

~~A 2439 I~~  
Prace Naukowe Instytutu Techniki Ciepłej i Mechaniki Płynów  
Politechniki Wrocławskiej

Seria: Monografie

~~22~~  
44

22

**Wiesław Rybak**

# **Szybkość spalania węgla i materiałów węglowych**

Wrocław 1993



Wiesław RYBAK

Combustion rates of coals and carbon materials





Prace Naukowe Instytutu Techniki Ciepłej i Mechaniki Płynów  
Politechniki Wrocławskiej

44

Seria:  
Monografie

22



**Wiesław Rybak**

## **Szybkość spalania węgla i materiałów węglowych**



Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej · Wrocław 1993

**Recenzenci**  
Stanisław SŁUPEK  
Piotr WOLAŃSKI

**Opracowanie redakcyjne**  
Małgorzata NAGAŃSKA-PILAK

**Korekta**  
Zofia JASINA

Biblioteka Główna i OINT  
Politechniki Wrocławskiej



001798982

© Copyright by Wydawnictwo Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1993



WYDAWNICTWO POLITECHNIKI WROCLAWSKIEJ  
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

30 87 176/1

ISSN 0324-9387

Nakład 120+50 egz. Ark. wyrł. 7,25. Ark. druk. 6. Papier offset. kl. III, 70 g. B1.  
Oddano do powielenia w kwietniu 1993 r. Druk ukończono w maju 1993 r.  
Zakład Graficzny Politechniki Wrocławskiej. Zam. nr 285/93.



*Zapłon i spalanie paliw stałych,  
szybkość spalania*

Wiesław RYBAK\*

## SZYBKOŚĆ SPALANIA WĘGLA I MATERIAŁÓW WĘGLOWYCH

Mierzono temperaturę zapłonu i wyznaczano szybkość spalania węgla i materiałów węglowych w celu określenia wpływu uwęglenia, składu petrograficznego i warunków nagrzewania na szybkość reakcji utleniania paliwa oraz jego temperaturę zapłonu. Zastosowano analizę statystyczną do określenia związku między składem chemicznym paliwa, składem popiołu, budową petrograficzną a parametrami charakteryzującymi strukturę porowatą oraz między wymienionymi parametrami a temperaturą zapłonu i właściwą szybkością spalania paliwa.

### WAŻNIEJSZE OZNACZENIA

- $A_G$  - powierzchnia właściwa,
- $c$  - stężenie,
- $d$  - średnica cząstki,
- $D$  - współczynnik dyfuzji,
- $E$  - energia aktywacji,
- $f_v$  - udział objętościowy cząsteczek w jednostce objętości gazu,
- $h$  - współczynnik wymiany ciepła,
- $k_o$  - współczynnik przedeksponencjalny,
- $k_g$  - współczynnik wymiany masy,
- $m$  - właściwy rząd reakcji,
- $M$  - masa,
- $n$  - pozorny rząd reakcji,
- $P$  - ciśnienie,
- $Q$  - efekt cieplny reakcji,

\*) Politechnika Wrocławska, Instytut Techniki Ciepłej i Mechaniki Płynów, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

- $r_{obs}$  - mierzona (obserwowana, pozorna) szybkość spalania,
- $r_t$  - właściwa szybkość spalania,
- $r_p$  - promień pory,
- $R$  - promień ziarna,
- $R_g$  - uniwersalna stała gazowa,
- $S$  - powierzchnia zewnętrzna,
- $t$  - czas,
- $T$  - temperatura,
- $T_K$  - temperatura karbonizacji (pirolizy, odgazowania),
- $u$  - bezwymiarowe stężenie tlenu,
- $Y$  - udział masowy,
- $\beta$  - bezwymiarowe ciepło reakcji, współczynnik stechiometryczny,
- $\gamma$  - bezwymiarowa energia aktywacji,
- $\delta$  - parametr Franka-Kamieneckiego,
- $c$  - emisyjność węgla,
- $\eta$  - stopień wykorzystania powierzchni wewnętrznej,
- $\theta$  - bezwymiarowa temperatura, porowatość,
- $\vartheta$  - bezwymiarowa temperatura,
- $\lambda$  - przewodność cieplna,
- $\mu$  - cieplna liczba Biota,
- $\nu$  - dyfuzyjna liczba Biota,
- $\rho$  - bezwymiarowy promień ziarna, gęstość gazu,
- $\sigma$  - stała promieniowania ciała doskonale czarnego, gęstość węgla,
- $\tau$  - krętość,
- $\Phi$  - moduł Thielera,
- $\chi$  - molowy współczynnik stechiometryczny.

#### Indeksy

- a - obserwowany (mierzony, pozorny),
- e - gaśnięcie,
- g - gaz,
- i - zapłon,
- k - dyfuzja Knudsenowa,
- s - na powierzchni ziarna,
- t - rzeczywisty (właściwy),
- $\infty$  - w otoczeniu gazowym cząstki.

