-H poza płaszczyzną związane z rodzajem podstawienia pierścienia | brak | słaba | średnia | brak | brak | brak | średnia | średnia | średnia i silna |
| 15. | 910-870 | 1. Drgania niepłaskie deformacyjne C-H w -C=C-H 2. Drgania pierścienia alkilocyklo- bucanów | średnia | brak | słaba | średnia | słaba | średnia | słaba | brak | brak |
| 16. | 800 | Drgania deformacyjne CH w -C=C-H | silna | brak | silna | b.silna | słaba | b.silna | brak | brak | brak |
| 17. | 720 | Drgania wahadłowe - /CH ₂ / _n , n > 4 | słaba | b.słaba | słaba | słaba | słaba | średnia | brak | brak | brak |

T a b l i c a 26

Wyniki spektrofotometrycznych badań w podczerwieni produktów rozdzielanych prądem otrzymywanych w procesie pirolizy ekstraktu węgla gazowo-płomiennego typ 32.2 z kopalni Jankowice.

| Lp. | Zakres widnia cm^{-1} | Określenie częstości grupowej | Olej neutralny | | | Parafiny | | | Aromaty | | |
|------------------------|--------------------------------|---|----------------|-----------------|-------------|-----------|-------------|-------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | | | 5 deg/min | 170 deg/min | 600 deg/min | 5 deg/min | 170 deg/min | 600 deg/min | 5 deg/min | 170 deg/min | 600 deg/min |
| Intensywność absorpcji | | | | | | | | | | | |
| 1. | 3500-3300 | Drgania rozciągające OH | słaba | słaba | słaba | b.słaba | b.słaba | b.słaba | słaba | słaba | słaba |
| 2. | 3040 | Drgania rozciągające C-H aromatów | średnia | silna | średnia | b.słaba | brak | brak | silna | b.silna | średnia |
| 3. | 2960 | Drgania rozciągające asymetryczne CH_3 alifatów | silna | silna | silna | b.silna | b.silna | b.silna | słaba | brak | brak |
| 4. | 2930 | 1. Drgania asymetryczne walencyjne CH_3 alifatów 2. Drgania asymetryczne walencyjne CH_3 i CH_2 przyłączonych do pierścieni aromatycznych | silna | b.silna | silna | b.silna | b.silna | b.silna | średnia | b.silna | średnia |
| 5. | 2880-2850 | 1. Drgania symetryczne walencyjne CH_3 przyłączonych do pierścienia benzenowego 2. Drgania symetryczne walencyjne CH_3 i CH_2 3. Drgania walencyjne $-\text{O}-\text{CH}_3$ alifatów | średnia | silna | średnia | b.silna | b.silna | b.silna | średnia | średnia | słaba |
| 6. | 1920-1800 | Drgania pierścienia aromatycznego | b.słaba | słaba | b.słaba | b.słaba | brak | brak | średnia | średnia | słaba |
| 7. | 1600 | Drgania szkieletowe w płaszczyźnie wiązań C=C aromatów | średnia | średnia | średnia | b.słaba | brak | brak | silna | silna | średnia |
| 8. | 1500-1480 | Drgania pierścienia aromatycznego | średnia | średnia | średnia | słaba | brak | brak | średnia | średnia | słaba |
| 9. | 1470-1420 | 1. Drgania nożycowe asymetryczne grup CH_3 i symetryczne grup CH_2 w alkanach 2. Drgania C=C struktur aromatycznych | średnia | silna | silna | silna | silna | silna | silna | b.silna | średnia |
| 10. | 1385-1375 | 1. Drgania symetryczne deformacyjne CH_3 alifatów 2. Drgania symetryczne deformacyjne CH_3 pochodnych metylowych benzenu | słaba | słaba | słaba | średnia | średnia | średnia | słaba | słaba | b.słaba |
| 11. | 1260 | Drgania szkieletowe grupy $-\text{C}/\text{CH}_3/3$ | słaba | słaba | b.słaba | b.słaba | średnia | średnia | średnia | słaba | słaba |
| 12. | 1225-950 | Drgania pierścienia aromatycznego | słaba | słaba i średnia | słaba | b.słaba | brak | brak | średnia i słaba | średnia i słaba | słaba i średnia |

T a b l i c a 28 /c.d./

Wyniki spektrofotometrycznych badań w podczerwieni produktów rozdziału prasmól otrzymanych w procesie pirolizy ekstraktu węgla gazowo-płomiennego typ 32.2 z kopalni Jankowice.

| Lp. | Zakres widma cm ⁻¹ | Określenie częstości grupowej | Olej neutralny | | | Parafiny | | | Aromaty | | |
|------------------------|----------------------------------|--|--------------------|--------------------------------|-------------|-----------|-------------|-------------|--------------------|--------------------------------|-------------|
| | | | 5 deg/min | 170 deg/min | 600 deg/min | 5 deg/min | 170 deg/min | 600 deg/min | 5 deg/min | 170 deg/min | 600 deg/min |
| Intensywność absorpcji | | | | | | | | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
| 13. | 1025 | Drgania symetryczne walencyjne -C-O-C- | brak | brak | brak | brak | średnia | słaba | brak | brak | brak |
| 14. | 950-650 | Drgania C-H poza płaszczyznę związane z rodzajem podstawienia pierścienia | średnia i silna | średnia, silna i b.silna | silna | słaba | brak | brak | silna i b.silna | średnia, silna i b.silna | b.silna |
| 15. | 910-870 | Drgania niepłaskie deformacyjne C-H W-C=C-H | brak | średnia | brak | brak | słaba | słaba | brak | średnia | brak |
| 16. | 720 | Drgania wahadłowe $-\text{CH}_2/n$, $n > 4$ | brak | brak | brak | brak | słaba | średnia | brak | brak | brak |

T a b l i c a 29

Wyniki spektrofotometrycznych badań w podczerwieni produktów rozdzielu ekstraktu z węgla gazowo-płomiennego typ 32.2 z kopalni Jankowice

| Lp. | Zakres widma cm^{-1} | Rodzaj próby | Określenie częstotliwości grupowej | | |
|-----|-------------------------------|--|------------------------------------|-----------|-----------------|
| | | | Olej neutralny | Para-finy | Aromaty |
| | | | Intensywność absorbcji | | |
| | | | 4 | 5 | 6 |
| 1. | 3500-3300 | Drgania rozciągające OH | słaba | brak | słaba |
| 2. | 3040 | Drgania rozciągające C-H aromatów | średnia | brak | średnia |
| 3. | 2960 | Drgania rozciągające asymetryczne CH_3 alifatów | silna | b.silna | brak |
| 4. | 2930 | 1. Drgania asymetryczne walencyjne CH_3 alifatów 2. Drgania asymetryczne walencyjne grup CH_3 i CH_2 przyłączonych do pierścieni aromatycznych | silna | b.silna | średnia |
| 5. | 2880-2850 | 1. Drgania symetryczne walencyjne grup CH_3 przyłączonych do pierścienia benzenowego 2. Drgania symetryczne walencyjne CH_3 i CH_2 | średnia | b.silna | słaba |
| 6. | 1920-1800 | Drgania pierścienia aromatycznego | słaba | brak | b.słaba |
| 7. | 1600 | Drgania szkieletowe w płaszczyźnie wiązań C=C aromatów | średnia | brak | średnia |
| 8. | 1500-1480 | Drgania pierścienia aromatycznego | średnia | brak | słaba |
| 9. | 1470-1420 | 1. Drgania nożycowe asymetryczne grup CH_3 i symetryczne grup CH_2 w alkanach 2. Drgania C=C struktur aromatycznych | silna | silna | średnia |
| 10. | 1385-1375 | 1. Drgania symetryczne deformacyjne CH_3 alifatów 2. Drgania symetryczne deformacyjne CH_3 pochodnych metylowych benzenu | słaba | średnia | b.słaba |
| 11. | 1270 | Drgania szkieletowe grupy $-\text{C}/\text{CH}_3/3$ | b.słaba | słaba | brak |
| 12. | 1225-950 | Drgania pierścienia aromatycznego | słaba | brak | słaba |
| 13. | 950-650 | Drgania C-H poza płaszczyznę związane z rodzajem podstawienia pierścienia | silna i średnia | brak | silna i średnia |
| 14. | 910-870 | Drgania niepłaskie deformacyjne C-H w $-\text{C}=\text{C}-\text{H}$ | średnia | brak | słaba |
| 15. | 720 | Drgania wahadłowe $-\text{CH}_2/n$, $n > 4$ | b.słaba | słaba | brak |

T a b l i c a 30

Wyniki spektrofotometrycznych badań w podczerwieni pozostałości po destylacji prasmoły z węgla gazowo-płomiennego typ 32.2 z kopalni Jankowice i z ekstraktu tego węgla.

| Lp. | Zakres widma cm^{-1} | Rodzaj próby Szybkość ogrzewania deg/min | Pozostałość z prasmoły węgla J-32 | | | Pozostałość z prasmoły ekstraktu | | |
|-----|-------------------------------|---|-----------------------------------|---------|---------|----------------------------------|---------|---------|
| | | | 5 | 170 | 600 | 5 | 170 | 600 |
| | | Określenia częstości grzpowej | Intensywność absorpcji | | | | | |
| 1. | 3500-3300 | Drgania rozciągające OH | średnia | średnia | słaba | b.słaba | b.słaba | b.słaba |
| 2. | 3040 | Drgania rozciągające CH aromatów | brak | brak | brak | słaba | słaba | b.słaba |
| 3. | 2960 | Drgania rozciągające asymetryczne CH_3 alifatów | średnia | średnia | brak | brak | brak | brak |
| 4. | 2930 | 1. Drgania asymetryczne walencyjne CH_3 alifatów 2. Drgania asymetryczne walencyjne CH_3 i CH_2 przyłączonych do pierścieni aromatycznych | średnia | średnia | brak | słaba | b.słaba | brak |
| 5. | 2880-2850 | 1. Drgania symetryczne walencyjne CH_3 przyłączonych do pierścienia benzenowego 2. Drgania symetryczne walencyjne CH_3 i CH_2 | średnia | średnia | brak | słaba | b.słaba | brak |
| 6. | 1600 | Drgania szkieletowe w płaszczyźnie wiązań C=C aromatów | średnia | silna | b.słaba | średnia | średnia | średnia |
| 7. | 1470-1420 | 1. Drgania nożycowe asymetryczne grup CH_3 i symetryczne grup CH_2 w alkanach 2. Drgania C=C struktur aromatycznych | średnia | silna | brak | średnia | średnia | średnia |
| 8. | 1225-950 | Drgania pierścienia aromatycznego | b.słaba | b.słaba | brak | b.słaba | b.słaba | b.słaba |
| 9. | 1120 | Drgania asymetryczne walencyjne -C-O-C- | b.słaba | brak | brak | b.słaba | słaba | słaba |
| 10. | 820 | Drgania deformacyjne grup CH pochodzące od 1-4 dwupodstawionych pochodnych benzenu | słaba | słaba | brak | średnia | średnia | słaba |
| 11. | 750 | Niepłaskie drgania deformacyjne CH monopodstawnych benzenu | słaba | średnia | brak | silna | średnia | średnia |

-161-

- pasmo 720 cm^{-1} odpowiadające drganiom wahadłowym łańcucha $-\text{CH}_2/\text{n}-$, przy $n > 4$

c/ grupa pasm odpowiadających drganiom struktur aromatycznych i alifatycznych /pasma "wspólne"/

- pasmo 2930 cm^{-1} odpowiadające
 - 1/ drganiom asymetrycznym walencyjnym grup CH_3 i CH_2 przyłączonych do pierścieni aromatycznych,
 - 2/ drganiom asymetrycznym walencyjnym CH_3 alifatów
- pasmo $2880\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$ odpowiadające :
 - 1/ drganiom symetrycznym walencyjnym CH_3 przyłączonych do pierścienia benzenowego,
 - 2/ drganiom symetrycznym walencyjnym CH_3 i CH_2 alifatów
- pasmo $1470\text{--}1420\text{ cm}^{-1}$ odpowiadające :
 - 1/ drganiom $\text{C}=\text{C}$ struktur aromatycznych,
 - 2/ drganiom nożycowym asymetrycznym grup CH_3 i symetrycznym grup CH_2 alifatów
- pasmo $1385\text{--}1375\text{ cm}^{-1}$ odpowiadające drganiom :
 - 1/ symetrycznym deformacyjnym CH_3 pochodnych metylowych benzenu,
 - 2/ symetrycznym deformacyjnym CH_3 alifatów

d/ grupa pasm odpowiadających drganiom połączeń tlenowych

- pasmo $3500\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$ odpowiadające drganiom rozciągającym OH
- pasmo $2880\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$ odpowiadające drganiom walencyjnym O-CH_3 alifatów
- pasmo 1025 cm^{-1} odpowiadające drganiom symetrycznym walencyjnym - C-O-C-

e/ grupa pasm odpowiadających drganiom struktur alkilocyklicznych

- pasmo 1025 cm^{-1} odpowiadające drganiom deformacyjnym pierścienia alkilocyklopropanów

- pasmo $910\text{--}870\text{ cm}^{-1}$ odpowiadające drganiom deformacyjnym pierścienia alkilocyklobutanów.

Pasma absorpcyjne odpowiadające drganiom struktur aromatycznych występują w widmach olejów neutralnych i frakcji aromatycznych natomiast w widmach frakcji parafinowych nie występują. Stwierdzono bardzo słabą intensywność tych pasm w widmie frakcji parafinowej prasmóły otrzymanej z ekstraktu przy szybkości ogrzewania 5 deg/min należy jednak przypuszczać, że spowodowane to było zanieczyszczeniem frakcji parafinowej przez aromaty. Ogólnie intensywność grupy pasm "aromatycznych" nie była duża, przeważnie średnia i słaba. Intensywność absorpcji zarówno dla oleju neutralnego, jak i frakcji aromatycznej rośnie według kolejności :

prasmóła z węgla \rightarrow ekstrakt \rightarrow prasmóła z ekstraktu. Największą intensywność pasm "aromatycznych" wykazuje frakcja aromatyczna prasmół z ekstraktu, a najmniejszą olej neutralny prasmół z węgla. W miarę wzrostu szybkości ogrzewania $5\rightarrow 170\rightarrow 600\text{ deg/min}$ intensywność pasm "aromatycznych" dla prasmół z węgla rośnie, a dla prasmół z ekstraktu na ogół jest największa przy 170 deg/min .

Pasmo 2960 cm^{-1} odpowiadające drganiom rozciągającym CH_3 alifatów jest bardzo silne w widmach wszystkich frakcji parafinowych, silne w widmach olejów neutralnych i frakcji aromatycznych prasmół z węgla, natomiast w widmach frakcji aromatycznych ekstraktu i prasmół z ekstraktu nie występuje.

Pasma "wspólne", dla struktur aromatycznych i alifatycznych wykazują na ogół intensywność silną i bardzo silną dla frakcji parafinowych, średnią i silną dla olejów neutralnych oraz słabą i średnią /silną/ dla frakcji aromatycznych.

We wszystkich frakcjach, za wyjątkiem frakcji parafinowej z ekstraktu stwierdzono obecność grup OH /pasmo 3500-3300 cm^{-1} o słabej intensywności/, natomiast grupy eterowe -C-O-C- /pasmo 1025 cm^{-1} / występują tylko w oleju neutralnym i frakcji parafinowej prasmół z węgla. Frakcji parafinowej i frakcji oleju neutralnego prasmół z węgla można również przypisać obecność pierścieni alkilocyklopropanów i alkilocyklobutanów /1025 cm^{-1} i 910-870 cm^{-1} / oraz łańcuchów CH_2/n o długości n większej od 4.

Analiza widm w podczerwieni badanych produktów rozdziału prasmół i ekstraktu, prowadzi do następujących spostrzeżeń :

- widma olejów neutralnych wykazują silną intensywność pasm "alifatycznych" i średnią intensywność pasm "aromatycznych" oraz obecność łańcuchów i pierścieni naftenowych /dla prasmół z węgla/, co wskazuje na alifatyczno-/naftenowo/-aromatyczny charakter tej grupy związków
- widma frakcji parafinowych wykazują bardzo silną intensywność pasm "alifatycznych" i brak pasm "aromatycznych", co wskazuje na alifatyczny charakter tej grupy związków,
- widma frakcji aromatycznych wykazują średnią intensywność pasm "aromatycznych" i brak /za wyjątkiem prasmóły z węgla/ pasm "alifatycznych", co świadczy o aromatycznym charakterze tej grupy związków. Frakcja aromatyczna prasmóły z węgla wykazuje obecność pasm "alifatycznych", co wskazuje na występowanie w niej związków aromatycznych z podstawnikami alifatycznymi

i świadczy o jej aromatyczno-alifatycznym charakterze,
- prasmoły z węgla wykazują wyraźny charakter alifatyczno-
/naftenowo/-aromatyczny. Ekstrakt i prasmoły z ekstraktu wy-
kazują charakter aromatyczno-alifatyczny.

Analiza widm w podczerwieni pozostałości po destylacji prasmół z węgla i z ekstraktu prowadzi do następujących spostrzeżeń :

- widma pozostałości po destylacji prasmół z węgla i ekstraktu zawierają znacznie mniej pasm absorpcyjnych, niż widma produktów rozdziału prasmół i ekstraktu,
- widma pozostałości po destylacji prasmół wykazują na ogół słabą i średnią intensywność pasm absorpcyjnych,
- intensywność pasm "aromatycznych" pozostałości po destylacji prasmół z ekstraktu jest nieco większa, niż dla pozostałości po destylacji prasmół z węgla, natomiast pozostałości po destylacji prasmół z węgla wykazują większą intensywność pasm "alifatycznych",
- w miarę wzrostu szybkości ogrzewania węgla i ekstraktu, intensywność pasm w widmach pozostałości po destylacji prasmół z węgla maleje. Spośród badanych pozostałości wyróżnia się pozostałość po destylacji prasmoły z węgla "600 deg/min", której widmo wykazuje praktycznie tylko dwa słabe pasma w zakresie $3500-3300\text{ cm}^{-1}$ /drgania rozciągające OH/ i przy 1600 cm^{-1} /drgania szkieletowe w płaszczyźnie wiązań C=C aromatów/. Pasma w zakresie $3500-3300\text{ cm}^{-1}$ najprawdopodobniej związane jest z niezbyt dokładnym wysuszeniem próbki.

Wyniki badań w podczerwieni pozostałości po destylacji prasmół wskazują na to, że prasmoły w procesie destylacji ulegały dużym przemianom termicznym z utworzeniem produktów o wyższym stopniu

kondensacji /szczególnie prasmoła z węgla otrzymana przy szybkości ogrzewania 600 deg/min./

5.3.3. Analiza składu gazów pirolitycznych

W gazach otrzymanych z procesu pirolizy węgla i ekstraktu oznaczono następujące składniki : H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 , CO , C_2H_6 , CO_2 i C_2H_4 . Ponieważ proces pirolizy prowadzono stosując małe próbki węgla /ekstraktu/, a produkty do badań odbierano po serii procesów, do aparatury dostawało się powietrze, które stanowiło składnik gazów pirolitycznych. Próbowano prowadzić proces w strumieniu argonu, lecz przy wyższych szybkościach ogrzewania część lotnych produktów pirolizy zamiast do odbieralników, dostawała się do układu doprowadzającego argon. Stosowanie kranu odcinającego między retortą, a odbieralnikiem nie zdało egzaminu, ponieważ kran ulegał szybko zatkaniu przez prasmołę. W celu sprawdzenia, czy w trakcie pirolizy wydziela się O_2 i N_2 , prowadzono wstępną desorpcję gazów z powierzchni węgla w strumieniu argonu, w temperaturze 453 K, a następnie prowadzono pirolizę. W gazach po pirolizie nie stwierdzono obecności O_2 i N_2 w ilościach przekraczających 0,2 %. Przyjęto więc założenie, że cała ilość O_2 i N_2 to składniki powietrza, które dostało się do układu.

Wyniki oznaczeń składu gazu w przeliczeniu na gaz bezpowietrzny podano w tablicy 34 i na rys. 48-56.