#### 1. WSTĘP

Węgiel jest najważniejszym paliwem stałym i w przyszłości nadal będzie odgrywał istotną rolę w produkcji energii. Potrzeba spalania



większych ilości węgla i materiałów pochodnych wynika głównie z konieczności zastąpienia ropy i gazu ziemnego jako paliw do spalania.

Spalanie węgla w postaci pyłu węglowego (średnica ziarn poniżej 200  $\mu\text{m}$ ) w strumieniu powietrza jest podstawową metodą spalania w kotłach od około 50 lat. W tym czasie wiele zrobiono w celu polepszenia niezawodności i efektywności spalania węgla bez korzystania z pomocy badań podstawowych spalania węgla. Firmy produkujące urządzenia kotłowe ustaliły wiele empirycznych zależności i analiz opartych na doświadczeniach eksploatacyjnych, które pozwalają projektować urządzenia do spalania określonego typu węgla.

Coraz większe wymagania związane z ochroną środowiska pociągają za sobą konieczność kontrolowania emisji cząsteczek sadzy, popiołu i lotnego koksiku, tlenków węgla, azotu i siarki, pierwiastków śladowych oraz kancerogennych związków węglowodorowych. Ponadto spalane obecnie węgle różnią się od tych, dla których zostały zaprojektowane kotły. Konieczne może się też okazać przestawienie pracy kotła z olejowego na węglowy. Spala się również koksy pochodzące z przeróbki chemicznej węgla, różne mieszaniny pyłu węglowego z wodą i olejem opałowym, niskiej jakości węgle lub odpady kopalniane. Ponadto, urządzenia wytwórcze istniejących elektrowni są już w znacznym stopniu wyeksploatowane (pracują w systemie ponad 20 lat) i niezbędna jest ich wymiana lub modernizacja.

Rozwój nowych technik spalania (atmosferyczne i ciśnieniowe złoża fluidalne) i oczyszczanie węgla może tylko częściowo rozwiązać te problemy. Dlatego należy dalej rozwijać techniki spalania pyłu węglowego w strumieniu. Wymaga to jednak badań nad pełniejszym zrozumieniem i opisaniem zjawisk decydujących o intensywności spalania, wymianie masy i ciepła w czasie spalania pyłu węglowego. Na przykład, brakuje dostatecznie wiarygodnych modeli, za pomocą których można opisać proces spalania oraz przewidzieć wpływ zmian typu węgla lub warunków spalania na ten proces. Potrzebne jest również lepsze zrozumienie czynników decydujących o stabilnym zapłonie i szybkim wypalaniu ziarn.

Istotą badań nad spalaniem węgla winna więc być odpowiedź na pytania: jak mierzyć i charakteryzować własności węgla, które wpływają na sprawność kotła oraz jak wykorzystać te informacje do projektowania komór spalania i polepszenia technologii.

W klasycznym modelu spalania pyłu węglowego wyróżnia się następujące procesy:

- szybkie nagrzewanie cząsteczek węgla z szybkim rozkładem cieplnym substancji organicznej, którym towarzyszą gwałtowne zmiany struktury fizycznej i chemicznej węgla,

- spalanie substancji lotnych,
- spalanie stałej pozostałości - koksu.

W płomieniu pyłowym pierwsze dwa etapy są szybkie i trwają łącznie około 0,1 s; trzeci jest wolny i trwa około 1 s [31].

Efektywność spalania osiągnięta w kotle zależy przede wszystkim od ilości koksu powstającego w czasie nagrzewania w warunkach płomienia, szybkości jego spalania oraz od warunków panujących w kotle (od czasu przebywania, temperatury i stężenia tlenu). Ścisły związek efektywności z szybkością spalania, potwierdzony również doświadczalnie [8], oraz fakt, że spalanie koksu jest najwolniejszym etapem decydującym o objętości komory spalania wymaganej do osiągnięcia danego obciążenia cieplnego oznaczają, że dla projektowania komór spalania i ich pracy praktyczne znaczenie ma wyznaczenie szybkości spalania koksu oraz określenie wpływu na nią warunków otoczenia i własności paliwa.

Szybkość spalania paliwa stałego określa jego zdolność do reagowania z utleniaczem i oznacza się ją najczęściej na podstawie zmian stężenia tlenu reagującego z paliwem lub ubytku masy materiału w czasie spalania. Mierzona (obserwowana, pozorną) w ten sposób szybkość spalania można wyrazić w kilogramach na kilogram masy paliwa wyjściowego na s

$$r_{\text{obs}} = - \frac{1}{M} \frac{dM}{dt}$$

lub w kilogramach na m<sup>2</sup> powierzchni zewnętrznej na s

$$r_{\text{obs}} = - \frac{1}{S} \frac{dM}{dt}$$

W celu właściwej interpretacji mierzonej szybkości spalania  $r_{\text{obs}}$  należy określić związek między procesami dyfuzji utleniacza a szybkością reakcji chemicznej. W pracy, na określenie szybkości reakcji chemicznej utleniania  $r_t$  (szybkość na jednostkę powierzchni wewnętrznej) jest stosowany termin właściwa szybkość spalania. Związek między właściwą a mierzona szybkością spalania zależy od procesów dyfuzji utleniacza do powierzchni zewnętrznej i wewnętrznej cząstki paliwa. Oznacza to, że znając z pomiarów  $r_t$  oraz parametry charakteryzujące transport utleniacza do powierzchni wewnętrznej i zewnętrznej ziarna, można obliczyć  $r_{\text{obs}}$ .

Intensywne badania nad mechanizmem i kinetyką spalania węgla mają już ponad trzydziestoletnią tradycję. Wcześniej próbowano wyjaśnić ogólny mechanizm spalania, wyznaczyć doświadczalnie szybkość spalania  $r_{\text{obs}}$  w funkcji temperatury otoczenia, średnicy cząstki i stężenia tlenu oraz sformułować ogólny model procesu spalania.

Rozwój technik diagnostycznych, (które nie zaburzają procesu spalania), jak metoda laserowa, pirometria i spektroskopia FT-IR oraz



postęp w technikach obliczeniowych, spowodowały pogłębienie zrozumienia procesu spalania węgla. W badaniach prowadzonych w ostatnim dziesięcioleciu główny nacisk położono na rozwijanie metod wyznaczania właściwej szybkości spalania  $r_t$ , poznanie kinetyki chemicznej oraz wyznaczenie fizycznych i chemicznych własności paliwa, od których zależy  $r_t$ . W wielu pracach przeglądowych [15, 31, 74, 76, 78], które ukazały się w tym czasie, przedstawiono próbę podsumowania stanu wiedzy na temat czynników wpływających na szybkość spalania węgla. Ustalono, że w warunkach panujących w komorach spalania kotłów pyłowych, ziarna pyłu węglowego spalają się, w zależności od lokalnych warunków, z szybkością równą szybkości reakcji chemicznej lub z szybkością ograniczoną przez dyfuzję utleniacza w porach.

Stwierdzono, że właściwa szybkość spalania paliwa zależy od szybkości reagowania chemicznego fazy organicznej, katalitycznego wpływu substancji mineralnej oraz struktury porowatej. Wpływ wymienionych czynników na reaktywność paliwa zmienia się wtedy, kiedy węgiel przechodzi przez złożone fizyczne i chemiczne przemiany w czasie nagrzewania i spalania. Ponadto, rola tych czynników zmienia się również w zależności od stopnia uwęglenia węgla i proporcji w nim różnych składników petrograficznych.

Przy tak dużej liczbie zmieniających się czynników obserwowanie związku między szybkością spalania węgla a jednym z czynników jest trudne. Stąd, pomimo dużej liczby badań, nasze poznanie mechanizmu reagowania chemicznego jest niezadawalające i nadal jest niemożliwa próba interpolacji lub ekstrapolacji z jednej grupy przebadanych węgli, zachowania się nowych, niezbadanych węgli. Trudno również wyjaśnić, z czego wynikają obserwowane doświadczalnie, duże różnice (na przykład według Smitha [75] cztery rzędy wartości) w wyznaczonych wartościach  $r_t$  różnych materiałów węglowych.

Z powyższego wynika, że potrzebny jest rozwój istniejących metod oraz tworzenie nowych technik wyznaczania właściwej szybkości spalania:

a) oddzielnych ziarn paliwa w dobrze kontrolowanych warunkach spalania,

b) w strumieniu, *in situ* z zastosowaniem na przykład metody laserowej.

Należy wyznaczać nowe wartości właściwej szybkości spalania w warunkach eksperymentu, w którym rozdzielony jest wpływ różnych parametrów otoczenia, warunków nagrzewania i wypalania, oraz w którym własności próby paliwa zmieniałyby się w sposób systematyczny ze stopniem uwęglenia, składem petrograficznym i zawartością substancji mineralnej. Więcej badań należy również przeprowadzić nad opisaniem mechanizmu zapłonu, zachowaniem się struktury porowatej i substancji mineral-

nej w czasie nagrzewania i wypalania, sformułowaniem modelu struktury porowatej z opisem transportu gazu w porach oraz identyfikacją aktywnej powierzchni reakcji z kinetyką chemicznego reagowania.