Gazy z pirolizy węgla i ekstraktu zawierają najwięcej metanu. W miarę postępującego procesu uwęglenia średni udział /licząc w całym zakresie szybkości ogrzewania/ poszczególnych składników w gazach zmienia się następująco :

T a b l i c a 34

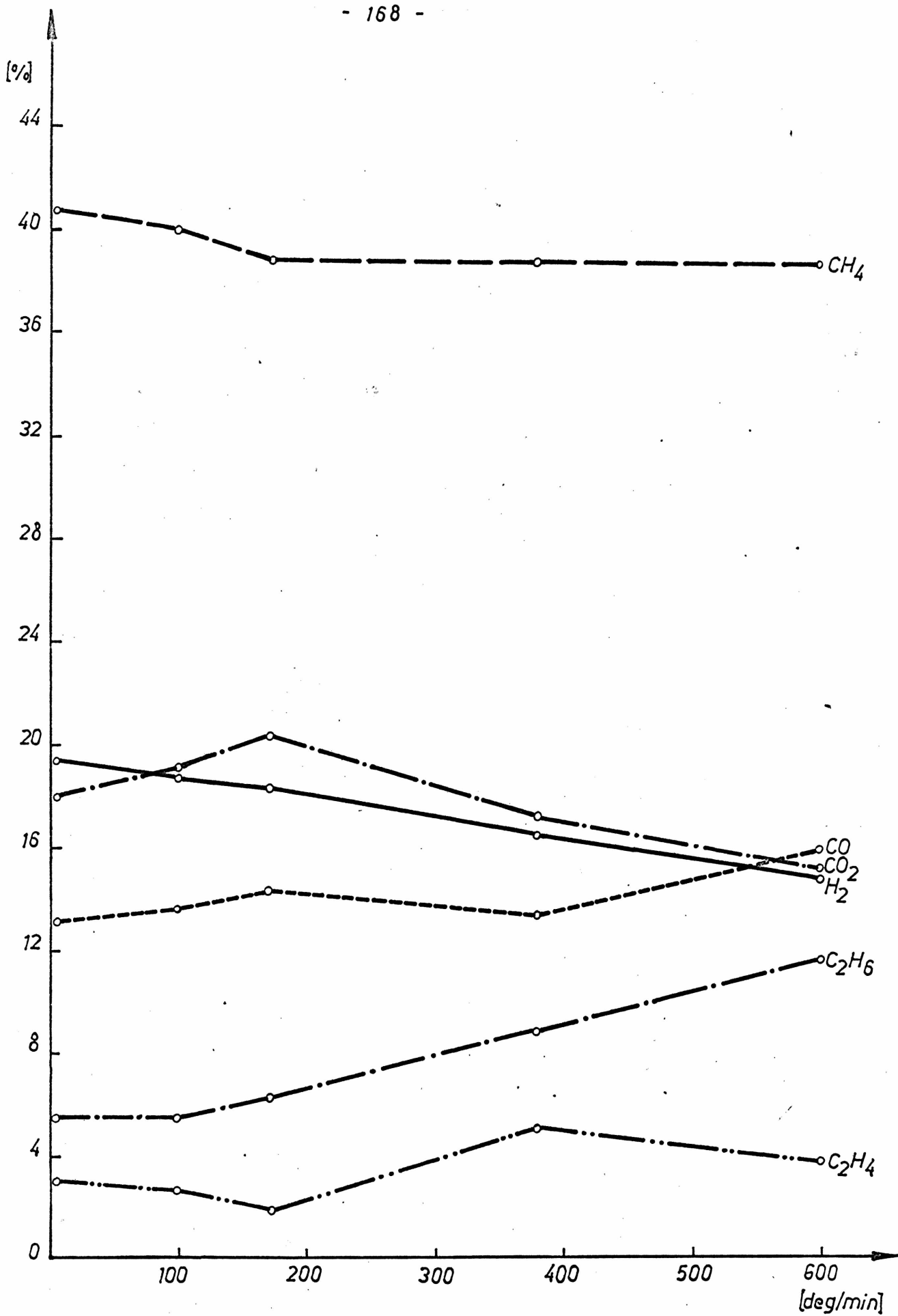
Skład oraz obliczone na jego podstawie ciepło spalania gazów
z pirolizy węgla i ekstraktu

| Rodzaj próby | Szybkość ogrzewania deg/min | Skład gazu % obj. | | | | | | Ciepło spalania kJ/Nm ³ |
|--|-----------------------------------|-------------------|-----------------|------|-------------------------------|-----------------|-------------------------------|--|
| | | H ₂ | CH ₄ | CO | C ₂ H ₆ | CO ₂ | C ₂ H ₄ | |
| Gaz z węgla płomiennego typ 31.2 z kop. Krzemierz-Juliusz /t.31-KJ/ | 5 | 19,5 | 40,8 | 13,2 | 5,5 | 18,0 | 3,0 | 26.080 |
| | 100 | 18,8 | 40,0 | 13,7 | 5,6 | 19,2 | 2,7 | 23.420 |
| | 170 | 18,3 | 38,8 | 14,3 | 6,3 | 20,4 | 1,9 | 25.080 |
| | 380 | 16,6 | 38,8 | 13,4 | 8,9 | 17,2 | 5,1 | 28.620 |
| | 600 | 14,8 | 38,6 | 15,9 | 11,7 | 15,2 | 3,8 | 29.790 |
| Gaz z węgla gazowo-płomiennego typ 32.2 z kop. Jankowice /t.32-J/ | 5 | 21,1 | 37,6 | 9,9 | 13,0 | 14,8 | 3,6 | 30.200 |
| | 100 | 18,8 | 40,0 | 11,5 | 12,3 | 12,6 | 4,8 | 31.320 |
| | 170 | 18,3 | 43,4 | 9,9 | 12,0 | 10,8 | 5,6 | 32.700 |
| | 380 | 18,7 | 42,2 | 7,9 | 11,4 | 15,9 | 3,9 | 30.530 |
| | 600 | 21,6 | 37,4 | 9,3 | 12,3 | 15,4 | 4,0 | 29.870 |
| Gaz z węgla gazowego typ 33 z kop. Jankowice /t.33-J/ | 5 | 22,7 | 40,1 | 9,0 | 15,6 | 8,8 | 3,8 | 33.240 |
| | 100 | 21,3 | 41,9 | 8,8 | 14,7 | 8,8 | 4,5 | 33.530 |
| | 170 | 15,3 | 45,7 | 8,2 | 17,6 | 8,6 | 4,6 | 36.320 |
| | 380 | 21,5 | 42,5 | 10,5 | 11,5 | 9,1 | 4,9 | 32.030 |
| | 600 | 23,2 | 38,8 | 11,0 | 10,5 | 11,3 | 5,2 | 30.160 |
| Gaz z węgla gazowo-koksowego typ 34 z kop. Knurów /t.34-Kn/ | 5 | 23,1 | 46,3 | 7,6 | 9,8 | 10,5 | 2,7 | 30.780 |
| | 100 | 20,2 | 47,8 | 7,0 | 9,6 | 12,2 | 3,2 | 31.120 |
| | 170 | 21,0 | 45,5 | 9,5 | 12,5 | 8,4 | 3,1 | 32.610 |
| | 380 | 20,8 | 44,7 | 9,4 | 12,2 | 9,9 | 3,0 | 31.950 |
| | 600 | 22,9 | 45,2 | 8,0 | 11,9 | 9,0 | 3,0 | 31.200 |
| Gaz z węgla gazowo-koksowego typ 34 z kop. Walenty-Wawel /t.34-WW/ | 5 | 21,0 | 50,8 | 5,7 | 12,2 | 7,5 | 2,8 | 31.410 |
| | 100 | 19,0 | 52,7 | 5,0 | 11,2 | 8,5 | 3,6 | 34.030 |
| | 170 | 20,8 | 50,2 | 5,8 | 11,8 | 8,8 | 2,6 | 33.160 |
| | 380 | 21,9 | 48,5 | 6,9 | 12,0 | 6,2 | 4,2 | 33.900 |
| | 600 | 19,3 | 48,8 | 7,1 | 10,8 | 8,5 | 5,5 | 33.700 |

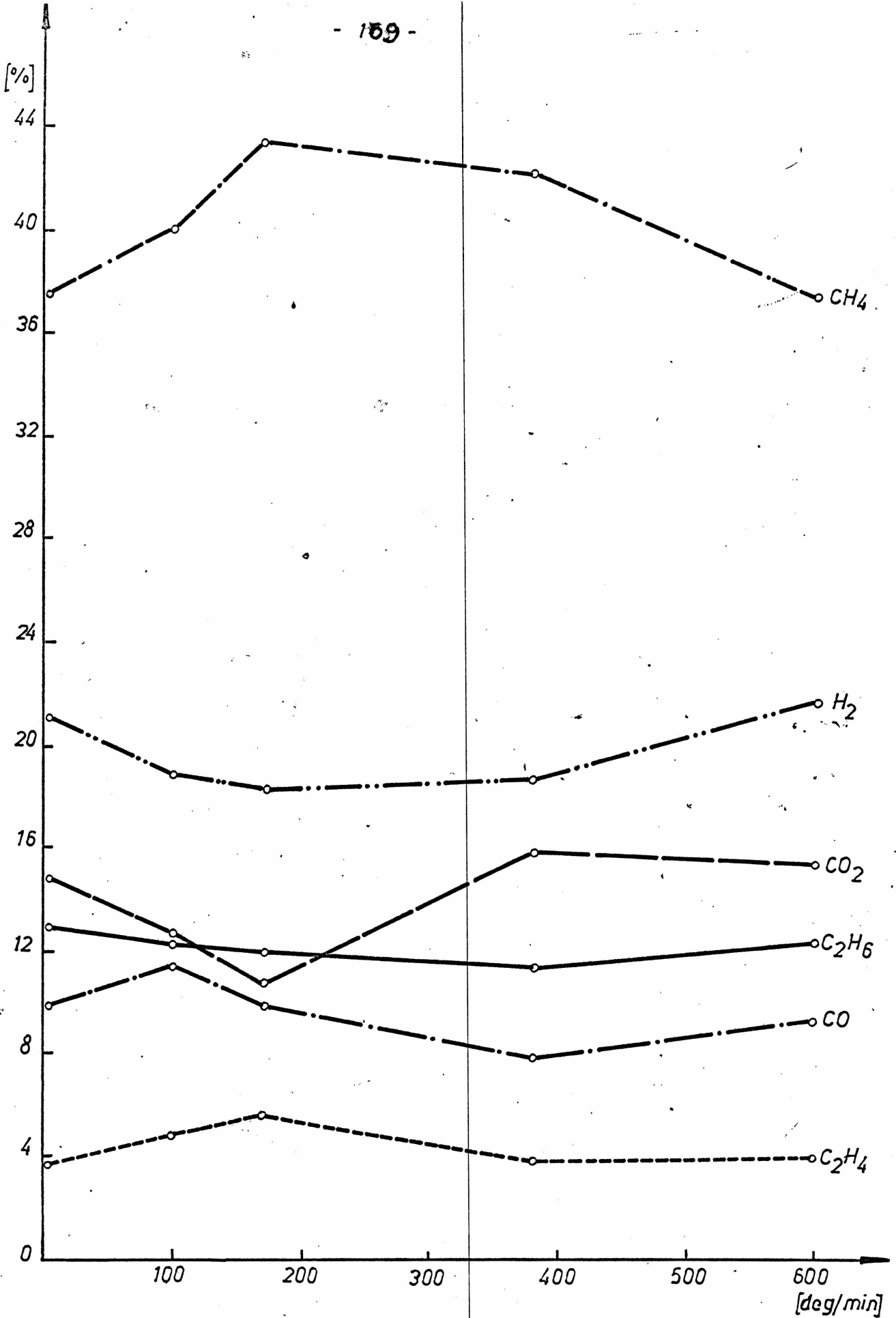
Tablica 31 /c.d./

Skład oraz obliczone na jego podstawie ciepło spalania gazów z pirolizy węgla i ekstraktu

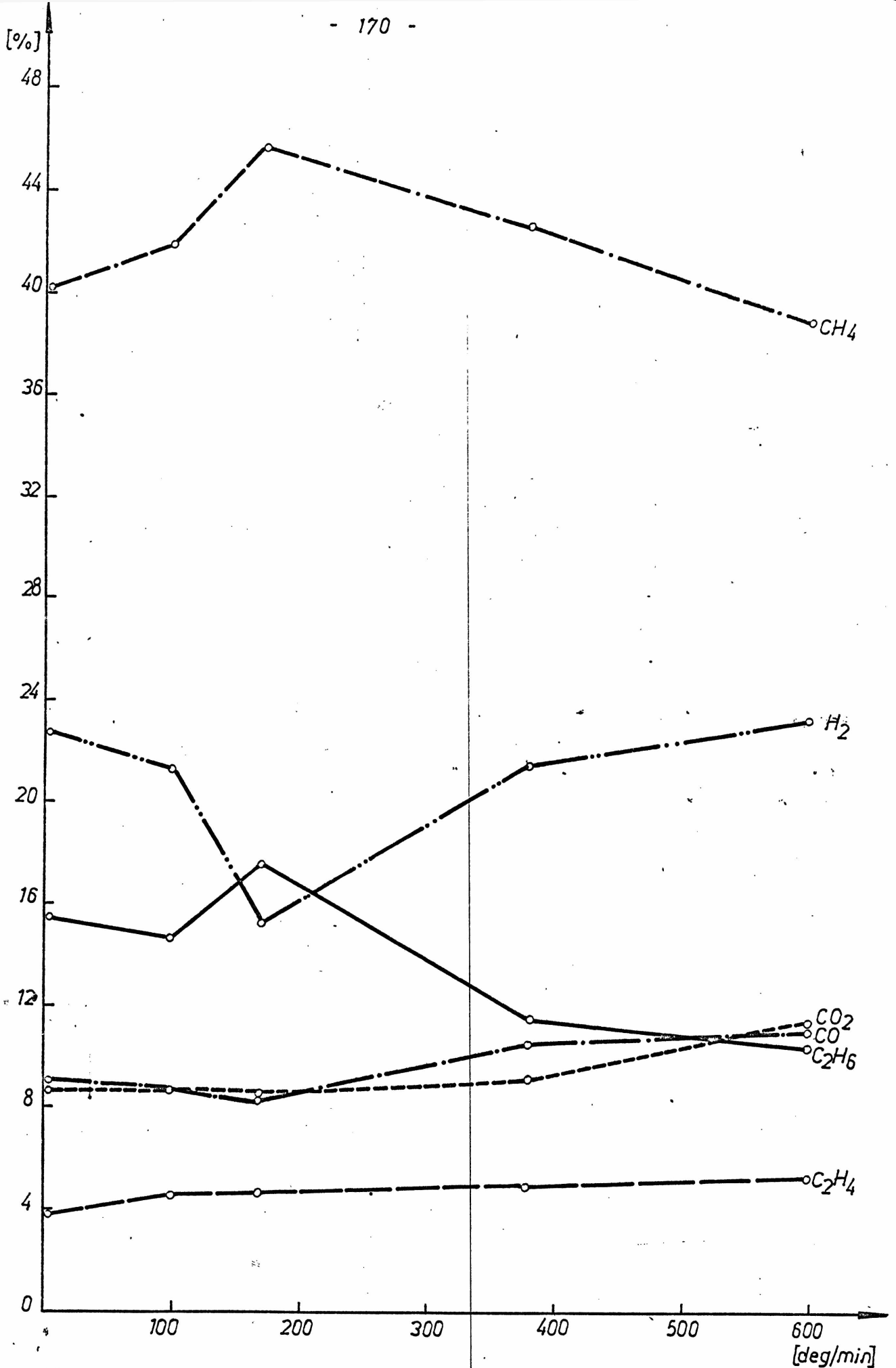
| Rodzaj próby | Szybkość ogrzewania deg/min | Skład gazu % obj. | | | | | Ciepło spalania kJ/Nm ³ | |
|---|--------------------------------|-------------------|-----------------|-----|-------------------------------|-----------------|---------------------------------------|-------------------------------|
| | | H ₂ | CH ₄ | CO | C ₂ H ₆ | CO ₂ | | C ₂ H ₄ |
| Gaz z węgla ortokoksowego typ 35.1 z kop.1 Maja /t.35-1M/ | 5 | 23,2 | 48,9 | 4,1 | 12,5 | 8,9 | 2,4 | 33,110 |
| | 100 | 20,6 | 53,6 | 3,8 | 13,7 | 4,0 | 4,3 | 36,610 |
| | 170 | 22,2 | 49,3 | 4,8 | 12,2 | 7,5 | 4,0 | 34,610 |
| | 380 | 23,5 | 45,3 | 7,9 | 12,3 | 6,8 | 4,2 | 33,200 |
| | 600 | 26,0 | 43,0 | 8,3 | 11,4 | 7,0 | 4,3 | 32,070 |
| Gaz z węgla ortokoksowego typ 35.2 z kop.Gliwice /t.35-G1/ | 5 | 24,5 | 49,8 | 2,5 | 14,5 | 5,7 | 3,0 | 35,190 |
| | 100 | 27,8 | 48,5 | 2,0 | 12,8 | 5,5 | 3,4 | 34,100 |
| | 170 | 27,6 | 44,8 | 2,3 | 14,5 | 7,0 | 3,8 | 34,100 |
| | 380 | 26,5 | 44,5 | 5,4 | 11,7 | 7,1 | 4,8 | 32,900 |
| | 600 | 26,6 | 42,6 | 5,8 | 12,0 | 7,7 | 5,3 | 32,740 |
| Gaz z węgla semikoksowego typ 37 z kop.Wałbrzych /t.37-W1/ | 5 | 25,6 | 48,2 | 4,0 | 12,3 | 7,0 | 2,9 | 33,280 |
| | 100 | 26,7 | 47,0 | 4,6 | 11,6 | 6,5 | 3,6 | 32,990 |
| | 170 | 27,8 | 42,8 | 4,7 | 12,5 | 8,3 | 4,2 | 32,450 |
| | 380 | 28,6 | 43,6 | 4,4 | 10,0 | 9,1 | 4,3 | 31,200 |
| | 600 | 29,1 | 44,9 | 4,0 | 8,3 | 9,2 | 4,5 | 30,660 |
| Gaz z ekstraktu węgla typ 32.2 z kop. Jankowice /E-J/ | 5 | 25,6 | 45,5 | 3,2 | 18,0 | 4,4 | 3,3 | 36,360 |
| | 100 | 26,0 | 38,6 | 3,1 | 22,9 | 4,9 | 4,5 | 37,860 |
| | 170 | 27,5 | 31,3 | 2,4 | 24,3 | 7,3 | 7,2 | 37,770 |
| | 380 | 28,9 | 33,8 | 3,1 | 20,6 | 6,6 | 7,0 | 36,320 |
| | 600 | 24,5 | 39,8 | 4,8 | 17,7 | 6,4 | 6,8 | 36,190 |



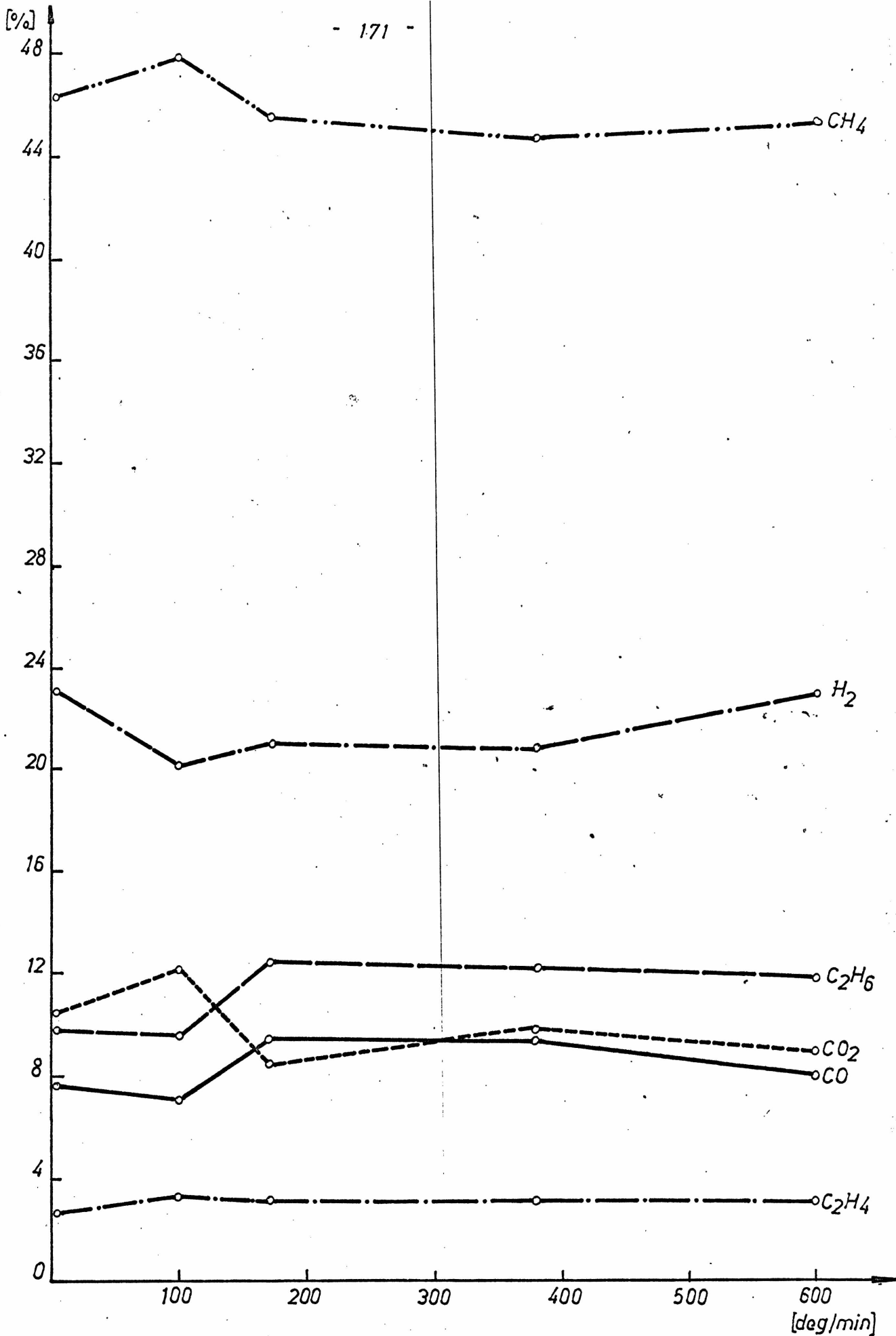
Rys.48 Zależność składu gazu z pirolizy węgla płomiennego typ 312 z kopalni Kazimierz-Juliusz od szybkości ogrzewania.