W pracy badano wpływ na różne węgle i materiały węglowe warunków nagrzewania, stopnia uwęglenia węgla wyjściowego, składu organicznego, składu petrograficznego, własności struktury porowatej i składu substancji mineralnej na właściwą szybkość spalania.

Podstawowym celem pracy było określenie związku między różnymi własnościami paliwa a jego właściwą szybkością spalania. Właściwa szybkość spalania wyznaczana była na podstawie zdefiniowanych w pracy warunków krytycznych zapłonu porowatej cząstki paliwa stałego.

Celem pracy jest:

- zastosowanie teorii zapłonu porowatej cząstki paliwa do wyznaczenia szybkości spalania,

- analiza wpływu warunków nagrzewania, składu organicznego i petrograficznego, uwęglenia, własności struktury porowatej i składu substancji mineralnej na zapłon paliwa oraz jego właściwą szybkość spalania,

- określenie związku między własnościami paliwa a jego zapłonem i właściwą szybkością spalania na podstawie analizy statystycznej i porównawczej.

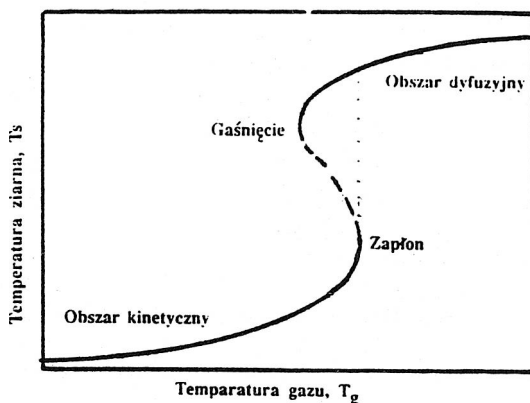
W pracy przebadano 68 prób, w skład których wchodziły węgle wyjściowe z wyodrębnionymi z nich mikrolitotypami, koksy i półkoksy otrzymane w warunkach szybkiej pirolizy w strumieniu i złożu fluidalnym, koksy otrzymane w warunkach wolnego nagrzewania w złożu oraz sadza i koks naftowy. Próby wyjściowe pochodziły z Instytutu Energetyki w Warszawie, Energopomiaru w Gliwicach, Instytutu Nafty i Węgla Politechniki Wrocławskiej, CSIRO w Australii oraz Cabot Corp. w USA.

## 2. TEORIA ZAPŁONU CZĄSTKI PALIWA STAŁEGO I JEJ ZASTOSOWANIE DO WYZNACZANIA SZYBKOSCI SPALANIA

Zgodnie z definicją podaną przez Siemionowa [73], warunki krytyczne zapłonu cieplnego określają stan równowagi cieplnej między układem z zachodzącą w nim reakcją chemiczną a otoczeniem, którego nieznaczne zaburzenie może spowodować gwałtowne samoprzyspieszenie reakcji chemicznej. Za punkt krytyczny zapłonu uważa się zbiór wartości parametrów fizykochemicznych układu odpowiadających warunkom krytycznym zapłonu.

W rozpatrywanym dalej zagadnieniu zapłonu cząstki paliwa stałego krytyczne warunki zapłonu określają taką, na przykład graniczną wartość





Rys. 2.1. Zależność temperatury ziarna od temperatury gazu  
 Fig. 2.1. Dependence of the particle temperature on the gas temperature

temperatury otoczenia (pieca)  $T_{g,i}$ , powyżej której następuje nagle (skokowa) zmiana stanu reagowania z powolnego utleniania do spalania. Analogicznie definiuje się temperaturę krytyczną gaśnięcia  $T_{g,e}$ , określającą skokowe przejście od spalania do zgaśnięcia. Zależność ta może być przedstawiona graficznie w postaci krzywej w kształcie litery S (rys. 2.1).

Dolną część, z powolną reakcją utleniania, nazywa się gałęzią kinetyczną, natomiast górną część krzywej S, z szybką reakcją spalania, nazywa się gałęzią dyfuzyjną. Punkty, w których krzywa S zmienia kierunek odpowiadają warunkom krytycznym zapłonu  $T_{g,i}$  i gaśnięcia  $T_{g,e}$ . Na krzywej S, w obszarze między  $T_{g,i}$  a  $T_{g,e}$ , zależność stanów stacjonarnych (powolnego utleniania lub spalania) od jednego z parametrów fizykochemicznych układu jest niejednoznaczna.

Teoria zapłonu stosowana była przez różnych autorów do wyznaczania stałych kinetycznych oraz szybkości spalania gazów i paliw stałych. Ogólne omówienie zastosowań teorii zapłonu do wyznaczania kinetyki chemicznej można znaleźć w pracy Merzanowa [38].

Idea zastosowania teorii zapłonu do wyznaczania stałych kinetycznych spalania węgla została podana w pracy Karcza, Kordylewskiego i