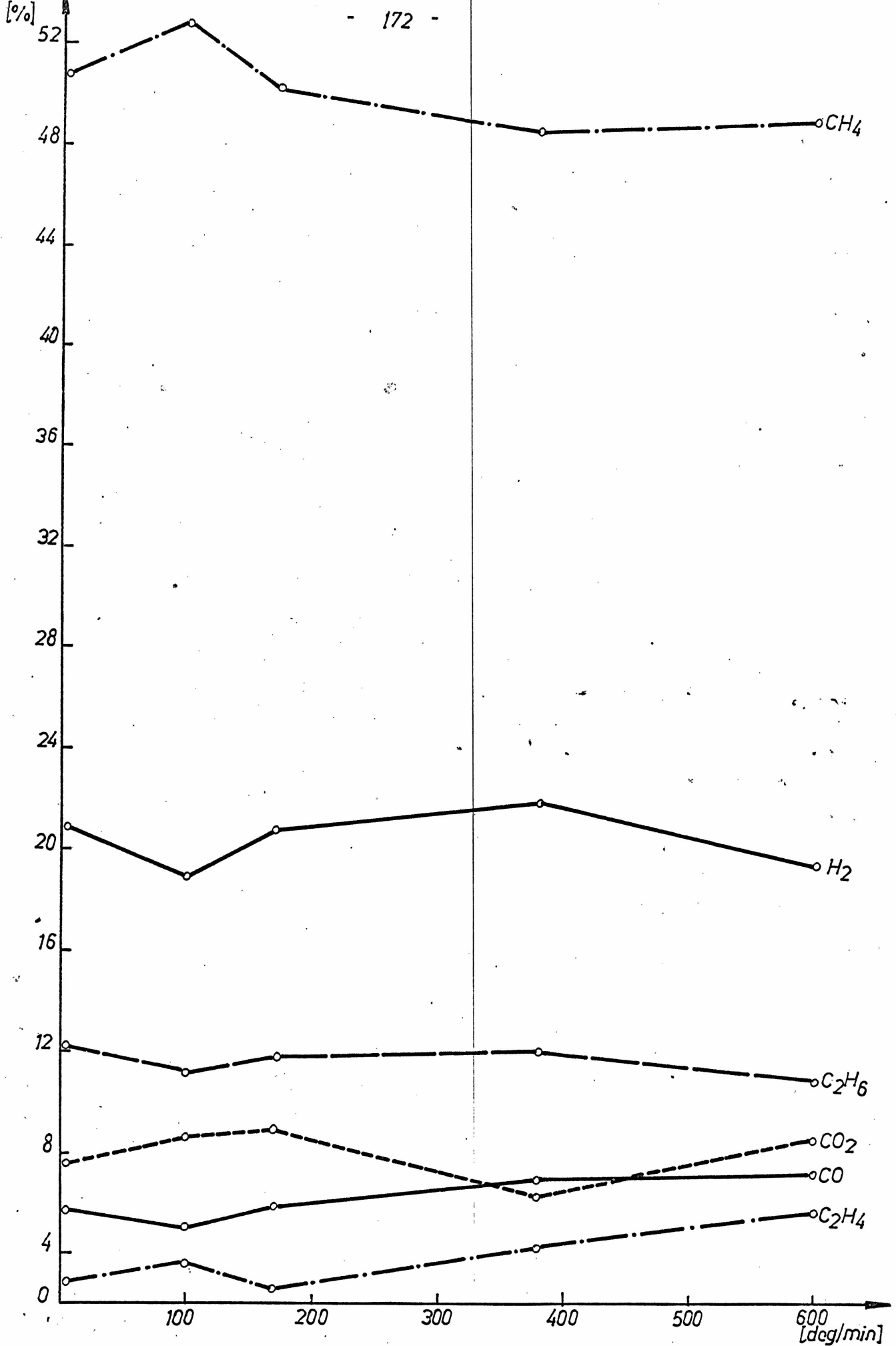
Rys. 49 Zależność składu gazu z pirolizy węgla gazowo- płomiennego typ 32.2 z kopalni Jankowice od szybkości ogrzewania.



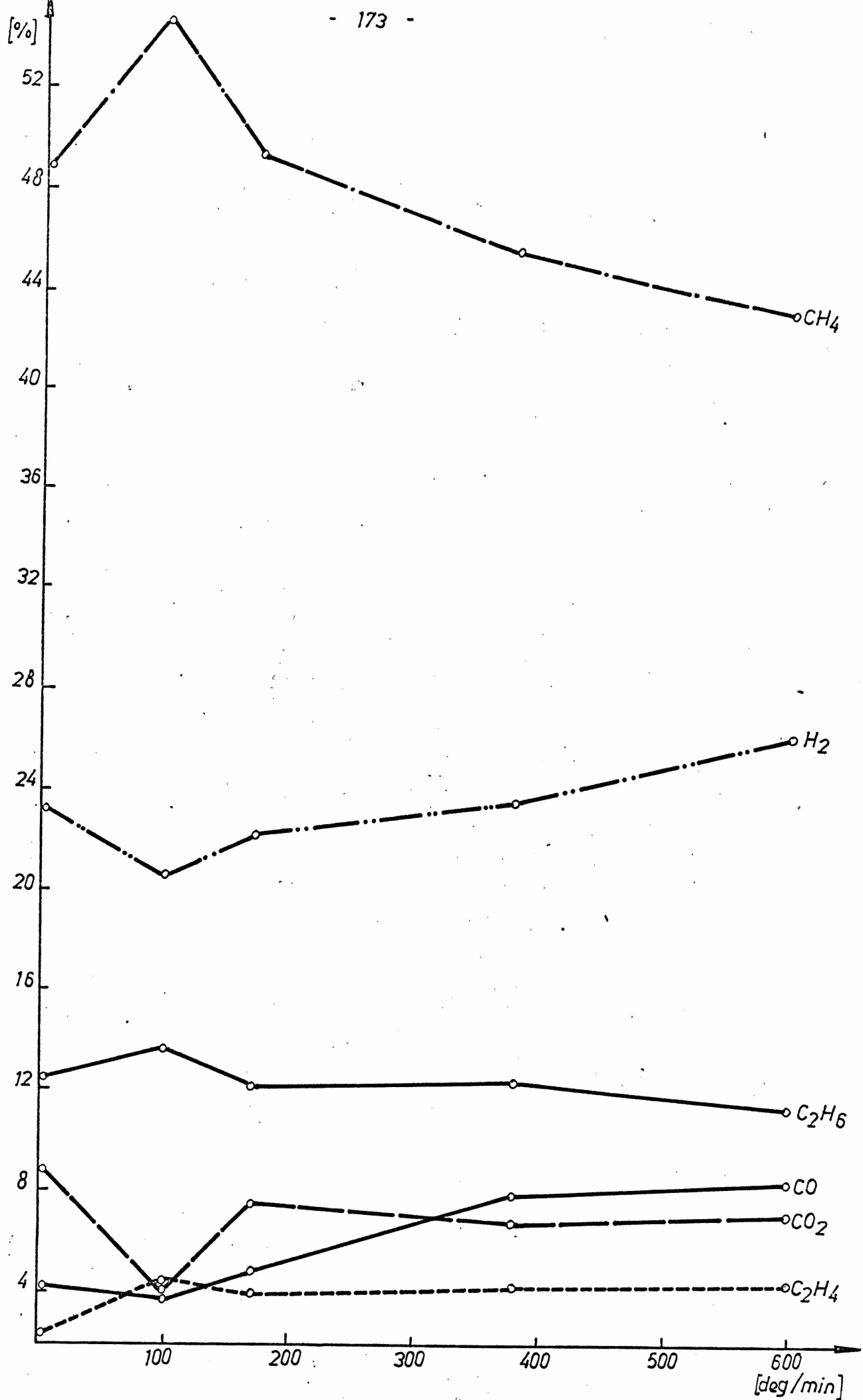
Rys.50 Zależność składu gazu z pirolizy węgla gazowego typ 33 z kopalni Jankowice od szybkości ogrzewania.



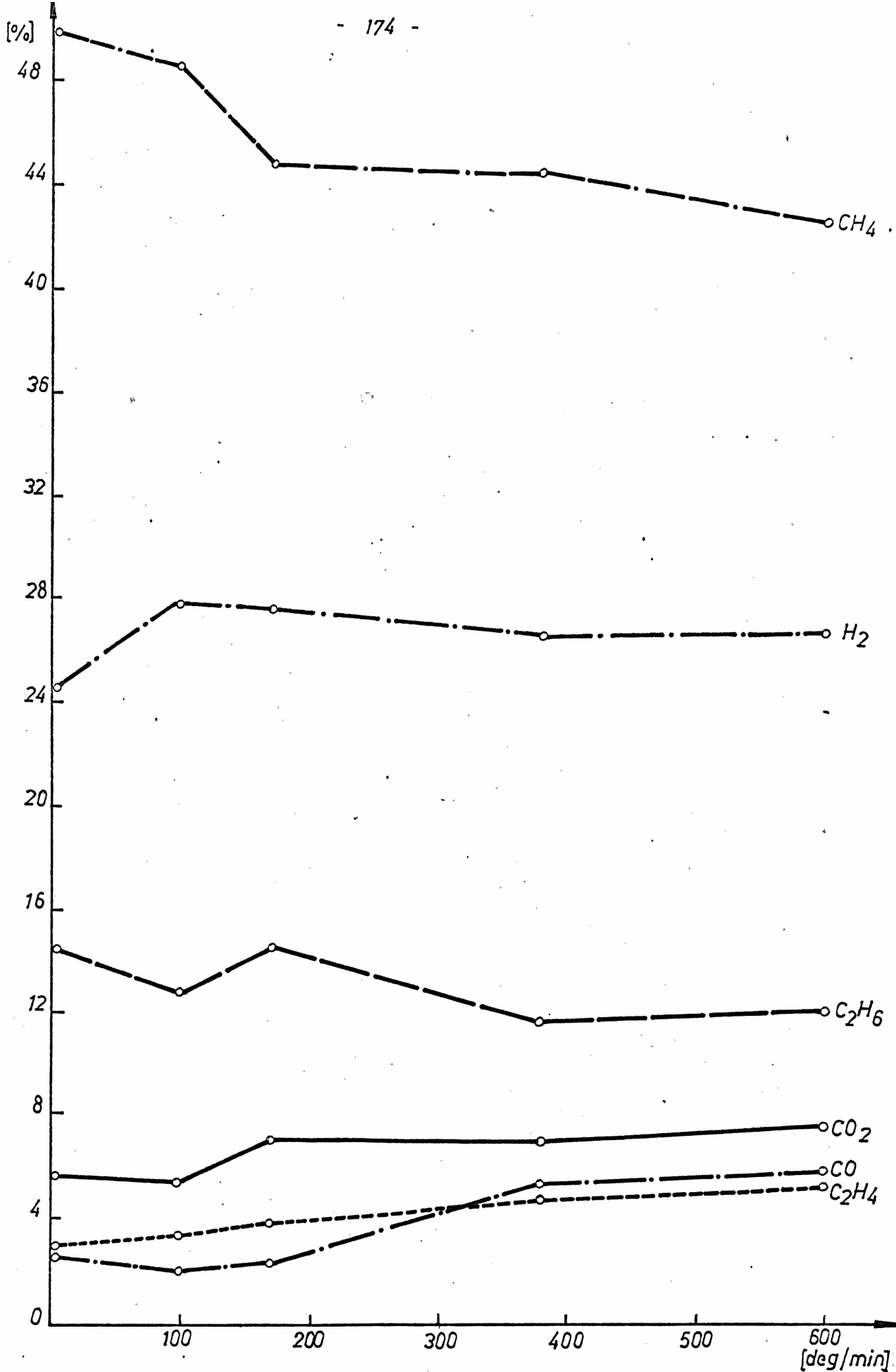
Rys. 51 Zależność składu gazu z pirolizy węgla gazowo-koksowego typ 34 z kopalni Knurów od szybkości ogrzewania.



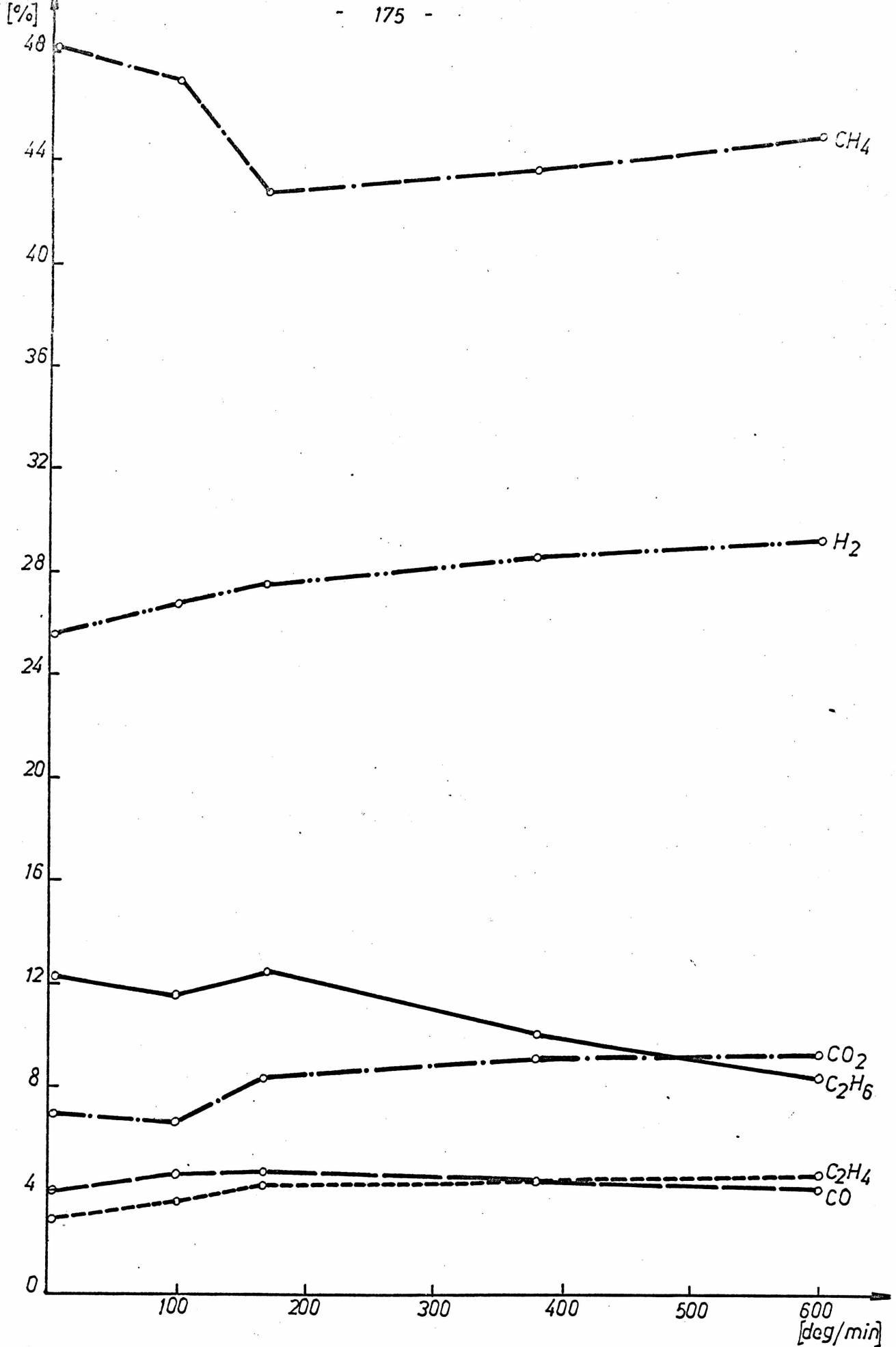
Rys. 52 Zależność składu gazu z pirolizy węgla gazowo-koksowego typ 34 z kopalni Walenty-Wawel od szybkości ogrzewania.



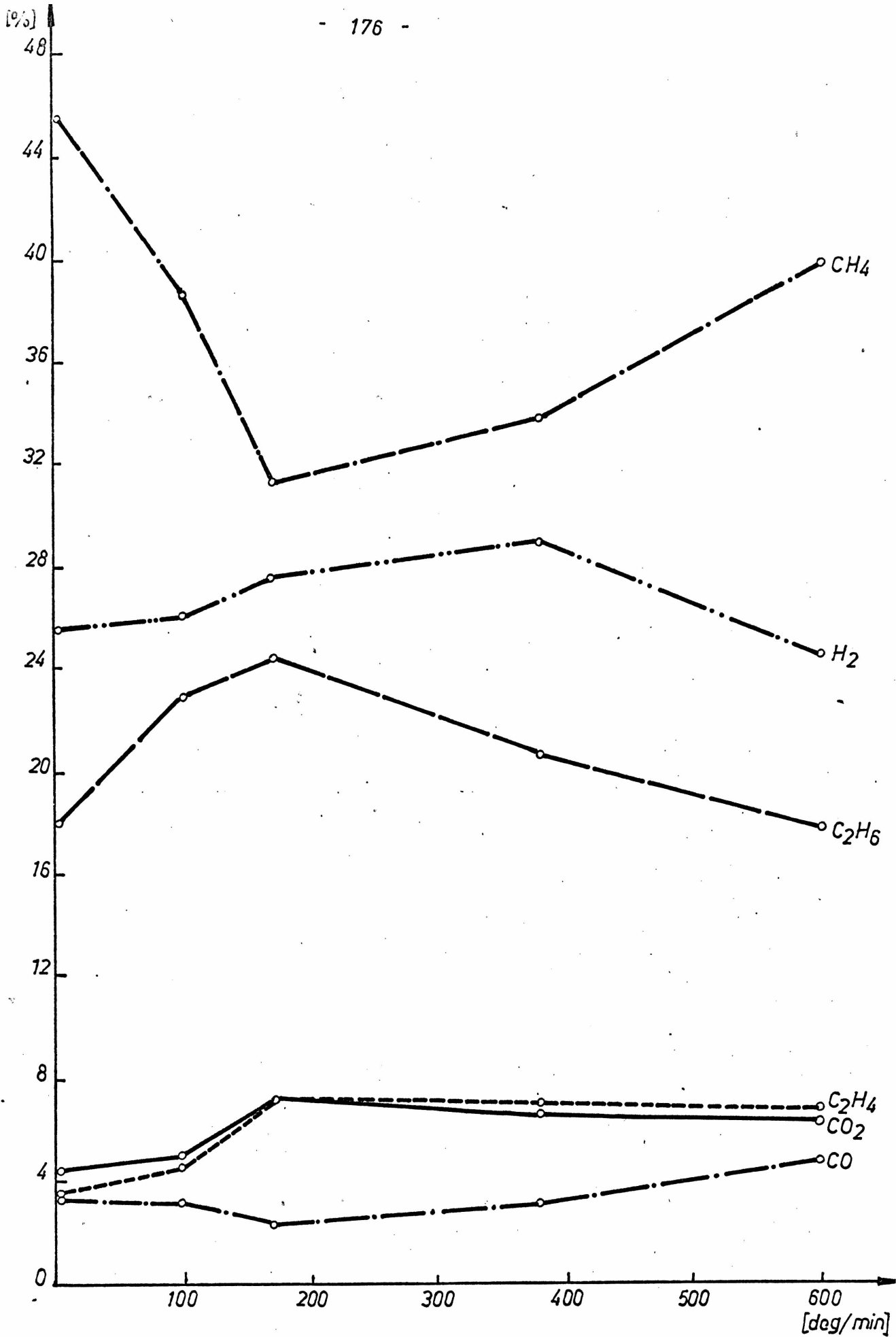
Rys.53 Zależność składu gazu z pirolizy węgla ortokokso-
wego typ 35.1 z kop. 1 Maja od szybkiego ogrzewania.



Rys.54 Zależność składu gazu z pirolizy węgla ortokokowego typ 35.2 z kopalni Gliwice od szybkości ogrzewania.



Rys.55 Zależność składu gazu z pirolizy węgla semi-kokсового typ 37 z kopalni Wałbrzych od szybkości ogrzewania.



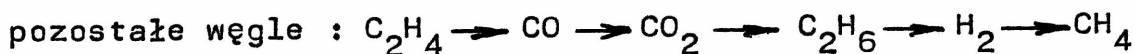
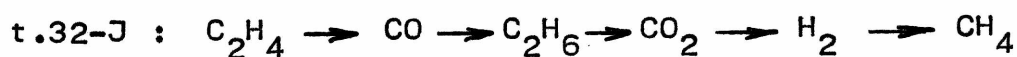
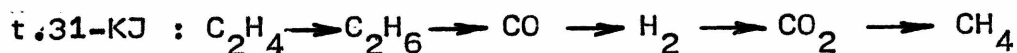
Rys.56 Zależność składu gazu z pirolizy ekstraktu od szybkości ogrzewania.

- zawartość wodoru rośnie od 17,6 % /węgiel płomienny KJ/ do 25,7 % /węgiel semikoksowy Wł/,
- zawartość metanu rośnie od 39,4 % /węgiel płomienny KJ/ do 50,2 % /węgiel gazowo-koksowy WW/, a następnie maleje do 45,3 % /węgiel semikoksowy Wł/,
- zawartość tlenku węgla maleje od 14,1 % dla węgla t.31-KJ do 4,3 % dla węgla t.37-Wł,
- zawartość dwutlenku węgla maleje od 18,0 % dla węgla t.31-KJ do 6,6 % dla węgla t.35-G1. Gazy z pirolizy węgla semikoksowego Wł wykazują stosunkowo wysoką zawartość CO₂ /średnio 8,0 %/,
- zawartość etanu /za wyjątkiem gazu z węgla płomiennego KJ-7,6 %/ zmienia się w niewielkich granicach 11,0 - 14,0 %,
- zmiany zawartości etylenu w miarę postępującego procesu uwęglania są niewielkie. Wyjątek stanowią węgle z kopalni Jankowice, z których gazy wykazują wyższą zawartość C₂H₄ /t.33-J - 4,6 %/.

Zestawienie średnich udziałów poszczególnych składników gazów pirolitycznych podano w tablicy 32.

Średnie ciepło spalania gazów /obliczone na podstawie składu gazów/ rośnie w miarę postępującego stopnia uwęglania węgla od 26580 kJ/Nm³ dla węgla płomiennego KJ do 33900 kJ/Nm³ dla węgla ortokoksowego 1M. Średnie ciepło spalania gazów z węgla semikoksowego Wł jest niższe i wynosi 32 120 kJ/Nm³.

Średni udział poszczególnych składników w gazach wzrasta w kolejności :



T a b l i c a 32

Zestawienie średnich udziałów składników gazów z pirolizy węgla i ekstraktu

| Rodzaj próby | Średni udział /w danym zakresie szybkości ogrzewania/ % obj. | | | | | | Ciepło spalania kJ/Nm ³ |
|--|---|-----------------|------|-------------------------------|-----------------|-------------------------------|--|
| | H ₂ | CH ₄ | CO | C ₂ H ₆ | CO ₂ | C ₂ H ₄ | |
| Gaz z węgla płomiennego typ.31.2 z kop.Kazimierz-Juliusz /t.31-KJ/ | 17,6 | 39,4 | 14,1 | 7,6 | 18,0 | 3,3 | 26.580 |
| Gaz z węgla gazowo-płomiennego typ 32.2 z kop. Jankowice /t.32-J/ | 19,7 | 40,1 | 9,7 | 12,2 | 13,9 | 4,4 | 30.910 |
| Gaz z węgla gazowego typ 33 z kop. Jankowice /t.33-J/ | 20,8 | 41,8 | 9,5 | 14,0 | 9,3 | 4,6 | 33.070 |
| Gaz z węgla gazowo-koksowego typ 34, z kop.Knurów /t.34-Kn/ | 21,6 | 45,9 | 8,3 | 11,2 | 10,0 | 3,0 | 31.530 |
| Gaz z węgla gazowo-koksowego typ 34, z kop.Walenty-Wawel /t.34-WW/ | 20,4 | 50,2 | 6,1 | 11,6 | 7,9 | 3,8 | 33.240 |
| Gaz z węgla ortokoksowego typ 35.1 z kop. 1 Maja /t.35-1M/ | 23,1 | 48,0 | 5,8 | 12,4 | 6,3 | 3,8 | 33.900 |
| Gaz z węgla ortokoksowego typ 35.2 z kop.Gliwice /t.35-Gl/ | 26,6 | 46,0 | 3,6 | 13,1 | 6,6 | 4,1 | 33.820 |
| Gaz z węgla semikoksowego typ 37 z kop. Wałbrzych /t.37-Wł/ | 27,5 | 45,3 | 4,3 | 11,0 | 8,0 | 3,9 | 32.120 |
| Gaz z ekstraktu węgla typ 32.2 z kop.Jankowice /E-J/ | 26,5 | 37,8 | 3,3 | 20,7 | | 5,8 | 36.920 |

W miarę postępującego procesu uwęglenia, średnia zawartość tlenków węgla $/CO + CO_2/_{\acute{s}r}$ maleje od 32,1 % /węgiel płomienny KJ/ do 10,2 % /węgiel ortokoksowy Gl/. Węgiel semikoksowy wykazuje nieco wyższą zawartość $/CO + CO_2/_{\acute{s}r}$ w gazach - 12,3 %.

Średnia zawartość węglowodorów $/CH_4 + C_2H_6 + C_2H_4/_{\acute{s}r}$ wzrasta od 50,3 % dla węgla płomiennego KJ do 65,6 % dla węgla gazowo-koksowego WW. Stosunkowo niską zawartość węglowodorów wykazują gazy z węgla semikoksowego Wł - 60,2 %.

Zestawienie średnich udziałów H_2 , $/CO + CO_2/$ i $/CH_4 + C_2H_6 + C_2H_4/$ oraz ich stosunków przedstawiono w tablicy 33.

W miarę postępującego uwęglenia, stosunek $\frac{H_2_{\acute{s}r}}{/CO+CO_2/_{\acute{s}r}}$ rośnie od 0,6 /węgiel płomienny KJ/ do 2,2 /węgiel semikoksowy Wł/.

Stosunek zawartości węglowodorów do tlenków węgla $\frac{/CH_4+C_2H_6+C_2H_4/_{\acute{s}r}}{/CO + CO_2/_{\acute{s}r}}$

rośnie od 1,6 dla węgla płomiennego KJ do 6,2 dla węgla ortokoksowego Gl, natomiast stosunek zawartości węglowodorów do wodoru od 2,9 /węgiel płomienny KJ/ do 3,2 /węgiel gazowo-koksowy WW/, a następnie maleje do 2,2 /węgiel semikoksowy Wł/.

Najbardziej charakterystyczny dla węgla różnych stopni uwęglenia jest stosunek sumy węglowodorów do sumy tlenków węgla w gazach.

Wpływ szybkości ogrzewania na zawartość poszczególnych składników gazów jest bardzo złożony, wynikający z nakładania się udziałów wszystkich składników i różnej wydajności gazu. Należy przypuszczać, że składniki tlenowe /tlenek i dwutlenek węgla/, powstające z rozkładu najmniej trwałych ugrupowań substancji węglowej, wydzielają się z danego węgla w praktycznie jednakowych ilościach przy różnych szybkościach ogrzewania. Rosnący na ogół udział CO i CO_2 , w miarę wzrostu szybkości ogrzewania, wynika

T a b l i c a 33

Zestawienie średnich udziałów wodoru, tlenków węgla i węglowodorów oraz ich stosunków.

| Rodzaj próby | H ₂ śr % | /CO+CO ₂ /śr % | /CH ₄ +C ₂ H ₆ +C ₂ H ₄ /śr % | $\frac{H_2\text{śr}}{CO+CO_2\text{śr}}$ | $\frac{CH_4+C_2H_6+C_2H_4\text{śr}}{CO+CO_2\text{śr}}$ | $\frac{CH_4+C_2H_6+C_2H_4\text{śr}}{H_2\text{śr}}$ |
|--|------------------------|------------------------------|---|---|--|--|
| Gaz z węgla płomiennego t.31.2 z kop.Kazimierz-Juliusz /t.31-KJ/ | 17,6 | 32,1 | 50,3 | 0,6 | 1,6 | 2,9 |
| Gaz z węgla gazowo-płomiennego typ 32.2 z kop.Jankowice /t.32-J/ | 19,7 | 23,6 | 56,7 | 0,8 | 2,4 | 2,9 |
| Gaz z węgla gazowego typ 33 z kop.Jankowice /t.33-J/ | 20,8 | 18,8 | 50,4 | 1,1 | 3,2 | 2,9 |
| Gaz z węgla gazowo-koksowego typ 34 z kop.Knurów /t.34-Kn/ | 21,6 | 18,3 | 60,1 | 1,2 | 3,3 | 2,8 |
| Gaz z węgla gazowo-koksowego typ 34 z kop.Walenty-Wawel t.34-WW/ | 20,4 | 14,0 | 65,6 | 1,5 | 4,7 | 3,2 |
| Gaz z węgla ortokoksowego typ 35.1 z kop. 1 Maja /t.35-1M/ | 23,1 | 12,7 | 64,2 | 1,5 | 5,1 | 2,8 |
| Gaz z węgla ortokoksowego typ 35.2 z kop.Gliwice /t.35-G1/ | 26,6 | 10,2 | 63,2 | 2,6 | 6,2 | 2,4 |
| Gaz z węgla semikoksowego typ 37 z kop.Wałbrzych /t.37-Wł/ | 27,5 | 12,3 | 60,2 | 2,2 | 4,9 | 2,2 |
| Gaz z ekstraktu węgla typ 32.2 z kop.Jankowice /E-J/ | 26,5 | 9,2 | 64,3 | 2,9 | 7,0 | 2,4 |

więc najprawdopodobniej ze zmniejszania się wydajności gazu przy wyższych szybkościach ogrzewania.

Spośród oznaczanych składników gazów, zawartości wodoru i metanu zmieniają się najbardziej charakterystycznie ze wzrostem szybkości ogrzewania węgla. Zawartość wodoru w gazach zmienia się na ogół podobnie, jak wydajność półkoku. Wyjątek stanowi węgiel płomienny t.31-KJ. Najniższe zawartości wodoru występują przy szybkościach ogrzewania, przy których otrzymuje się obniżenie wydajności półkoku i wzrost wydajności praskoły. Można sądzić, że przy tych szybkościach ogrzewania istnieją dogodne warunki do usuwania z substancji węglowej większych fragmentów strukturalnych /obniżenie wydajności półkoku i wzrost wydajności praskoły/ bogatszych w wodór, w wyniku czego zawartość wodoru w gazie jest wyższa. Przy jeszcze wyższych szybkościach ogrzewania, produkty te zanim się wydzielą, ulegają krakowaniu, powodując wzrost wydajności półkoku i zawartości wodoru w gazie.

Zawartość metanu w gazach, ze wzrostem szybkości ogrzewania węgla, zmienia się na ogół podobnie jak wydajność praskoły. Można sądzić, że wydzielaniu się większych fragmentów strukturalnych z substancji węglowej, przechodzących do praskoły, towarzyszy rozrywanie mostków metylenowych $-CH_2-$. Najprawdopodobniej obniżenie się zawartości wodoru i wzrost udziału metanu związane jest z łączeniem się wodoru atomowego z grupami metylenowymi.

W miarę wzrostu szybkości ogrzewania węgla zawartości poszczególnych składników gazów pirolitycznych zmienia się w następującej kolejności :

Wodór

5 deg/min : t.31-KJ /19,5%/→t.34-WW→t.32-J→t.33-J→
→t.34-Kn→t.35-1M→t.35-G1→t.37-Wł /25,6%/

100 deg/min : t.31-KJ /18,8%/→t.32-J→t.34-WW→t.34-Kn→
→t.35-1M→t.33-J→t.37-Wł→t.35-G1 /27,8%/

170 deg/min : t.33-J /15,3%/→t.31-KJ→t.32-J→t.34-WW→
→t.34-Kn→t.35-1M→t.37-Wł→t.35-G1 /27,5%/

380 deg/min : t.31-KJ /16,6%/→t.32-J→t.34-Kn→t.33-J→
→t.34-WW→t.35-1M→t.35-G1→t.37-Wł /28,6%/

600 deg/min : t.31-KJ /14,8%/→t.34-WW→t.32-J→t.34-Kn→
→t.33-J→t.35-1M→t.35-G1→t.37-Wł /29,1%/

Metan

5 deg/min : t.32-J /37,6%/→t.33-J→t.31-KJ→t.34-Kn→
→t.37-Wł→t.35-1M→t.35-G1→t.34-WW /50,8%/

100 deg/min : t.34-KJ /40,0%/→t.32-J→t.33-J→t.37-Wł→
→t.34-Kn→t.35-G1→t.34-WW→t.35-1M /53,6%/

170 deg/min : t.31-KJ /38,8%/→t.37-Wł→t.32-J→t.35-G1→
→t.34-Kn→t.33-J→t.35-1M→t.34-WW /50,2%/

380 deg/min : t.31-KJ /38,8%/→t.32-J→t.33-J→t.37-Wł→
→t.35-G1→t.34-Kn→t.35-1M→t.34-WW /48,5%/

600 deg/min : t.32-J /37,4%/→t.31-KJ→t.33-J→t.35-G1→
→t.35-1M→t.37-Wł→t.34-Kn→t.34-WW /48,8%/

Tlenek węgla

5 deg/min : t.35-G1 /2,5%/→t.37-Wł→t.35-1M→t.34-WW→
→t.34-Kn→t.33-J→t.32-J→t.31-KJ /13,2%/

100 deg/min : t.35-G1 /2,0%/→t.35-1M→t.37-Wł→t.34-WW→
→t.34-Kn→t.33-J→t.32-J→t.31-KJ /13,7%/

170 deg/min : t.35-G1 /2,3%/ → t.37-W1 → t.35-1M → t.34-WW →
→ t.33-J → t.34-Kn → t.32-J → t.31-KJ /14,3%/

380 deg/min : t.37-W1 /4,4%/ → t.35-G1 → t.34-WW → t.35-1M →
→ t.32-J → t.34-Kn → t.33-J → t.31-KJ /13,4%/

600 deg/min : t.37-W1 /4,0%/ → t.35-G1 → t.34-WW → t.34-Kn →
→ t.35-1M → t.32-J → t.33-J → t.31-KJ /15,9%/

Etan

5 deg/min : t.31-KJ /5,5%/ → t.34-Kn → t.34-WW → t.35-1M →
→ t.37-W1 → t.32-J → t.35-G1 → t.33-J — /15,6%/

100 deg/min : t.31-KJ /5,6%/ → t.34-Kn → t.34-WW → t.37-W1 →
→ t.32-J → t.35-G1 → t.35-1M → t.33-J /14,7%/

170 deg/min : t.31-KJ /6,3%/ → t.34-WW → t.32-J → t.35-1M →
→ t.34-Kn → t.37-W1 → t.35-G1 → t.33-J /17,6 %/

380 deg/min : t.31-KJ /8,9%/ → t.37-W1 → t.32-J → t.33-J →
→ t.35-G1 → t.34-WW → t.34-Kn → t.35-1M /12,3 %/

600 deg/min : t.37-W1 /8,3%/ → t.33-J → t.34-WW → t.35-1M →
→ t.31-KJ → t.34-Kn → t.35-G1 → t.32-J /12,3%/

Dwutlenek węgla

5 deg/min : t.35-G1 /5,7%/ → t.37-W1 → t.34-WW → t.33-J →
→ t.35-1M → t.34-Kn → t.32-J → t.31-KJ /18,0%/

100 deg/min : t.35-1M /4,0%/ → t.35-G1 → t.37-W1 → t.34-WW →
→ t.33-J → t.34-Kn → t.32-J → t.31-KJ /19,2 %/

170 deg/min : t.35-G1 /7,0%/ → t.35-1M → t.37-W1 → t.34-Kn →
→ t.33-J → t.34-WW → t.32-J → t.31-KJ /20,4 %/

380 deg/min : t.34-WW /6,2%/ → t.35-1M → t.35-G1 → t.33-J →
→ t.37-W1 → t.34-Kn → t.32-J → t.31-KJ /17,2 %/

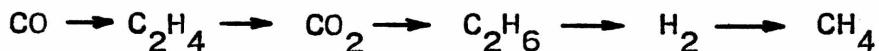
600 deg/min : t.35-1M /7,0%/ → t.35-G1 → t.34-WW → t.34-Kn →
→ t.37-W1 → t.33-J → t.31-KJ → t.32-J /15,4 %/

Etylen

| | | | | | | | | | | |
|-------------|------------------|-----------|-----------|-----------|---|-----------|-----------|-----------|-----------|---------|
| 5 deg/min | : t.35-1M /2,4%/ | → t.34-Kn | → t.34-WW | → t.37-Wł | → | → t.31-KJ | → t.35-G1 | → t.32-J | → t.33-J | / 3,8%/ |
| 100 deg/min | : t.31-KJ /2,7%/ | → t.34-Kn | → t.35-G1 | → t.34-WW | → | → t.37-Wł | → t.35-1M | → t.33-J | → t.32-J | /4,8 %/ |
| 170 deg/min | : t.31-KJ /1,9%/ | → t.34-WW | → t.34-Kn | → t.35-G1 | → | → t.35-1M | → t.37-Wł | → t.33-J | → t.32-J | /5,6 %/ |
| 380 deg/min | : t.34-Kn /3,0%/ | → t.32-J | → t.34-WW | → t.35-1M | → | → t.37-Wł | → t.35-G1 | → t.33-J | → t.31-KJ | /5,1 %/ |
| 600 deg/min | : t.34-Kn /3,0%/ | → t.31-KJ | → t.32-J | → t.35-1M | → | → t.37-Wł | → t.33-J | → t.35-G1 | → t.34-WW | /5,5 %/ |

Zależność zawartości poszczególnych składników gazów z pirolizy węgla i ekstraktu od szybkości ogrzewania przedstawiono na rysunkach 57-61, natomiast zależność zmiany stosunku węglowodorów do tlenków węgla w gazach od szybkości ogrzewania - na rysunku 62.

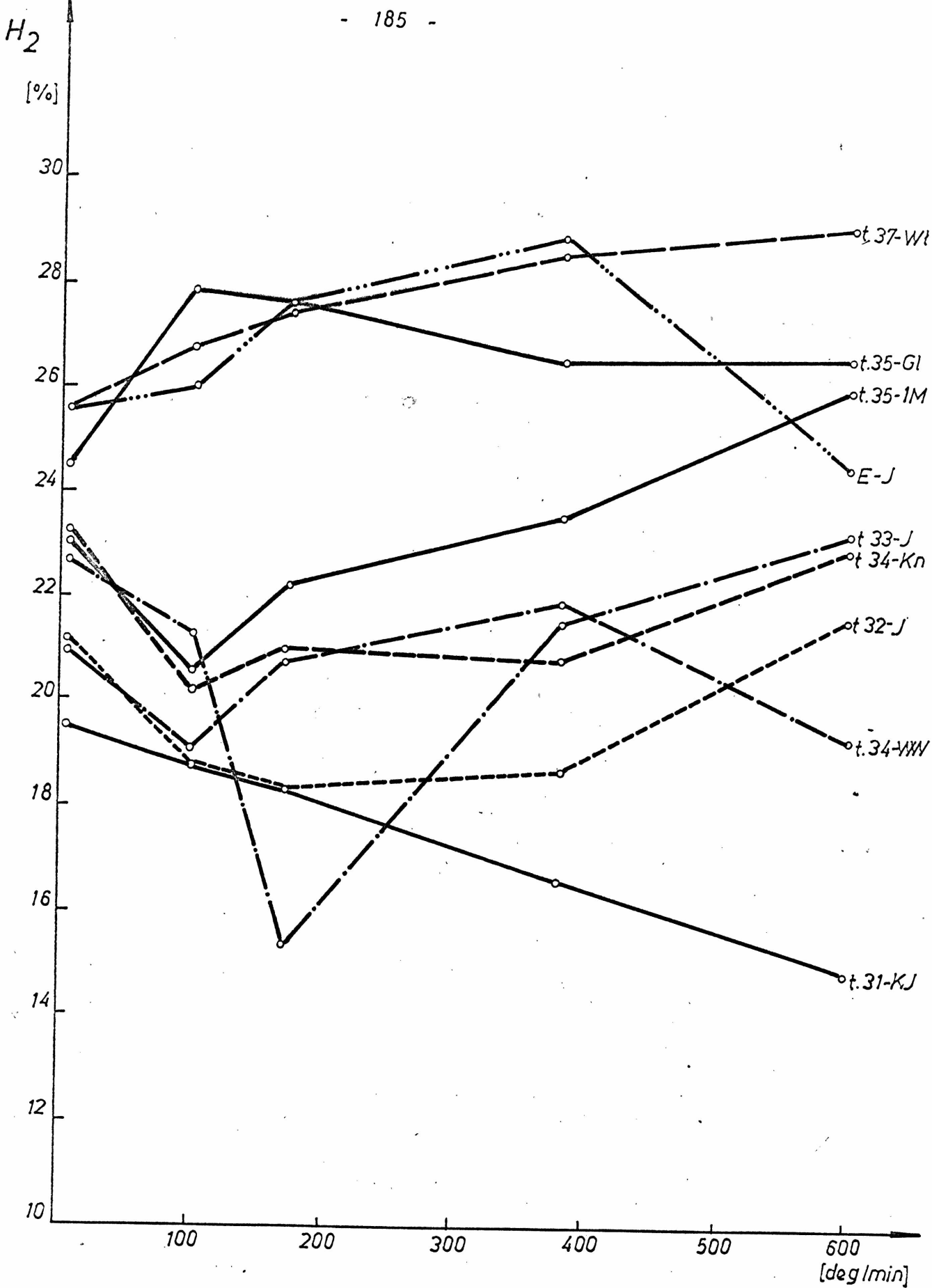
Gazy otrzymane z ekstraktu charakteryzują się wysoką zawartością wodoru, etanu i niską zawartością metanu oraz wysoką wartością ciepła spalania /36920 kJ/Nm³/. Średni udział poszczególnych składników wzrasta w kolejności :



Stosunek węglowodorów do tlenków węgla $\frac{\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_4}{\text{CO} + \text{CO}_2}$

w gazach z ekstraktu jest wysoki i wynosi średnio 7,0.

Zawartość wodoru w gazie ze wzrostem szybkości ogrzewania ekstraktu zmienia się podobnie, jak wydajność półkoksu, a zawartość metanu - jak wydajność praskoży.



Rys. 57 Zależność zawartości wodoru w gazach od szybkości ogrzewania węgla i ekstraktu.

CH₄

[%]

52

50

48

46

44

42

40

38

36

34

32

30

100

200

300

400

500

600

[deg/min]

t.34-WW

t.34-Kn

t.37-WI.

t.35-IM

t.35-GI

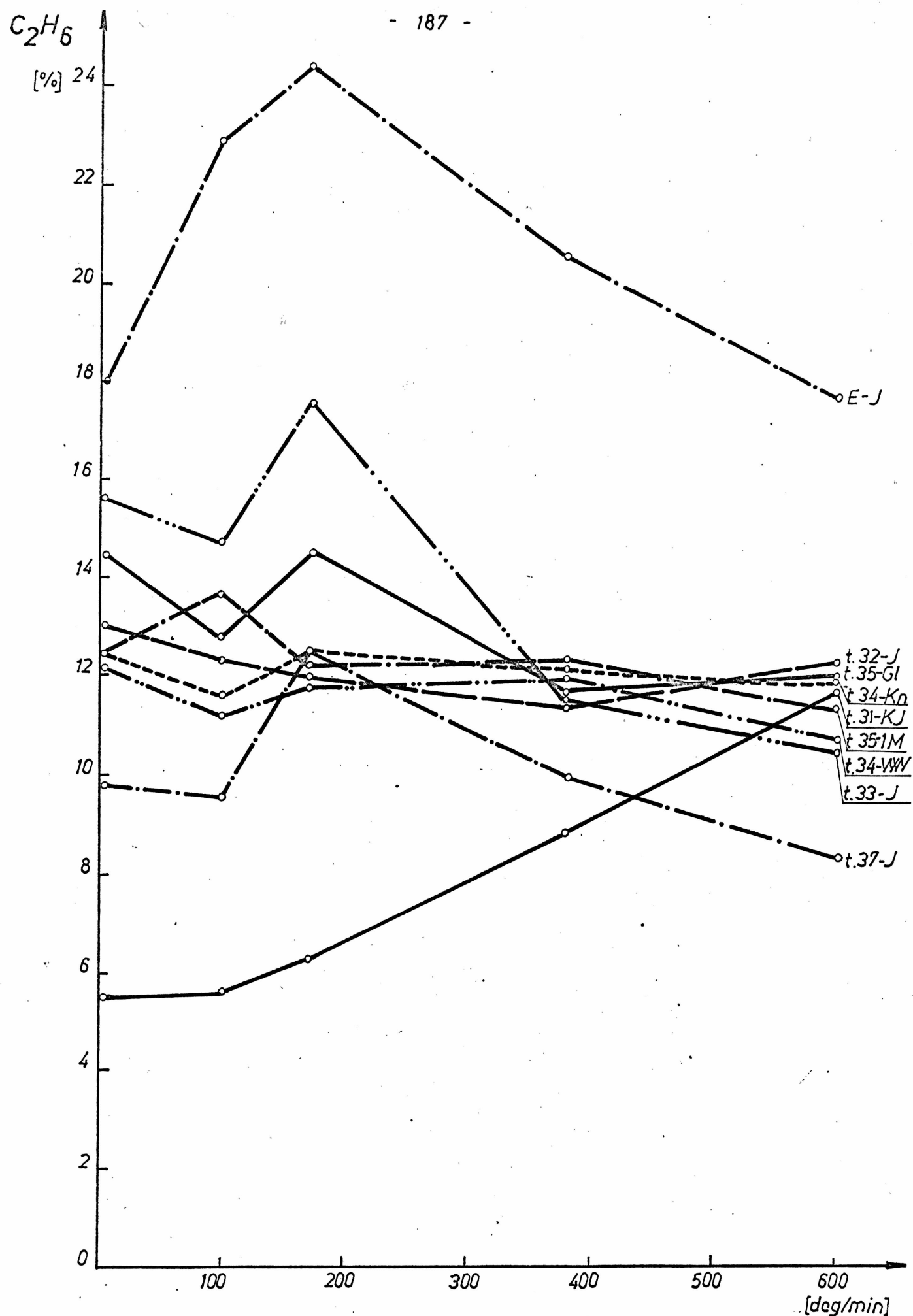
E-J

t.33-J

t.31-KJ

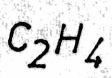
t.32-J

Rys. 58 Zależność zawartości metanu w gazach od szybkości ogrzewania węgla i ekstraktu.

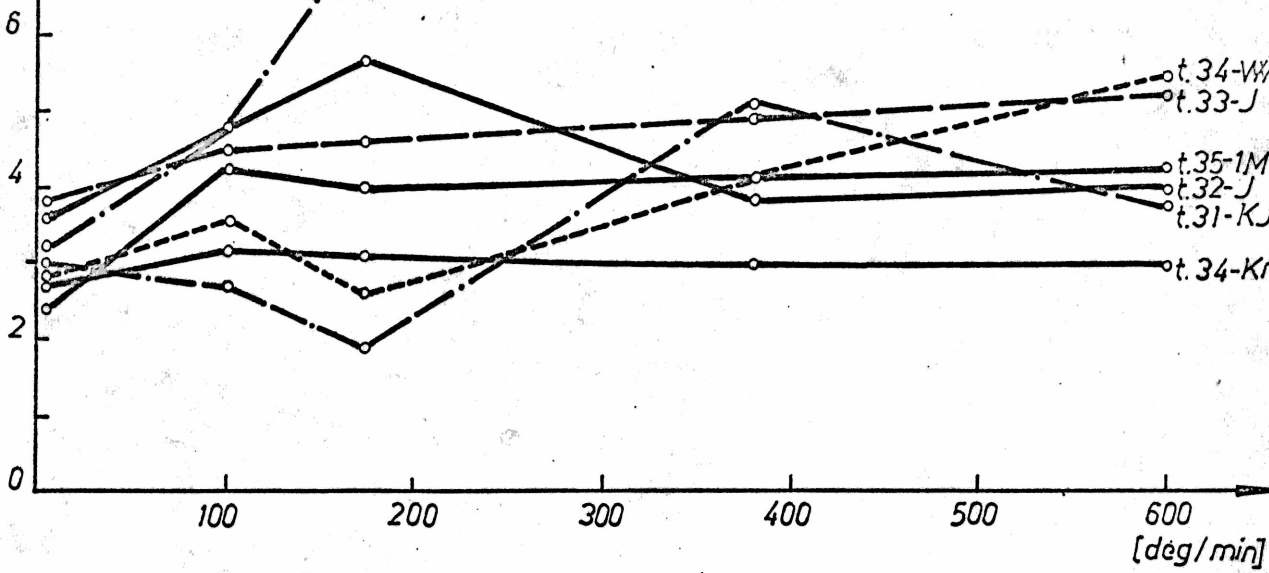


Rys: 59

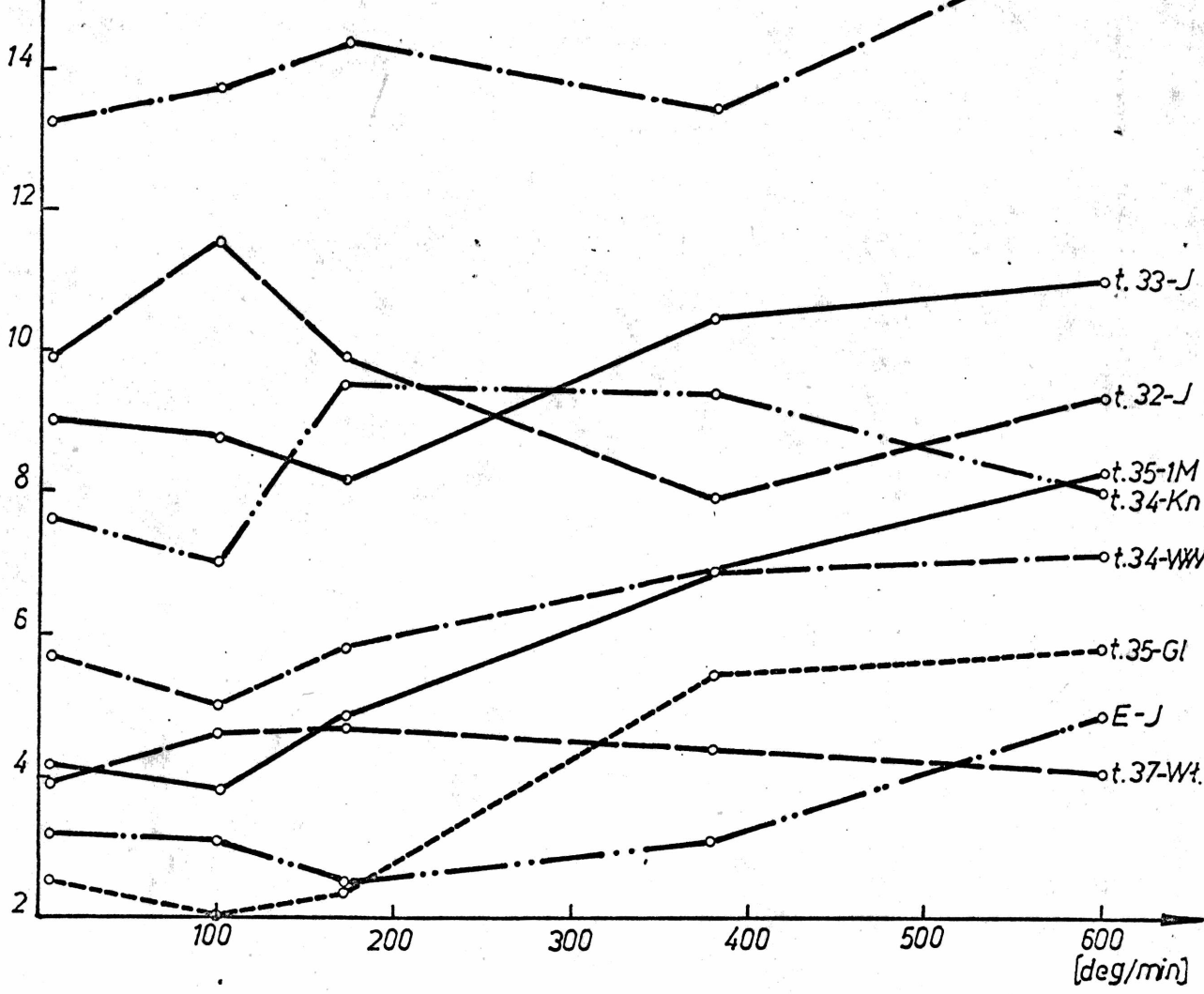
Zależność zawartości etanu w gazach od szybkości ogrzewania węgla i ekstraktu.



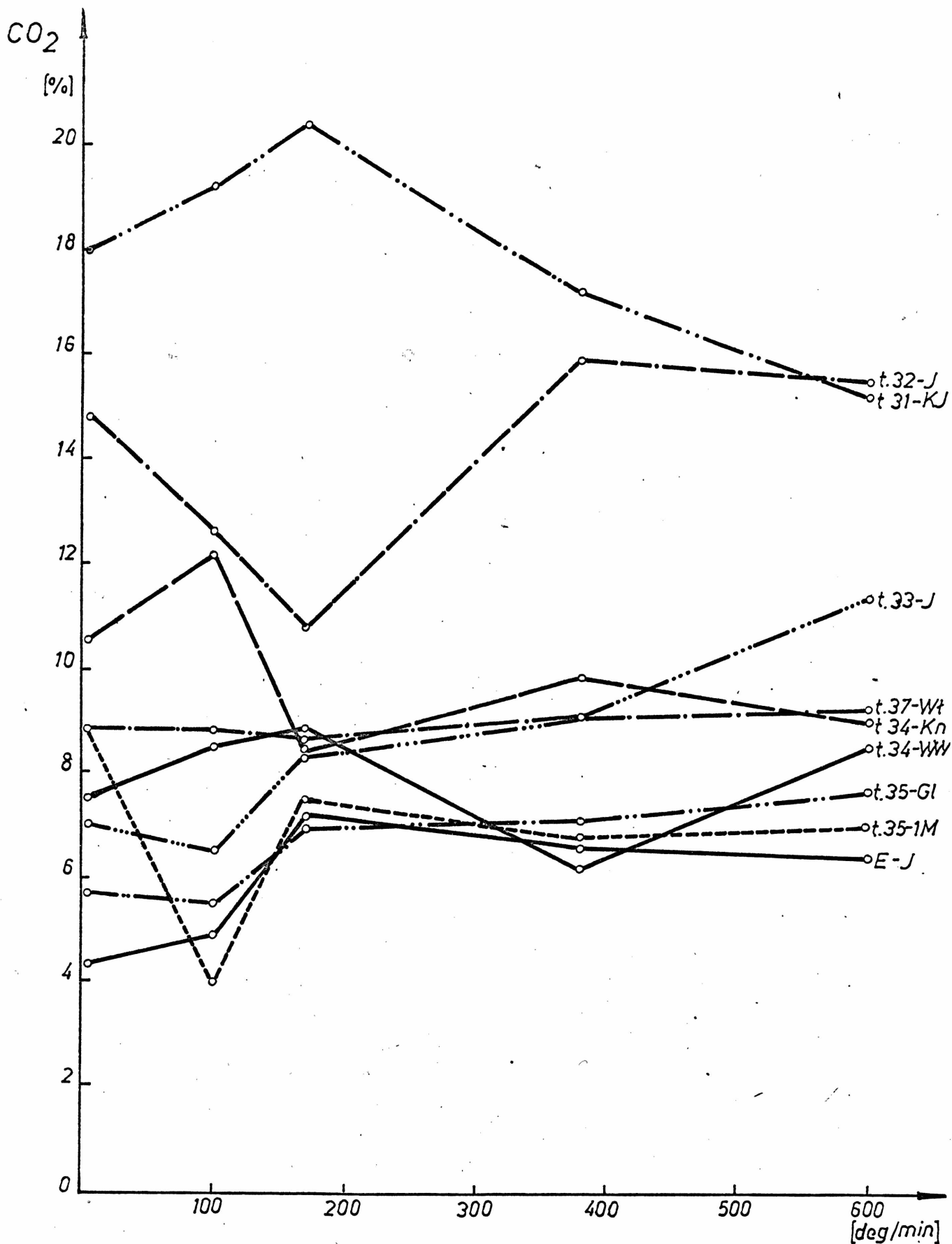
[%]



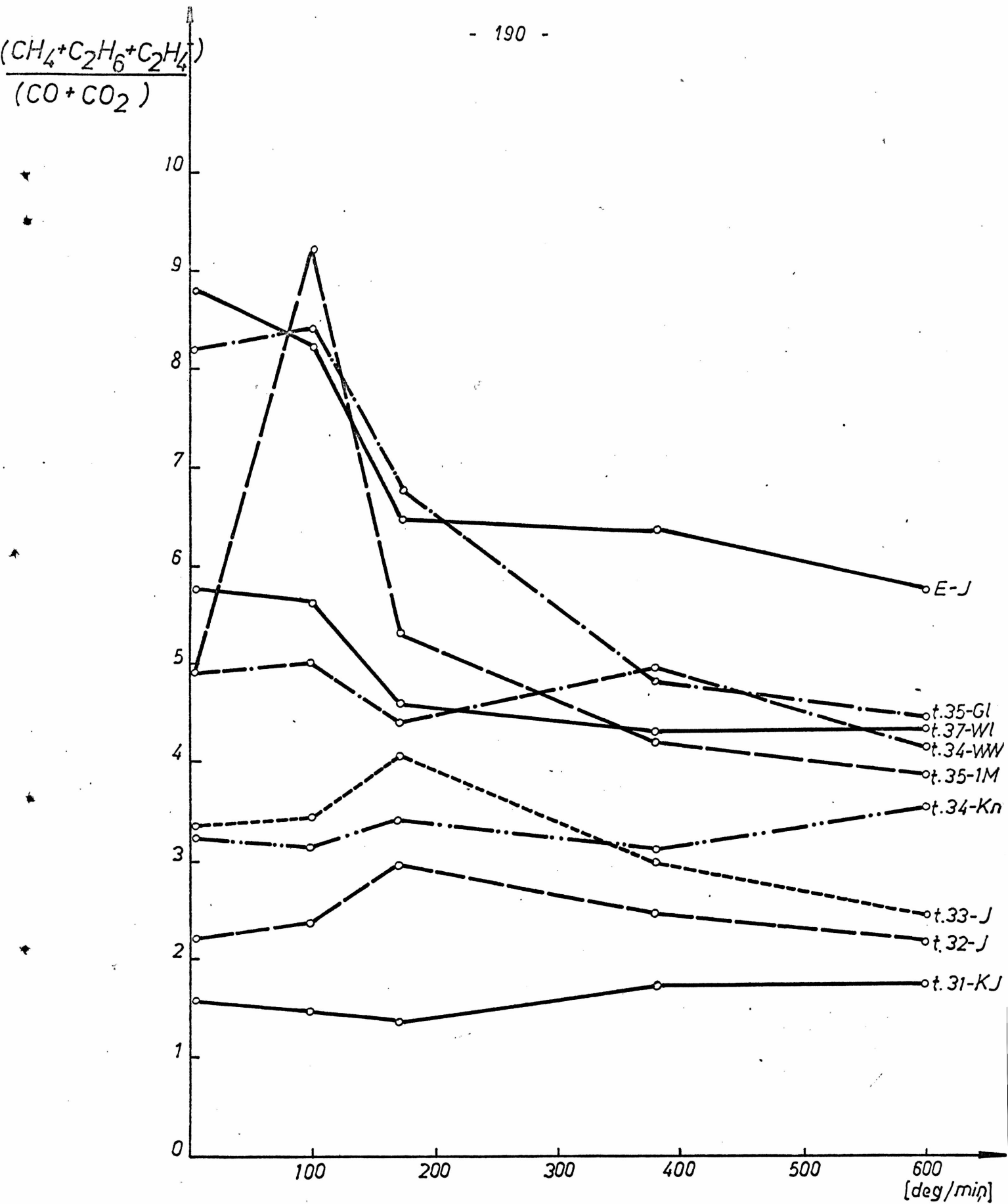
[%]



Rys. 60 Zależność zawartości etylenu i tlenku węgla od szybkości ogrzewania węgla i ekstraktu.



Rys.61 Zależność zawartości dwutlenku węgla w gazach od szybkości ogrzewania węgla i ekstraktu.



Rys. 62 Zależność stosunku węglowodorów do tlenków węgla w gazach od szybkości ogrzewania węgla i ekstraktu.

Zawartość etanu /odwrotnie niż zawartość metanu/ rośnie początkowo, osiągając maksimum przy szybkości 170 deg/min, a następnie maleje. Tworzące się podczas rozkładu termicznego ekstraktu cząsteczki etanu, przy wyższych szybkościach ogrzewania rozkładają się najprawdopodobniej z wydzieleniem cząsteczek metanu, powodując jednocześnie spadek zawartości wodoru.

VI. DYSKUSJA WYNIKÓW I WNIOSKI

Przeprowadzono badania nad wpływem szybkości ogrzewania węgla kamiennych na wydajność, skład, własności i strukturę produktów pirolizy. Przedmiotem badań były węgle w skali uwęglania od płomiennego do semikoksowego oraz ekstrakt z węgla gazowo-płomiennego.

Własności i budowa węgla wyjściowych oraz wydajności produktów w procesie ich pirolizy :

1. Własności badanych węgla zmieniają się charakterystycznie w miarę postępującego uwęglania : zawartość wilgoci, części lotnych oraz sumy tlenu, azotu i siarki maleją, natomiast zawartość pierwiastka C rośnie. Stosunkowo niską zawartość części lotnych /31,7%/ i wysoką zawartość pierwiastka C /81,7%/ wykazuje węgiel płomienny, co spowodowane jest wysoką zawartością fuzynitu /25,6%/.

Najwyższą zawartość wodoru wykazuje węgiel gazowy z kopalni Jankowice i węgiel gazowo-koksowy z kopalni Knurów. Węgle te wykazują również najniższe wartości wskaźnika aromatyzacji /N=5,0/.

Głównym składnikiem petrograficznym badanych węgla jest wityrynit, którego największą zawartość wykazuje węgiel ortokoksowy typ 35.2 z kopalni Gliwice /83,9%/. Węgiel płomienny /t.31-KJ/ i węgiel gazowo-koksowy /t.34-WW/ wykazują najniższą zawartość wityrynit /54-56%/. Węgle te zawierają duże ilości fuzynitu / > 25%/.

W miarę postępującego procesu uwęglania zachodzi wzrost stopnia upakowania warstw i stopnia uporządkowania w kierunku prostopadłym do warstw. Węgiel płomienny /t.31-KJ/ wykazuje stosunkowo wysoki stopień upakowania / $d_{002} = 0,360 \text{ nm}$ / oraz dużą wartość wysokości kryształitów / $L_c = 0,97 \text{ nm}$ /.

2. W procesie pirolizy węgla i ekstraktu otrzymywano półkoks, prasmołę, wodę i gaz. W miarę postępującego procesu uwęglenia, średnia /licząc w całym zakresie szybkości ogrzewania/ wydajność półkoksu rośnie, wody maleje, natomiast wydajność prasmoły i gazu rośnie osiągając maksimum dla węgla gazowego, następnie maleje.

W miarę wzrostu szybkości ogrzewania węgla: płomiennego /t.31-KJ/, ortokoksowego /t.35-G1/ i semikoksowego /t.37-W1/ wydajność półkoksu rośnie, a wydajność prasmoły zmienia się nieznacznie /dla węgla płomiennego wydajność prasmoły praktycznie się nie zmienia/. Pozostałe węgle wykazują odstępstwa od podanej zależności. Węgiel gazowo-płomienny /t.32-J/ i węgiel gazowy /t.33-J/ wykazują przy szybkości ogrzewania 170 deg/min minimum wydajności półkoksu i maksimum wydajności prasmół. Podobną zależność wykazują węgle gazowo-koksowe /t.34-Kn i WW/ oraz węgiel ortokoksowy /t.35-1M/ przy szybkości ogrzewania 100 deg/min. Węgale gazowo-koksowe wykazują ponadto w zakresie szybkości 380-600 deg/min spadek wydajności półkoksu i wzrost wydajności prasmół. Można stwierdzić, że istnieje optymalny zakres szybkości ogrzewania węgla /100-170 deg/min/, sprzyjający reakcjom rozkładu, przy którym wydajność prasmoły jest największa.

W procesie odgazowania węgla zachodzą reakcje rozkładu i kondensacji. Kształtowanie się wydajności poszczególnych produktów, jest wypadkową obu procesów. Przy powolnym ogrzewaniu zachodzą reakcje o niskich energiach aktywacji oraz reakcje kondensacji, w wyniku czego odszczepiają się niskocząsteczkowe produkty, tworzące prasmołę, gaz i wodę. Wyższe szybkości ogrzewania inicjują reakcje rozpadu o wysokich energiach aktywacji, powodując

oddzielanie się z układu węglowego większych fragmentów strukturalnych, natomiast z uwagi na krótszy czas odgazowania, reakcje kondensacji zachodzą w mniejszym stopniu /następuje wzrost wydajności prasmoły i spadek uzysku półkoku/. Przy wysokich szybkościach ogrzewania, rozkładowi podstawowych jednostek struktury na duże fragmenty towarzyszy ich krakowanie pod wpływem działania temperatury, zanim wydzielią się z układu, co powoduje obniżenie wydajności prasmoły i wzrost wydajności półkoku. Wzrost wydajności półkoku i spadek wydajności prasmoły przy wyższych szybkościach ogrzewania można również tłumaczyć następująco :

- a/ w miarę wzrostu szybkości ogrzewania maleje czas i stopień odgazowania węgla. Potwierdzają to próby odzyskania prasmoły "resztkowej" wskazujące, że ze wzrostem szybkości ogrzewania węgla, rośnie ilość nie wydzielonej prasmoły, wody i gazu,
- b/ w warunkach prowadzonego procesu /złóże stacjonarne/, wymiana ciepła między ziarnami węgla jest mała, Przy wyższych szybkościach ogrzewania poszczególne ziarna próbki ulegają termicznemu rozkładowi w niejednakowym stopniu. Potwierdzają to obserwacje mikroskopowe półkoków, z których wynika, że półkoksy otrzymane przy wyższych szybkościach ogrzewania /380 i 600 deg/min/ wykazują obecność ziaren nieodgazowanego, względnie słabo odgazowanego węgla.
- c/ można również przypuszczać, że ze wzrostem szybkości ogrzewania /przy szybkim chłodzeniu retorty po osiągnięciu w niej nad wsadem węglowym temperatury końcowej 873 K/ maleje faktyczna temperatura końcowa próbki węgla.

Przedstawione rozważania pozwalają wyjaśnić nie tylko wpływ szybkości ogrzewania na wydajność, ale również na skład,

własności i budowę otrzymanych produktów.

3. Ekstrakt z węgla gazowo-płomiennego charakteryzuje się znacznie wyższą zawartością części lotnych pierwiastka C i wodoru w porównaniu z węglem wyjściowym. Liczba pierścieni B w średniej cząsteczce ekstraktu jest dość niska i wynosi 1,7.

Średnia wydajność półkoksów z ekstraktu jest około 2 razy niższa, a średnia wydajność prasmoły około 4 razy wyższa niż z węgla wyjściowego. Wydajność półkoksów z ekstraktu w zakresie szybkości ogrzewania 5-380 deg/min rośnie, a wydajność prasmoły maleje, natomiast w zakresie 380-600 deg/min wydajność półkoksów maleje, a prasmoły wzrasta.

Własności i struktura otrzymanych półkoksów

4. Rodzaj otrzymanych półkoksów uzależniony jest od typu węgla wyjściowego, a szczególnie od jego własności koksowniczych. Z węgla płomiennego, nie wykazującego własności koksowniczych otrzymano półkoksy sproszkowane, natomiast z węgla semikoksowego o słabych własnościach koksowniczych - półkoksy zlepione, częściowo w kawałkach, które łamią się i rozsypują przy dotknięciu. Półkoksy otrzymane podczas pirolizy węgla z kopalni Jankowice /t.32-J i t.33-J/ są lekko i średnio spieczone, natomiast z węgla gazowo-koksowych - średnio spieczone, spieczone i spękane. Z węgla ortokoksowych otrzymano półkoksy spieczone, silnie wydęte /zajmujące całą objętość retorty/ o strukturze piankowej.

Wpływ szybkości ogrzewania na wygląd półkoksów najbardziej uwidaczniał się w przypadku węgla gazowo-płomiennego i gazowego oraz węgla gazowo-koksowych. Przy wyższych szybkościach ogrzewania tych węgla, otrzymane półkoksy były bardziej spieczone, zwarte oraz twardsze, a jednocześnie bardziej spękane, co związane może być z rozszerzeniem zakresu temperatur stanu plastycznego.

Nie stwierdzono natomiast wyraźnego wpływu szybkości ogrzewania na wygląd półkoksów z węgla ortokoksowych.

5. W miarę wzrostu stopnia uwęglenia węgla wyjściowych, średnia /licząc w całym zakresie szybkości ogrzewania/ zawartość części lotnych w półkoksach zmienia się w niewielkich granicach 12,0-17,4 %, przy czym nie stwierdzono wpływu stopnia uwęglenia węgla $/C^{daf}, V^{daf}/$ na zawartość części lotnych w półkoksach.

Zawartość części lotnych w półkoksach na ogół rośnie ze wzrostem szybkości ogrzewania węgla - najsilniej dla węgla płomiennego i gazowo-płomiennego, a najsłabiej dla węgla semikoksowego. Półkoks z węgla gazowego otrzymany przy szybkości 170 deg/min oraz półkoksy z węgla gazowo-koksowych i ortokoksowego /t.35-1M/ "100 deg/min" wykazują minimum zawartości części lotnych. Wymienione węgle przy tych szybkościach ogrzewania wykazywały minimum wydajności półkoksów.

W całym zakresie szybkości ogrzewania, proces odgazowania najintensywniej zachodził dla węgla gazowego /średni stopień odgazowania $SO_{\text{gr}} = 65,3\%$ / i gazowo-koksowego, a najsłabiej dla węgla semikoksowego $/SO_{\text{gr}} = 27,9\%$ /.

W miarę wzrostu szybkości ogrzewania maleje na ogół stopień odgazowania węgla. Jednocześnie następuje niewielki spadek zawartości pierwiastka C oraz wzrost zawartości wodoru i sumy zawartości tlenu, azotu i siarki w półkoksach.

6. Średnie wskaźniki aromatyzacji N półkoksów, niezależnie od typu węgla wyjściowego są zbliżone i wahają się w granicach 7,3-8,3. W miarę wzrostu szybkości ogrzewania węgla, wskaźnik aromatyzacji N i liczba pierścieni B w średniej cząsteczce

półkoksów na ogół maleją. Wszystkie półkoksy wykazują wyższą liczbę pierścieni niż węgle wyjściowe. Największy przyrost liczby pierścieni podczas odgazowania wykazuje węgiel gazowy, a najmniejszy węgiel semikoksoy. Wartość przyrostu liczby pierścieni na jednostkowy stopień odgazowania $\frac{\Delta B}{SO}$ maleje ze wzrostem szybkości ogrzewania. Może to być spowodowane mniejszym stopniem rozkładu substancji węglowej przy wyższych szybkościach ogrzewania /krótszy czas pirolizy przy wyższych szybkościach ogrzewania powoduje również osłabienie procesów kondensacyjnych/.

Półkokso otrzymany z węgla gazowego przy szybkości ogrzewania 170 deg/min, wykazuje maksimum przyrostu liczby pierścieni na jednostkowy stopień odgazowania $\frac{\Delta B}{SO}$. Może to wynikać z najkorzystniejszych warunków rozkładu tego węgla przy szybkości 170 deg/min /maksimum wydajności prasoły/, powodujących wzrost aromatyzacji i liczby pierścieni półkoksów.

7. Dyfraktogramy wszystkich półkoksów wykazują występowanie dobrze wykształconego pasma 002, bardzo rozmytego pasma 100 oraz maksimów w zakresie niskich kątów ugięcia $\theta = 5-8^\circ$. Obecność maksimów w zakresie niskich kątów ugięcia, może świadczyć o występowaniu w półkoksach pakietów lamel o takich wymiarach $d=0,884 - 0,554$ nm/ lub też o występowaniu w układzie takiej uprzywilejowanej odległości między pakietami lamel o innych wymiarach. Pasma te mogą również być związane z obecnością pierwiastka C rentgenograficznie amorficznego lub występującego w pojedynczych warstwach.

Dyfraktogramy półkoksów w porównaniu z węglami charakteryzują się lepszym wykształceniem pasma 002 i 100 oraz częściowym zanikiem maksimów w zakresie niskich kątów ugięcia i pasma χ /za wyjątkiem półkoksów z węgla płomiennego/.

W miarę postępującego procesu uwęglenia węgla wyjściowych, rośnie średni stopień upakowania warstw półkoksów. Szybkość ogrzewania praktycznie nie wpływa na zmianę odległości między warstwicami d_{002} w półkoksach, za wyjątkiem półkoksów z węgla płomiennego, dla których odległość między warstwicami d_{002} rośnie ze wzrostem szybkości ogrzewania.

Średnie wysokości krystalitów półkoksów rosną w miarę wzrostu uwęglenia węgla, od płomiennego do ortokoksowego /t.35.2-G1/. Półkoksy wykazują wyższy stopień uporządkowania struktury niż próby wyjściowe.

Stopień uporządkowania struktury półkoksów zmienia się w niewielkich granicach ze wzrostem szybkości ogrzewania węgla.

Stwierdzono jednak, że najwyższe wysokości krystalitów wykazują półkoksy otrzymane podczas pirolizy z szybkościami ogrzewania, przy których uzyskano maksymalne wydajności prasmół.

Proces porządkowania się struktury półkoksów uwarunkowany jest odpowiednią ruchliwością krystalitów w stanie plastycznym. Tworzące się podczas ogrzewania węgla ciasto plastyczne charakteryzuje się wyższą trwałością termiczną przy wyższych szybkościach ogrzewania, o czym może świadczyć wygląd półkoksów z węgla od gazowo-płomiennego do gazowo-koksowego i semikoksowego /bardziej spieczone i zwarte przy wyższych szybkościach ogrzewania/.

Wykształcające się krystality mają więc lepsze warunki do wzajemnej orientacji przy wyższych szybkościach ogrzewania.

Jednocześnie, ze wzrostem szybkości ogrzewania maleje czas przebywania w stanie plastycznym, a tym samym okres porządkowania się krystalitów. Można również przypuszczać, że procesy kondensacyjne przy wyższych szybkościach ogrzewania zachodzą w mniejszym stopniu. Wynika stąd, że występują optymalne szybkości ogrzewania węgla, przy których struktura półkoksów jest najlepiej uporządkowana.

8. Półkoksy otrzymane z węgla od płomiennego do gazowego są optycznie izotropowe, natomiast półkoksy z węgla od gazowo-kokso-owego do semikokso-owego wykazują optyczną anizotropię. Rodzaj i natężenie anizotropii zależy od typu węgla wyjściowego i szybkości ogrzewania.

Półkoksy z węgla gazowo-kokso-owych wykazują anizotropię drobnoziarnistą o natężeniu na ogół słabym. W półkoksie z węgla ortokokso-owego z kopalni 1 Maja otrzymanym przy szybkości 5 deg/min występują obszary wykazujące anizotropię drobnoziarnistą o słabym, średnim i silnym natężeniu. W półkoksach z tego węgla otrzymanych przy wyższych szybkościach ogrzewania, pojawiają się nowe typy anizotropii charakterystyczne dla układów złożonych z jednostek o wyższym stopniu aromatyzacji /anizotropia gruboziarnista i łuskowa/. Podobnie, jak węgiel ortokokso-owy z kopalni 1 Maja, zachowuje się węgiel ortokokso-owy z kopalni Gliwice. Ilość obszarów wykazujących anizotropię drobnoziarnistą i gruboziarnistą maleje ze wzrostem szybkości ogrzewania, a rośnie ilość obszarów wykazujących anizotropię łuskową.

Zupełnie odmienną strukturę wykazują półkoksy z węgla semikokso-owego z kopalni Wałbrzych. W strukturze półkoks-owego otrzymanego przy szybkości 5 deg/min występują ziarna izotropowe, ziarna wykazujące anizotropię drobno i gruboziarnistą oraz ziarna wykazujące anizotropię kawałkową o słabym i średnim natężeniu. W półkoksach otrzymanych przy wyższych szybkościach ogrzewania pojawiają się ziarna o zaokrąglonych brzegach lub porowate, wykazujące anizotropię typową dla węgla gazowo-kokso-owych /anizotropia drobnoziarnista o różnym natężeniu/, tak jak gdyby niektóre ziarna, dające półkoks optycznie izotropowy przy szybkości, 5 deg/min, podczas

pirolizy z wyższymi szybkościami ogrzewania przeszły przez stan plastyczny z utworzeniem obszarów optycznie anizotropowych. We wszystkich półkoksach z węgla semikoksowego przeważają jednak obszary izotropowe.

Badania mikroskopowe potwierdzają pogląd na proces pirolizy węgla, jako proces rozkładu i syntezy nowych produktów. Nawet węgiel semikoksowy, charakteryzujący się stosunkowo dużą odpornością termiczną, ulega przemianie pod wpływem działania temperatury z utworzeniem półkoku-produktu o odmiennych własnościach i budowie od węgla wyjściowego. Szczególnie odmienną strukturę wykazują półkoksy otrzymane przy wyższych szybkościach ogrzewania. Prawdopodobnie od skondensowanych układów aromatycznych węgla semikoksowego, przy wyższych szybkościach ogrzewania ulegają oderwaniu fragmenty budowy o wysokiej stabilności termicznej, które nie przechodzą do praski, ale pomagają w orientacji tworzących się krystalitów, względnie same łączą się w większe warstwy i porządkują w kierunku prostopadłym do warstw.

W miarę wzrostu szybkości ogrzewania węgla, zasięg i natężenie anizotropii na ogół są największe w półkoksach otrzymanych z szybkościami, przy których wydajność praski jest największa. Potwierdzają to wyniki badań rentgenograficznych, świadczące o tym, że struktura półkoksów jest najlepiej uporządkowana przy tych szybkościach ogrzewania węgla.

Najmniej porowate półkoks otrzymuje się z węgla płomiennego i semikoksowego, natomiast półkoks z węgla ortokoksowych cechują się najbardziej rozwiniętym układem makroporów.

W miarę wzrostu szybkości ogrzewania, ilość i wielkość porów rośnie, osiągając na ogół maksimum w zakresie 170-380 deg/min.

W odróżnieniu od półkoksów otrzymanych przy szybkości ogrzewania 5 deg/min, półkoksy otrzymane przy wyższych szybkościach ogrzewania mają pory o cienkich ściankach i podłużnych kształtach. We wszystkich półkoksach obserwuje się dobrze zachowaną strukturę komórkową fuzynitu.

9. W miarę wzrostu szybkości ogrzewania ekstraktu, zawartość części lotnych w półkoksach silnie rośnie, osiągając maksimum przy szybkości 170 deg/min, a następnie maleje. Średni stopień odgazowania ekstraktu jest wysoki i wynosi 66 %. Półkoksy z ekstraktu w porównaniu z półkoksami z węgla wykazują wyższą zawartość pierwiastka C, niższą zawartość sumy tlenu, azotu i siarki oraz niższy wskaźnik aromatyzacji i liczbę pierścieni w średniej części teczce.

Najwyższy stopień uporządkowania struktury wykazują półkoksy otrzymane z ekstraktu przy szybkościach ogrzewania 5 i 600 deg/min /półkoksy te wykazują jednocześnie najwyższy stopień odgazowania/. Przy tych szybkościach ogrzewania, wydajności prasmół z ekstraktu były najwyższe. Potwierdza to wniosek z badań węgla, że największy stopień uporządkowania struktury wykazują półkoksy otrzymane przy szybkości przy której wydajność prasmóły jest najwyższa. W półkoksach z ekstraktu występują obszary wykazujące anizotropię łuskową, drobnoziarnistą i gruboziarnistą. W miarę wzrostu szybkości ogrzewania ekstraktu wymiary łusek zwiększają się, natomiast natężenie anizotropii łuskowej maleje. Jednocześnie rośnie udział obszarów wykazujących anizotropię drobnoziarnistą i gruboziarnistą.

Skład i własności prasmół

10. Charakter prasmół zależy od rodzaju surowca wyjściowego i warunków prowadzenia procesu pirolizy. Badane prasmoły z węgla gazowo-płomiennego /t.32-J/ oraz z ekstraktu tego węgla /E-J/ różnią się znacznie pod względem składu chemicznego. Prasmoły z węgla zawierają około 2,5 razy mniej części rozpuszczalnych w eterze etylowym, niż prasmoły z ekstraktu, co związane jest z dużą zawartością wody i części wrzących do 373 K w prasmołach z węgla. Oleje neutralne prasmół z węgla zawierają ponadto około 3-4 razy więcej związków kwaśnych i parafin, około 5 razy więcej żywic i 1,5-2 razy mniej aromatów, niż oleje neutralne prasmół z ekstraktu.

W miarę wzrostu szybkości ogrzewania, zawartość w prasmołach otrzymanych z węgla, części rozpuszczalnych w eterze etylowym, związków zasadowych, oleju neutralnego, parafin i żywic maleje, natomiast zawartość części nierozpuszczalnych w H_2SO_4 , związków kwaśnych i aromatów rośnie. Wpływ szybkości ogrzewania ekstraktu na zawartość poszczególnych grup połączeń chemicznych w prasmołach jest mniejszy i na ogół wykazuje wartości ekstremalne przy szybkości ogrzewania 170 deg/min.

Prasmoły z ekstraktu miały wyraźny charakter aromatyczny - zawierały ponad 50 % aromatów w próbie wyjściowej. Stosunek aromatów do parafin, ze wzrostem szybkości ogrzewania zmieniał się następująco : prasmoła z węgla 1,0 - 2,5; prasmoła z ekstraktu 7,4-20,2; dla ekstraktu stosunek ten wynosił 21,4.

Analiza widm w podczerwieni olejów neutralnych oraz frakcji parafinowych i aromatycznych prasmół z węgla, prasmół z ekstraktu oraz ekstraktu potwierdziła znacznie większy udział struktur

aromatycznych w ekstrakcie i w prasmołach z ekstraktu w porównaniu z prasmołami otrzymanymi z węgla. Duża zawartość oleju neutralnego w prasmołach z ekstraktu /średnio około 65 %/ oraz znaczny udział struktur aromatycznych w tym oleju wskazuje na aromatyczno-alifatyczny charakter prasmół z ekstraktu. Ten aromatyczno-alifatyczny charakter ekstraktu i otrzymanych z niego prasmół związany jest niewątpliwie z obecnością w ekstrakcie około 45 % oleju antracenowego. Prasmoły z węgla wykazują wyraźny charakter alifatyczno-/naftenowo/-aromatyczny.

Badane prasmoły charakteryzowały się niską odpornością termiczną - podczas destylacji łatwo ulegały rozkładowi. Prasmoły z ekstraktu były bardziej stabilne /zawierały dużą ilość połączeń aromatycznych/, niż prasmoły z węgla. Szczególnie nietrwałą termicznie okazała się prasmoła otrzymana podczas pirolizy węgla gazowo-płomiennego z szybkością ogrzewania 600 deg/min. Wygląd, zawartość części lotnych, skład grupowy oraz widmo w podczerwieni pozostałości po destylacji tej prasmoły odpowiadają bardziej półkoksom, niż pakom.

Skład grupowy pozostałości po destylacji prasmół, otrzymanych podczas pirolizy węgla i ekstraktu, z szybkością 170 deg/min wskazuje na to, że prasmoły te są najbardziej stabilne.

Szybkość ogrzewania wywiera więc nie tylko wpływ na wydajność, ale też na skład i własności prasmół. Wydzielająca się podczas pirolizy prasmoła jest produktem powstałym w wyniku reakcji rozkładu i syntezy, zachodzących w układzie węglowym. Powolne ogrzewanie węgla powoduje, że reakcje te przebiegają w warunkach zbliżonych do równowagi, a pod postacią prasmoły opuszczają układ reakcyjny lotne, niżej cząsteczkowe związki. Zwiększenie szybkości

ogrzewania stwarza warunki do głębszego rozkładu substancji węglowej. Jednocześnie krótszy jest czas przebywania tworzących się lotnych produktów w strefie reakcji, a więc proces jest bardziej zachowawczy dla wydzielającej się prasmoły. Wysokie szybkości ogrzewania powodują jednak, że połączenia chemiczne wchodzące w skład prasmoły, zanim opuszczą strefę reakcji, poddawane są działaniu wysokiej temperatury, sprzyjającej reakcjom krakingu. Piroliza węgla z dużymi szybkościami dostarcza jednocześnie tworzącym się lotnym połączeniom wysokiej energii, umożliwiając szybkie wydzielenie się tych związków z układu węglowego. Prasmoła otrzymana przy dużych szybkościach ogrzewania węgla, zawiera więc w swym składzie między innymi, duże ugrupowania cząsteczkowe i niestabilne połączenia, które ulegają dalszym przemianom, szczególnie pod wpływem działania temperatury podczas destylacji.

Skład gazów pirolitycznych

11. Głównymi składnikami gazów otrzymanych z pirolizy węgla są metan /37-54 %/ i wodór /15-29%/.

W miarę wzrostu stopnia uwęglenia węgla wyjściowych, średnia zawartość wodoru w gazach rośnie, tlenku i dwutlenku węgla maleje, zawartość metanu rośnie osiągając maksimum dla węgla gazowo-koksowego /t.34-WW/, a następnie maleje, natomiast zawartości etanu i etylenu zmieniają się w niewielkich granicach.

Stosunek średnich zawartości węglowodorów do średnich zawartości tlenków węgla $\frac{/CH_4 + C_2H_6 + C_2H_4/ \text{śr}}{/CO + CO_2/ \text{śr}}$ w gazach rośnie od 1,6 dla węgla płomiennego /t.31-KJ/ do 6,2 dla węgla ortokoksowego /t.35-GL

Gaz z węgla semikoksowego wykazuje niższą wartość tego stosunku /4,9/. Obliczone na podstawie składu, średnie ciepło spalania gazów rośnie od 26.580 kJ/Nm³ dla węgla płomiennego /t.31-KJ/ do 33.900 kJ/Nm³ dla węgla ortokoksowego /t.35-1M/, a następnie maleje uzyskując 32.120 kJ/Nm³ dla węgla semikoksowego /t.37-Wł/.

W miarę wzrostu szybkości ogrzewania węgla, najbardziej charakterystyczne zmiany zawartości w gazach obserwuje się dla wodoru i metanu. Zawartość wodoru w gazach, ze wzrostem szybkości ogrzewania, zmienia się na ogół podobnie jak wydajność półkoku, a zawartość metanu, jak wydajność prasmoły. Szczególnie wyraźne podobieństwo występuje w zakresie szybkości 100-170 deg/min /maksimum wydajności prasmoły i zawartości metanu oraz minimum wydajności półkoku i zawartości wodoru/.

Można sądzić, że przy tych szybkościach ogrzewania istnieją dogodne warunki do usuwania z substancji węglowej, większych fragmentów strukturalnych, /wzrost wydajności prasmoły/ bogatszych w wodór, w wyniku czego zawartość wodoru w gazie jest niższa. Wydzielaniu się większych fragmentów strukturalnych przechodzących do prasmoły, towarzyszy rozrywanie mostków metylenowych -CH₂-. Najprawdopodobniej obniżenie się zawartości wodoru i wzrost udziału metanu związane jest również z łączeniem się wodoru atomowego z grupami metylenowymi.

12. Gaz z ekstraktu w porównaniu z gazami otrzymanymi podczas pirolizy węgla charakteryzuje się wysoką zawartością wodoru, bardzo wysoką /średnio 21 %/ zawartością etanu, wyższą zawartością etylenu, natomiast zawartości metanu, tlenku i dwutlenku węgla są niższe. Średni stosunek węglowodorów do tlenków węgla

$\frac{\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_4}{\text{CO} + \text{CO}_2}$ /śr jest wysoki i wynosi 7. Duży udział węglowodorów w gazie z ekstraktu powoduje, że obliczone ciepło spalania gazów jest wysokie i wynosi około $3,7 \cdot 10^4$ kJ/Nm³.

W zakresie szybkości ogrzewania 5-170 deg/min zachodzi spadek zawartości metanu i wzrost etanu, natomiast przy wyższych szybkościach ogrzewania zawartości metanu rośnie, a etanu maleje. Tworzące się podczas rozkładu termicznego ekstraktu cząsteczki etanu, przy wyższych szybkościach ogrzewania rozkładają się najprawdopodobniej z wydzieleniem cząsteczek metanu, powodując jednocześnie spadek zawartości wodoru.

Wpływ szybkości ogrzewania na wydajność i charakter produktów pirolizy uzależniony jest od stopnia uwęglenia węgla wyjściowych. Najkorzystniejszą szybkością ogrzewania węgla niżej uwęglonych /gazowo-płomienne i gazowe/ jest szybkość 170 deg/min. a węgla średniouwęglonych /gazowo-koksowe i ortokoksowe/ - 100 deg/min. Przy tych szybkościach ogrzewania uzyskuje się najwyższe wydajności prasoły i najniższe wydajności półkoksów, o najlepiej uporządkowanej strukturze /wysokości krystalitów są najwyższe, jednostki optycznie anizotropowe są stosunkowo duże, a zasięg i natężenie anizotropii również najwyższe.

W czasie prowadzenia procesu pirolizy z większymi szybkościami ogrzewania węgla niżej uwęglonych rośnie odporność termiczna tworzącej się masy plastycznej /zawartość, spistość i wytrzymałość półkoksów rośnie/. Powoduje to jak gdyby przesunięcie tych węgla w kierunku węgla wyżej uwęglonych.

Przy wyższych szybkościach ogrzewania niskocząsteczkowe układy wydzielające się z węgla semikoksowego, nie zdążą się rozłożyć na skutek krótkich czasów przebywania w podwyższonej temperaturze, powodując podwyższenie spiekalności i wytrzymałości półkoku, tworzenie się obszarów anizotropowych, charakterystycznych dla węgla gazowo-koksowych. Wyższe szybkości ogrzewania węgla semikoksowego powodują, jak gdyby przesunięcie tego węgla w stronę węgla niżej uwęglonych.

Prowadzenie procesu pirolizy węgla kamiennych niżej uwęglonych, z odpowiednimi szybkościami ogrzewania, może rozszerzyć możliwości wykorzystania tych węgla do produkcji paliw koksowych oraz otrzymywania prasmół o wyższej zawartości związków aromatycznych i gazów wzbogaconych w węglowodory. Stosowanie odpowiednich szybkości ogrzewania węgla wyżej uwęglonych /semikoksowy/ pozwala na polepszenie struktury otrzymanych półkoksów. Można przypuszczać, że szybkość ogrzewania będzie również jednym z czynników wpływających na własności oraz budowę półkoksów i koksów z mieszanek węglowych.

Panu prof.dr hab.inż. Stefanowi Jasieńce
składam najserdeczniejsze podziękowania za ukierunkowanie
tematu pracy oraz cenne rady i wskazówki udzielane
mi w trakcie wykonywania i podczas pisania niniejszej
pracy.

VII. LITERATURA CYTOWANA

1. Kowalski J., Wytłewanie paliw stałych, PWT, Katowice 1952.
2. Jasieńko S., Badania fizykochemiczne i strukturalne nad witrytami węgla kamiennych i ich stałymi produktami odgazowania. II. Proces odgazowania witrytów; skład chemiczny i struktura otrzymanych koksów, *Chemia Stosowana* 7, 135-154 /1963/.
3. Geguczadze R.A., Płasticzeskoje sostojanije uglej i ich reologiczeskaja charakteristika, *Chimija Twierdого Topliwa* Nr 3, 60-71 /1971/.
4. Kasatoczkin W.I., Problema molekularnogo strojenija i strukturalnaja chimija prirodných uglej, *Chimija Twierdого Topliwa* Nr 4, 17-21 /1969/.
5. Bronsztejn A.P., Makarow G.N., Gitis S.S., Płatonow W.W., Wlijanije skorosti nagrewa na termochimiczeskije prewraszczenija kuznieckich żirnych uglej, *Chimija Twierdого Topliwa* Nr 4, 50-56 /1971/.
6. Dryden J.G.C., *J. Inst.Fuel* 30, 193 /1957/, cyt.wg 24
7. Łure M.W., Tjutjunnikow Ju.B., Uganowskij M.Ł., Biełan Z.G., Issledowanije kinetiki gazowydielenija pri termochimiczeskich prewraszczenijach weszczestw uglej, *Chimija Twierdого Topliwa* Nr 5, 25-32 /1973/.
8. Szapiro M.D., Alterman Ł.S., Issledowanije uglej s uczetem ich makromolekularnogo strojenija, *Chimija Twierdого Topliwa* Nr 3, 12-19 /1971/
9. Berkowitz N., Cavell P.A., Elofson I.M., *Fuel* 40 /1961/ cyt. wg 10.
10. Jasieńko S., Badania fizykochemiczne własności oraz struktury węgla koksujących i otrzymanych z nich koksów, *Zeszyty Naukowe Politechniki Wrocławskiej, Chemia XI*, Nr 102, Wrocław 1965.
11. Fitzgerald D., *Trans.Faraday.* 52, 362 /1956/ cyt. wg 10.
12. Chermin H.A.G., van Krevelen D.W., *Fuel* 36, /1957/ cyt.wg 23.

13. Moczarow A., Griaznow N.S., Issledowanije kinetiki i mehanizma processa termicznego prewraszczenija uglej, Chimija Twierdogo Topliwa Nr 4, 94-99 /1969/.
14. Sklar M.G., Szustikow W.I., Łure M.W., Matematyczeskije modelirowanije kinetiki termicznego razłożenija uglej po dannym termograwimetriczeskogo analiza, Chimija Twierdogo Topliwa Nr 4, 7-21 /1970/.
15. Szapiro M.D., Spiekanije i koksoobrazowanije, Koks i Chimija Nr 6, 16-20 /1957/.
16. Kustow W.F., Koksowanije uglej kak kołloidnochimiczeskij process, Koks i Chimija Nr 8, 18-20 /1957/.
17. Miedwiediew K.P., O roli kołloidno-chimiczeskich processow w spiekaniu uglej i szicht, Koks i Chimija Nr 6, 16-20 /1962/.
18. Szapiro M.D., Alterman Ł.S., Płasticzeskoje sostojanije uglej kak sistema s kołloidnymi swojstwami, Koks i Chimija Nr 6, 10-15 /1962/.
19. Nesterenko L.L., Ważniejszije naprawlenija w razwitii niekotorych teoreticzeskich położenij chemii kamennyh uglej, Chimija Twierdogo Topliwa Nr 2, 6-21 /1970/.
20. Biełow K.A., Briukow J.W., Nesterenko L.L., Razdelenije ugołnoj płasticzeskoj massy na židkopodwiżnuju i twierduju czast, Koks i Chimija Nr 9, 8-13 /1965/.
21. van Krevelen D.W., Brennstoff - Chemie 37, 101 /1956/ cyt. wg 24.
22. Nadziakiewicz J., Kinetyka stanu plastycznego węgla a tworzenie się termobituménów, Koks, Smoła, Gaz 4, 11-17 /1959/.
23. Van Krevelen D.W., Schuyer J., Węgiel, Chemia węgla i jego struktura, PWN, Warszawa 1959.
24. Jurkiewicz J., Rosiński S., Karbochemia, PWT, Warszawa 1968.
25. Fijałkow A.S., Pszeniczkin R.A., Tijen L.S., Smirnow W.N., Mielnikowa N.A., Formirowanije struktury pri niskotemperaturnoj karbonizacji kamiennougolnogo pieka, Chimija Twierdogo Topliwa Nr 1, 167-170 /1971/.

26. Nadziakiewicz J., Kinetics of fluidity of coal and the chloroform - soluble extract, Fuel 37, 361-364 /1958/.
27. Roga B., Wnękowska L., Typy węgla z różnych zagłębi węglowych, Prace GIG, Komunikat Nr 101, Katowice 1951.
28. Ziółkowski J., Własności koksownicze macerałów węgla humusowych, Prace GIG, seria A. Komunikat Nr 237, Katowice 1959.
29. Hoffmann H., Hoehne K., Über das plastische Verhalten von Steinkohlen, Brennstoff - Chemie 35, 202 - 211, 269-275 /1954/.
30. Kröger C., Kuthe F., Gondermann H., Die phisikalischen und chemischen Eigenschaften der Steinkohlengefügebstandteile /Macerale/. IV. Swelling Index und Dilatometertest, Brennstoff-Chemie 38, 141-151 /1957/.
31. Kidawa H., Zmiany własności i struktury składników petrograficznych węgla kamiennych w procesie grafityzacji, Dysertacja, Politechnika Wrocławska, Wrocław 1976.
32. Bratek W., Składniki petrograficzne węgla gazowo-koksowego z kopalni Marcel - wydzielanie- własności, struktura, Praca dyplomowa, Politechnika Wrocławska, Wrocław 1970.
33. Kostikow I., Głuszczenko I.M., Sajluk Z.N., Mielniczuk A., Cerr G., Chemiczenko A.W., Issledowanie processa spiekaniya razlicznych uglej i ich petrograficzeskich ingredientow s pomoszczju radioaktywnych izotopow, Chimija Twierdogo Topliwa Nr 2, 24-30 /1971/.
34. Geguczadze R.A., Woprosy kinetiki, processa formirawaniya płasticzeskoj uolnoj massy, Chimija Twierdogo Topliwa Nr 1, 149-151 /1970/.
35. Roga B., Z Badań fizykochemicznych nad różnymi typami węgla koksujących, Przemysł Chemiczny 15, 362-379 /1931/.
36. Świętosławski W., Fizykochemia węgla kamiennych i procesu koksowania, PWT, Warszawa 1953.
37. Świętosławski W., Roga B., Chorąży M., Z badań nad poprawą jakości koksu górnośląskiego, Przemysł Chemiczny 16, 55-196 /1932/

38. Salcewicz J., Frankl Z., Szybkość ogrzewania, jako czynnik poprawy spiekalności węgla. Koks Smoła Gaz 6, 202-211 /1961/..
39. Szuba J., Michalik L., Węgiel J., Wasilewski P., Wpływ szybkości ogrzewania i końcowej temperatury odgazowania na wyniki procesu koksowania węgla, Koks Smoła Gaz 16, 262-268 /1971/.
40. Petruk K., Woprosy teorii formirowanija płastycznej massy i spiekanije uglej, Koks i Chimija Nr 5, 1-6 /1964/
41. Glianczenko W.D., Griaznow N.S., Reszetko A.N., Żurawlewa D.D., Issledowanije uglej s pomoszczju wysokotemperaturnogo mikroskopa, Chimija Twierdogo Topliwa Nr 1, 150 /1973/.
42. Zieliński H., Zmiany strukturalne węgla kamiennych w procesie odgazowania, Koks Smoła Gaz 1, 128-133 /1956/.
43. Jasieńko S., z badań fizykochemicznych nad zmianami struktury oraz własności węgla w procesach uwęglenia i karbonizacji, Zeszyty Naukowe Politechniki Wrocławskiej, Chemia VI, Nr 31, 39-111, PWN, Warszawa, Wrocław 1959.
44. Jasieńko S., Zakrawacz H., Zmiany strukturalne węgla niespiekających i węgla koksujących pod wpływem działania temperatury, Chemia Stosowana 7, 697-701 /1963/.
45. Sklar M.G., Szustikow W.I., Wirozub E.W., Chimija Twierdogo Topliwa Nr 3, 22-32 /1968/ cyt. wg 47.
46. Łure M.W., Sklar M.G., Szustikow W.I., Bragiłowskaja O.N., Matematyczeskije modelirowanije kinetiki termicznego rozłożenija sapropelitowego uglea, Chimija Twierdogo Topliwa Nr 4, 40-50 /1971/.
47. Sklar M.G., Izuczenije osobennostej molekularnoj struktury wieszczestw uglej metodom termicznej destrukcii, Chimija Twierdogo Topliwa Nr 4, 77-89 /1969/.
48. Sklar M.G., Sołdatienko E.M., Wałters N.A., Wlijanije skorosti nagrewa i izotermicznej wydierżki na strukturnyje prawraszczenija uglewoda w wieszczestwach uglej, Chimija Twierdogo Topliwa Nr 5, 58-64 /1974/.

49. Diamond R., A. study of some carbonized coals using new X-ray techniques, Proceedings of the Third Conference on Carbon, Pergamon Press, London - New York - Paris - Los Angeles, 1959, str. 367-375, cyt. wg 31.
50. Cartz L., Diamond R., Hirsch P.B., New X-ray data on coals, Nature 177, 500-502 /1956/ cyt. wg 31.
51. Bronsztejn A.P., Makarow G.N., Sanninskij B.W., Sliwinskaja J., Zakonomiernosti formirowanija mikrostruktury koksa w processie koksowanija gazowych uglej Kuzabsa, Chimija Twierdого Topliwa Nr 4, 22-27 /1970/.
52. Sklar M.G., Sołdatienko E.M., Bogojawlenskij K.A., O strukturnych izmienienijach wieszczestwa twiordych ostatków koksowanija, Chimija Twierdого Topliwa Nr 2, 149-150/1972/.
53. Sklar M.G., Sołdatienko E.M., Wałters N.A., K woprosu o formirowanii tonkoj struktury koksa pri termiczeskoj destrukcji uglej, Koks i Chimija Nr 1, 18-23 /1973/.
54. Jasieńko S., Badania fizykochemiczne zmian struktury oraz własności węgla w procesach uwęglenia i karbonizacji. Dysertacja, Politechnika Wrocławska, Wrocław 1957.
55. Kessler M.F., Vecerikova V., Einige Beziehungen der Qualitätsparameter von Koks, Brennstoff-Chemie 41, 369-374 /1960/.
56. Bratek K., Badania własności i struktury węgla z Rybnickiego Okręgu Węglowego, Dysertacja, Politechnika Wrocławska, Wrocław 1974.
57. Kasatoczkin W.I., Izw. A.N. SSSR, 10, 1401 /1953/ cyt.wg 43.
58. Gagarina M.I., Kasatoczkin W.I., Soczniewa J.W., Fajc E.N., Czerkinskaja K.T., Wlijanije skorosti nagrewe uglej na strukturnyje preobrazowanije i mechaniczeskije swojstwa koksa, Chimija Twierdого Topliwa Nr 6, 54-58 /1968/.
59. Jasieńko S., Badania fizykochemiczne i strukturalne nad witrytami węgla kamiennych i ich stałymi produktami odgazowania. I. Skład elementarny, własności koksownicze i struktura wizrytów, Chemia Stosowana 6, 475-510 /1962/.

60. Patrick J.W., Malcolm J.R., Reynolds J., Shaw F.A., Development of optical anisotropy in vitrains during carbonization, Fuel 52, 198-204 /1973/.
61. Sanada Y., Futura T., Kimura H., Honda., Formation of anisotropic mesophase from various carbonaceous materials in early stages of carbonization, Fuel 52, 143-148 /1973/.
62. Marsh H., Dachille F., Iley M., Walker P.L., Whang P.W., Carbonization and liquid-crystal /mesophase/ development. Part 4. Carbonization of coal - tar pitches and coals of increasing rank, Fuel 52, 253-261 /1973/.
63. Brooks J.D., Taylor G.H., The formation of some graphitizing carbons, w monografii Chemistry and Physics of Carbon, wyd.Walker P.L., Vol. 4, Marcel Dekker, Inc. New York 1968, str.243-284.
64. Marshall R.J., Murchison D.G., Dispersion of the optical properties of carbonized vitrinites, Fuel 50, 4-22 /1971/.
65. Goodarzi F., Murchison D.G., Optical properties of carbonized vitrinites, Fuel 51, 322-328 /1972/.
66. Heilpern S., Wasilewski P., Badanie własności optycznych koksu, Koks Smoła Gaz 16, 181-190 /1971/.
67. Ruland W., X-ray diffraction studies on carbon and graphite, w monografii Chemistry and Phisics of Carbon, Wyd. P.L.Walker Ir., vol. 4, Marcel Dekker, Inc. New York 1968, str.1-80.
68. Taylor G.H., Development of optical properties of coke during carbonization, Fuel 40, 465-472 /1961/.
69. Marsh H., Carbonization and liquid-crystal /mesophase/ development. Part 1., The significance of the mesophase during carbonization of coking coals, Fuel 52, 205-212 /1973/.
70. Marsh G., Foster J.M., Hermon G., Iley M., Carbonization and liquid-crystal /mesophase/ development. Part 2. Co-carbonization of aromatic and organic dye compounds, and influence of inerts, Fuel 52, 234-242 /1973/.

71. Marsh H., Foster J.M., Hermon G., Iley M., Melvin J.N., Carbonization and liquid-crystal /mesophase/ development. Part.3, Co-carbonization of aromatic and heterocyclic compounds containing oxygen, nitrogen and sulphur, Fuel 52, 243-252 /1973/.
72. Marsh H., Hermon G., Cornford Ch., Carbonization and liquid-crystal /mesophase/ development. Part.5, Importance of eutectic zones formed from nematic liquid crystal, Fuel 53, 168-171 /1974/.
73. Walker P.L., Carbon and Old but New Material, Carbon 10, 369-382 /1972/.
74. Patrick J.W., Reynolds M.J., Shaw F.H., Influence of carbonization conditions on the development of different types of optical anisotropy in cokes, Carbon 13, 509-514 /1975/.
75. Evans D.G., Hermann I.A., The porosity of brown coal char, Fuel 49, 119-125 /1970/.
76. Skljar M.G., Baskina E.B., Semisałow Ł.P., Zmienienie wnutrzennej powierzchni uglej pri ich termicznej destrukcji, Chimija Twierdого Topliwa Nr 4, 43-48 /1972/.
77. Toda Y., A study by density measurement of changes in pore structures of coals with heat treatment. I. Makropore structure, Fuel 52, 36-40 /1973/.
78. Ławring T.S., W, "Problemy rudnych miastorożdzienij". Izd. inostr. lit. Moskwa 1959, cyt. wg 77.
79. Ammosow I.I., Ammosowa J.M., Issledowanie izmieniennija mikrostruktury uglej pri termicznym wozdejstwie, Koks i Chimija Nr 5, 9-17 /1957/
80. Oelert H.H., Zur quantitativen Ultraspektroskopie an Steinkohler Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochemie 18, 876-880 /1965/.
81. Brown I.K., The infrared spectra of coals. I. Chem.Soc. 745-752 /1955/, Infrared studies of carbonised coals, I.Chem. Soc. 752-757 /1956/.
82. Kokin N.A., Miroszniczenko M.M., Issledowanie infrakrasnych spektrow pogłazszenija twerдых ostatkow termicznej obrabotki żirnogo uгля, Chimija Twierdого Topliwa Nr 2, 134-141 /1971/.

83. Shih J.W., Osawa Y., Fuji S., Infra - red spectra of heat treated coal, Fuel 51, 153-155 /1972/.
84. Turowska A., Próby ustalenia zależności między elementarnym składem węgla, a składem gazu otrzymanego przy oznaczaniu części lotnych, Koks Smoła Gaz 5, 151-156 /1960/.
85. Aronow S.G., Nesterenko L.L., Chimija Twierdych Goriucznych Iskopajemych, Wydawnictwo Charkowskiego Uniwersytetu, Charkow 1960.
86. Więckowska J., Roga B., Jasieńko S., Badania fizykochemiczne nad procesem wytłewania węgla kamiennych w złożu stacjonarnym i fluidalnym, Prace Naukowe. Instytutu Chemii i Technologii Nafzy i Węgla Politechniki Wrocławskiej Nr 9, Wrocław 1972.
87. Kekin N.A., Skljjar M.G., Połaguta T.S., Nikitina T.E., Opredelenija vychoda produktow termiczeskoj destrukcji organiczeskogo wieszczestwa uglej w wakuumie, Chimija Twierdogo Topliwa Nr 3, 71-76 /1973/.
88. Müller W.J., Graf E., Technologie der Brennstoffe, Wien 1945, cyt. wg 108.
89. Ruszczew D.D., Koksochemiczesko proizwodstwo, "Technika", Sofia 1973, cyt. wg 97.
90. Bobrow A.J., Rembaszewskij A.G., Wlijanije skorosti nagrewa na sostaw i swojstwa produktow destrukcji uglej, Koks i Chimija Nr 3, 12-15 /1968/.
91. Roga B., Węgiel kamienny, przeróbka i użytkowanie, PWT, Stalinogród 1954.
92. Dress K., Kowalski J., Brennstoff - Chemie 15, 221-261 /1934/, cyt. wg 1.
93. Olszanieckij L.G., Wietrowa A.K., Metod opredelenija vychoda i sostawa produktow termiczeskogo razłożenija uglej, Chimija Twierdogo Topliwa Nr 5, 14-19 /1974/.
94. Sklar M.G., Intensyfikacija koksowanija i kaczestwo koks, "Metallurgija", Moskwa 1976.
95. Aronow S.G., Sklar M.G., Tjutjunnikow Ju.B., Kompleksnaja chimiko-technologiczeskaja piererabotka uglej, Technika, Kijew 1968.

96. Głuszczenko J.M., Prognoz kaczestwa koksa, Metalurgia, Moskwa 1976.
97. Ruszczew D.D., Chimija Twierdого Topliwa, "Chimija", Leningrad 1976.
98. Van Krevelen D.W., Huntjens F.J., Dormans H.N.M., Chemical Structure and Properties of Coal, XVI-Plastic Behaviour on Heating, Fuel 35, 462-475 /1956/.
99. Moczarow W.W., Glanczenko B.D., Grjaznow N.S., Łobonowa L.I., Krikunowa N.K., Deriwatograficzeskij analiz uglej pri wysokich skorostjach nagrewa, Chimija Twierdого Topliwa Nr 1, 149 /1973/.
100. Sklar M.G., Tjutjunnikow Ju.B., Laboratornaja praktika po chimii twierdych gorjuczich iskopajemych, Izd. Ch.G.I., Charkow 1962.
101. Kowalski J., Rosiński S., Chemia i technologia węgla brunatnego, Tom I, PWN, Warszawa 1957.
102. Kröger C., Brücker R., Über die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Steinkohlengefügebstandteile. XIV. Die Hochvakuumzersetzung, Brennstoff - Chemie 42, 245-254 /1962/.
103. Kröger C., Brücker R., Über die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Steinkohlengefügebstandteile. XV. Hochvakuum-pyrolyse und Kohlekonstitution, Brennstoff - Chemie 42, 305-311 /1962/.
104. Kröger C., Uarath P., Über die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Steinkohlengefügebstandteile. XVI. Der Einfluss von Inkohlung und Abbauart auf die Ergebnisse der Hochvakuum-pyrolyse, Brennstoff-Chemie 44, 9-15 /1964/.
105. Kröger C., Goebgen H., Klusmann A., Über die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Steinkohlengefügebstandteile, XVII, Die Teere der Hochvakuum-schwelung, Brennstoff-Chemie 44, 170-178 /1964/.
106. Kamniewa A.I., Chimija gorjuczich iskopajemych, Chimija, Moskwa 1974.

107. Ouchi K., Honda H., Pyrolysis of Coal I-Thermal Cracking of Phenolformaldehyde Resins Taken as Coal Models Fuel 38, 429-443 /1959/.
108. Kwiatkowski E., Zarys technologii chemicznej węgla kamiennego, PWT, Warszawa 1954.
109. Bronsztejn A.P., Makarow G.N., Akułow P.W., Grigorjew N.P., Termochimiczeskije prewraszczeniija azota organiczeskoj massy kuznieckich uglej grupy G6, Chimija Twierdogo Topliwa Nr 2, 48-54 /1975/.
110. Jasieńko S. i współpracownicy, Określenie zależności między strukturą, a własnościami węgla gazowo-płomiennego i produktów jego ekstrakcyjnej i termicznej depolimeryzacji, Wrocław, Politechnika Wrocławska 1976, praca w dokumentacji Głównego Instytutu Górnictwa.
111. Rusin E., Ekstrakcyjna dezintegracja węgla kamiennego i własności ekstraktów, Prace Naukowe Instytutu Chemii i Technologii Nafty i Węgla Politechniki Wrocławskiej Nr 18, Wrocław 1973.
112. Zieliński H., Współczesne metody koksowania, Wyd. Śląsk, Katowice 1967.
113. Kulczycka J., Szybka piroliza paliw stałych w płazmie argonowej, Prace GIG, Komunikat nr 549, Katowice 1972.
114. Ihnatowicz M., Badania nad szybką pirolizą węgla kamiennych, Prace GIG Komunikat Nr 522, Katowice 1971.
115. Van Heek K.H., Jüntgen H., Reaktionen von Kohle in Hochtemperatur-Plasmen, Glückauf-Forsch-He 32, 45-50 /1972/.
116. Karn F.S., Friedel R.A., Sharkey A.G., Studies of the solid and gaseous products from laser pyrolysis of coal, Fuel 51, 113-115 /1972/.
117. Joy W.K., Lander W.R., Pritchard E., Laser heating of pulverized coal in the source of a time - of-flight mass spectrometer, Fuel 49, 26-38 /1970/.
118. Rapid devolatilization and hydrogasification of bituminous coal, Fuel 55, 121-128 /1976/.

119. Peters W., Chemie Ingenieur Technik, Jg.32, 1960, nr 3, s. 178-184, cyt. wg 112.
120. Peters W., Gas u.Wasserfach, Jg. 98, 1957, nr 21, s.517-524, cyt. wg 112.
121. Karasew W.A., Czuchanow Z.F., Wysokoskorostnoj piroliz kansko-aczinskih uglej pri małom wremeni kontakta paregazowej smiesi z topliwom w reakcionnoj zonie, Chimija Twierdogo Topliwa Nr 3, 28-36 /1974/.
122. Bertling N., Peters W., Über die Konstitution von Teeren aus der Schnellschwelung, Erdöl und Kohle 18, 286-294 /1965/.
123. Budjak N.F., Ljublin W.S., Ławrowa M.P., Issledowanije processa wysokoskorostnogo rozłpżenija irsza-borodinskogo ugla, Koks i Chimija Nr 5, 10-13 /1965/.
124. Kaszuriczew A.P., Kowjazina L.A., Kobzew J.N., Termiczieskoja piererabotka ekibastuzskogo ugla primenitelno k energo-technologiczieskomu jego ispolzowaniju Chimija i Technołogija Topliw i Maseł Nr 1, 42-48 /1961/.
125. Podkowa K., Wpływ uziarnienia węgla na szybkość fluidyzacji w procesach jego termicznej obróbki, Koks Smoła Gaz 15, 210-214 /1970/.
126. Jones J.F., Eddinger R.T., Seglin L., Chem.Eng.Progr. 62, 73 /1966/, cyt. wg 86.
127. Stone H.N., Barchelor J.D., Johnstone H.F., Ind.Eng.Chem.46, 2458 /1954/, cyt. wg 86.
128. Riedl H.G., Tierhoff H., Seidel M., Über die Wirbelschichtschwelung von Steinkohlen, Freiburger Forschungshefte Nr A-405, 7-20 /1967/.
129. Nadziakiewicz J., ~~N~~beracki J., Pollak K., Stan badań nad karbonizacją miazłów węgla energetycznych w złożu fluidalnym, Koks Smoła Gaz 14, 238-244 /1969/.
130. Kulikowski G., Nadziakiewicz J., Warmuziński J., Fluidalne odgazowanie węgla. Wpływ warunków technologicznych na jakość półkoku, Koks Smoła Gaz 5, 138-146 /1960/.

131. Liberacki J., Pollak K., Nadziakiewicz J., Zieliński H., Niektóre parametry autotermicznej karbonizacji węgla w zawieszynie, Koks Smoła Gaz 15, 357-362 /1970/.
132. Boduszyński M., Dobiech T., Zagadnienie stabilności smół z szybkiego odgazowania węgla kamiennego - Badania wstępne zmian składu, Koks Smoła Gaz 21, 222-225 /1976/.
133. Ihnatowicz A., Rusin E., Opracowanie sposobu otrzymywania bezdymnego paliwa z miazłów węgla płomiennych metodą odgazowania i aglomeracji; Praca w dokumentacji GIG 1963 i 1964, cyt. wg 114.
134. Loison R., Chaurin R., Chim.et.Ind.91, 269 /1964/, cyt.wg 111.
135. Eddinger R.T., Friedman L.D., Rau E., Devolatilization of Coal in a Transport Reactor, Fuel 45, 245-252 /1966/.
136. Sklar M.G., Szustikow B.I., Uspechi issledowanij w oblasti termicznej destrukcji uglej, Chimija Twierdого Topliwa Nr 2, 30-39 /1970/.
137. Rusin E., Pawlak L., Potyka W., Wytłewanie pozostałości stałych po ekstrakcji węgla kamiennego, Koks Smoła Gaz 20, 69-72 /1975/.
138. Opritow W.W., Laboratornyje issledowanija chemicznych produktow niepererywnogo processa koksowanija uralskich uglej, Chimija Twierdого Topliwa Nr 1, 74-79 /1975/.
139. Zilberbrandt A.M., Korowkina L.A., Nowikowa N.B., Rogajlin M.I. Termiczeskije przewraszczenija kamiennych uglej i niekotorych uglegrafitowych materialow, Chimija Twierdого Topliwa Nr 1, 50 /1976/.
140. Jasieńko S. i współpracownicy, Badania fizykochemiczne nad ustaleniem zależności między strukturą, a własnościami technologicznymi węgla i produktów ich pirolizy, Politechnika Wrocławska, Wrocław 1975, praca w dokumentacji Głównego Instytutu Górnictwa.
141. Jasieńko S., Bratek W., Szybka piroliza niskouwęglonych węgla kamiennych, Cz.I. Wpływ szybkości ogrzewania na wydajność produktów pirolizy, Koks Smoła Gaz /w druku/.

142. Jasieńko S., Bratek W., Szybka piroliza niskouwęglonych węgla kamiennych, Cz.II Wpływ szybkości ogrzewania na własności i strukturę półkoksów, Koks Smoła Gaz /w druku/.
143. Ratajczak E.A., Ahland E., Laboratoriumsentursuchungen über Ausbeuten bei der Schnellschwellung, Glüskauf - Forsch - He 33, 240-246 /1972/.
144. Kotelenec M.S., Nowikow W.N., Gorełow P.N., Noskowa L.W., K standartizacji laboratornego metoda opredelenija wychoda chemiczeskich produktow koksowanija, Koks i Chimija Nr 3, 32-34 /1977/.
145. Gusew N.S., Żgun L.M., Koszelew A.A., Issledowanije processa termiczeskogo razłożenija uglej pri razlicznych skorostjach nagrewanija, Chimija Twierdogo Topliwa Nr 6, 122-124 /1972/.
146. Dziubalski R., Korta A., Lasoń M., Doświadczalna retorta laboratoryjna do badania procesów pirolizy i aktywacji, zachodzących przy przepływie gazów przez materiały pochodzenia organicznego, Koks Smoła Gaz 21, 229-231 /1976/.
147. Szuba J., Technologia smoły węglowej, WNT, Warszawa 1973.
148. Frank H.G., Brennstoff-Chem., 34, 37 /1953/, cyt.wg 24.
149. Turenko F.P., Naprawlenije piererabotki kamennougołnoy smoły i fusow połukoksowanija, Chimija Twierdogo Topliwa Nr 2, 93-97 /1975/.
150. Brooks J.D., Steven J.R., Neutral Components of Higher Molecular Weight in Low-temperature Coal Tars Fuel 43, 87-103 /1964/.
151. Lewin I.S. i współpracownicy, Issledowanije sostawa propitywajuszczego matereriała dla elektrodnych izdelij na osnowie piroliznoy smoły, Chimija Twierdogo Topliwa Nr 1, 114-119 /1975/.
152. Mandelbaum M., Oznaczenie składu grupowego hydrogenizatów węglowych metodą chromatografii adsorpcyjno-elucyjnej, Koks Smoła Gaz 22, 17-20 /1977/.
153. Bronsztein A.P., Makarow G.N., Płatonow W.W., Wlijanije usłowij nagrewanija na obrazowanije kistorodsoderżaszczich sojedenenij kuzneckich żirnych uglej, Chimija Twierdogo Topliwa Nr 5, 20-27 /1974/.

154. Birjukow Ju.W., Nesterenko L.L., Jurina L.W., Trofimowa G.W., Djaczenko Ju.W., Chromatograficzeskije issledowanija komponentow židkich nieletuczich sostawlojuszczich ugolnoj płaściczeskoj massy, Chimija Twierdого Topliwa Nr 5, 132-138 /1976/.
155. Nesterenko L.L., Trofimowa W.G., Izuczenije židkopodwižnych neletuczich produktow obrazujuszczichsja iz sapropelita, liptobiolita i gorjuczich słańców, pri termiczeskoj ich destrukcii w centrobiežnom pole, Chimija Twierdого Topliwa Nr 1, 31-35 /1974/.
156. Więckowska J., Rutkowski M., Wpływ składu grupowego lepszczia pochodzenia ropnego na własności brykietów z mułów węglowych, Koks Smoła Gaz 21, 270-275 /1976/.
157. Makarow G.N., Bronsztein A.P., Płatonow W.W., Wlijanije usłowij nagrewa na obrazowanije uglewodorodow w otdełnych stadiach termiczeskoj destrukcji uglej, Koks i Chimija Nr 9, 6-9 /1974/.
158. Rumjancewa Z.A., Karawajew N.M., Burjakowa E.P., Perednikowa Z.M., Sostaw i swojstwa nejtralnych kisłorodnych sojedinienij smoły pożukoksowanija kamennogo ugla, Chimija Twierdого Topliwa Nr 1, 159 /1973/.
159. Rumjancewa Z.A., Burjakowa E.P., Perednikowa Z.M., Grigona, Karawajew N.M., Izuczenije funkcionalnogo sostawa nejtralnych kisłorodnych sojedinienij pierwicznej kamennougolnoj smoły Chimija Twierdого Topliwa Nr 3, 94-102 /1973/.
160. Mariicz L.J., Lenkewicz Ž.K., Issledowanije smoły piroliza kamennogo ugla metodom kapillarnoj chromatografii, Chimija Twierdого Topliwa Nr 6, 95-100 /1973/.
161. Słowik A., Zastosowanie chromatografii kolumnowej do analizy produktów karbo- i petrochemicznych, Koks Smoła Gaz 18, 142-144 /1973/.
162. Estep P.A., Childers E.E., Kovach J.J., Karr C.Jr., Quantitative Ultraviolet Determination of C₁₀-C₁₅ Naphtalenes in Hydrocarbon Oils, Analytical Chemistry 38, 1847-1851 /1966/.

163. Karr C.Jr., Childers E.E., Warner W.C., Estep P.A., Analysis of Aromatic Hydrocarbons from Pitch Oils by Liquid Chromatography on Gas Chromatography Analog, Analytical Chemistry 36, 2105-2108 /1964/.
164. Kuczyński W., Wiewiórowski M., Gołankiewicz K., Kumider J., Uřbaniak H., Skład chemiczny smoły wytlewnej z węgla humusowych, IV. Badanie frakcji fenolowej części smoły węgla brunatnego nie destylującej do temperatury 280^o pod ciśnieniem atmosferycznym, Przemysł Chemiczny 45, 204-208 /1966/.
165. Rusin A., Spektrofotometryczna analiza w zakresie nadfioletu ekstraktów i hydrogenizatów węglowych, Prace Naukowe Instytutu Chemii i Technologii Nafty i Węgla Politechniki Wrocławskiej Nr 26, Wrocław 1976.
166. Kulczycka J., Rusin A., Zastosowanie chromatografii żelowej oraz spektrofotometrii w nadfiolecie do analizy składu hydrogenizatów węglowych, Koks Smoła Gaz 20, 34-40 /1975/.
167. Klesment I.R., Ob obrazowaniu parafinow i olefinow pri niskotemperaturnom razłożeniu estonskiego gorjuczego słańca kukersita, Chimija Twierdogo Topliwa Nr 3, 112-118 /1973/.
168. Klesment I.R., Sosław alifaticzeskich sojedinienij tjazełoj smoły połukoksowanija estonskiego słańca kukersita, Chimija Twierdogo Topliwa Nr 4, 122-127 /1975/.
169. Trofimowa W.G., Sostow židkopodwižnych neletuczich produktow obrazowawszichsja pri termiczeskoj destrukcii sapropelita, liptobiolita i gorjuczich słańców, Chimija Twierdogo Topliwa Nr 5, 76-80 /1974/.
170. Bronsztejn A.P., Makarow G.N., Płatonow W.W., Issledowanie termochimiczeskich prewraszczenij organiczeskoj massy ugla technologiczeskoj grupy K₂, Chimija Twierdogo Topliwa Nr 1, 10-16, /1974/.
171. Marzec A., Bodzek D., Badanie składu produktów upłynnienia węgla pochodzących z perspektywicznych procesów jego przeróbki za pośrednictwem wysokorozdzielczej spektrometrii masowej, Koks Smoła Gaz 21, 185-188 /1976/.

172. Byczew M.I., Zwegilskij D.S., Belokon W.G., Matyskin W.I., Gorłacz N.G., Żurawlew W.I., Pētroliticeskaja mass-spektrometrija uglej pri nizkich juonizirujuszczich naprjaženijach, Chimija Twierdogo Topliwa Nr 1, 43-49 /1976/.
173. Byczew M.I., Zwegilskij D.S., Gorłacz N.G., Żurawlew W.I., Polakowa A.A., Interpretacija mass-spektrow produktow piroliza uglej, Chimija Twierdogo Topliwa Nr 5, 114-121 /1976/.
174. Jurkiewicz J., Zieliński H., Prace IMH, Gliwice 1955, cyt. wg 24.
175. Jurkiewicz J., Nowe ujęcie systematyki paliw stałych na podstawie analizy elementarnej, Prace GIG, Komunikat Nr 73, Katowice 1950.
176. Jurkiewicz J., Prawidłowy układ węglowodorów jako podstawa systematyki związków organicznych, Nafta 10, 12-16/1954/.
177. Waksmundzki A., Suprynowicz Z., Pietrusińska T., Kontrola składu gazu ziemnego i gazów przemysłowych syntezy amoniaku metodą chromatografii gazowej, Chemia Stosowana 12, 457-468 /1968/.
178. Madison J.J., Analysis of Fixed and Condensable Gases by Two - Stages Gas Chromatography, Analytical Chemistry 30, 1859-1862 /1958/
179. Greene S.A., Moberg M.L., Wilson E.J., Separation by Gas Adsorption Chromatography, Analytical Chemistry 28, 1369-1370 /1956/.
180. Zieliński E., Zastosowanie neonu jako eluentu w aparacie chromatograficznym do oznaczania helu w gazach, Chemia Analityczna 5, 605-610 /1960/.
181. Guerrant G.O., Portable Instruments Based on Flame Ionization Detectors for Analysis of Air for Trace organic constituents, Analytical Chemistry, 37, 516-520 /1965/.
182. Żuwowickij A.A., Turkel'taub N.M., Gazowaja chromatografija, Gostoptechizdat, Moskwa 1962.
183. Cvejanowich G.J., Separation and Analysis of Mixtures of Hydrocarbon and Inorganic Gases by Gas Chromatography, Analytical Chemistry 34, 654-657 /1962/.

184. Martin A.J., Bennett C.E., Martinez F.W., "Gas Chromatography", pod red. H.J. Noebelsa, R.F. Walla i N.Brennera, New York-London 1961, Academic Press, cyt. wg 190.
185. Sołkołow W.A., Metody analiza gazow, Gosteptechizdat, Moskwa 1962.
186. Polakowa L.W., Salnikowa G.I., Jaszin J.I., Gazowaja Chromatografia, Nr 5, Nitechim, Moskwa 1967.
187. Kisielew A.W., Łopatkin A.A., Kinetika i Kataliz 4, 786 /1963/, cyt. wg 190.
188. Chorąży M., Tomków K., Wpływ ogrzewania w atmosferze różnych gazów na przebieg stanu plastycznego węgla kamiennych Komunikat nr 31, Biuro Wydawnictw INBPW, Katowice 1948.
189. Tomków K., Wpływ różnych czynników na wydajność produktów przy laboratoryjnym koksowaniu i półkoksowaniu węgla kamiennego, Prace GIG, Komunikat nr 68, PWT, Katowice 1950.
190. Kisielew A.W., Jaszin J.I., Adsorpcyjna chromatografia gazowa, PWN, Warszawa 1969.
191. Dyer I.N., Spektroskopia adsorpcyjna w chemii organicznej, PWN, Warszawa 1967.
192. Glebowskaja E.A., Primienienije infrakrasnoj spektrometrii w neftjanoj geochimii, Izd. Nedra, Leningrad 1971.
193. Alpert N.L., Keiser W.E., Szymański H.A., Spektroskopia w podczerwieni, Teoria i praktyka, PWN, Warszawa 1974.
194. Kazicyna L.A., Kupletska N.B., Metody spektroskopowe wyznaczania struktury związków organicznych, PWN, Warszawa.

Lista odbiorców komunikatu

| | | |
|----|--|---|
| 1. | Biblioteka Główna Politechniki Wrocławskiej | 1 |
| 2. | Biblioteka i Ośrodek Informacji Instytutu Chemii i Technologii Nafty i Węgla Politechniki Wrocławskiej | 1 |
| 3. | Recenzenci | 2 |
| 4. | Promotor | 1 |
| 5. | Autor | 1 |

| | | | | | | | | | |
|---------------|----------------|--------------|-------------------|--|----------|--|------------------|--|---------|
| | * N * | | | | | | | | 9 |
| | D.N.P.∇T.T.A.N | | | | | | | | 1.5.0.4 |
| | Rozpocz. pr. | Zakończ. pr. | Opubl. pr. | | Instytut | | Nr tematu | | |
| | 1.0.7.3 | 1.0.7.7 | | | 1.0.3 | | 1.5.3.0.2.∇∇ 0.4 | | |
| Nr zlecenia | | | Nr archiwalny | | | | | | |
| — | | | 1.0.3./K-299./77* | | | | | | |
| Symbol UKD | | | Węgiel kamienny | | | | 77:Inst.Chemk. | | |
| 662.6:552.574 | | | Półkoksowanie | | | | Technol.Nafty | | |
| | | | | | | | PWr | | |
| | | | | | | | MNSzWiT | | |
| | | | | | | | pol. | | |

Opis bibliograficzny

Bratek Wiesław

Z badań fizykochemicznych nad wpływem szybkości ogrzewania na wydajność, skład i struktura produktów otrzymywanych w procesie pirolizy węgla kamiennych. Komunikaty Inst. Chem.Technol.Nafty PWr. 1977 nr 299

223 s. 62 rys. 33 tabl. bibliogr. 194 poz. /maszyn.powiel./.

Rozprawa doktorska /
Politechnika Wrocławska Instytut Chemii
i Technologii Nafty i Węgla

Wrocław

Promotor : Prof.dr hab.inż. Stefan
Jasieńko

Charakter pracy: podstawowa

Rozpowszechnienie

Materiały odpłatne A

Analiza dokumentacyjna

<D

Przeprowadzono badania nad wpływem szybkości ogrzewania węgla kamiennych w skali uwęglenia od węgla płomiennego do semikoksowego na wydajność, skład własności i strukturę produktów pirolizy. Stosowano strukturalne badania mikroskopowe i rentgenograficzne, spektrofotometryczne badania w podczerwieni oraz chromatografię gazową. Wydajność i charakter produktów pirolizy, przy zmianie szybkości ogrzewania zależą od stopnia uwęglenia węgla wyjściowych. Najkorzystniejszą szybkością ogrzewania węgla niżej uwęglonych jest szybkość 170 deg/60 s, a węgla średniouwęglonych - 100 deg/60 s. Przy tych szybkościach ogrzewania uzyskuje się półkoksy o najlepiej uporządkowanej strukturze, najwyższe wydajności praskoły oraz gazy o najwyższej zawartości węglowodorów. W czasie prowadzenia procesu pirolizy, z większymi szybkościami ogrzewania węgla niżej uwęglonych rośnie odporność termiczna tworzącej się masy plastycznej. Otrzymane w tych warunkach produkty stałe wykazują własności jak półkoksy z węgla wyżej uwęglonych.

Imię i Nazwisko autora analizy

Wiesław Bratek

Słowa kluczowe

<S

węgiel kamienny, piroliza, struktura

**0480 * 00* _____

<A _____ * B _____ * C _____ * D _____

* E _____ * F _____ * G _____ * H _____

| Tylko PRL | CINTE | APW | Podpis red. | Podpis asyst. d/s badań. | Potwierdzenie przyjęcia poprawki. | Potwierdzenie przyjęcia karty w Oddziale Dokumentacji. |
|--------------------|-------|-----|--------------------|--------------------------|-----------------------------------|--|
| nie | tak | tak | <i>[Signature]</i> | <i>[Signature]</i> | | |
| Wpisać TAK lub NIE | | | | | | |

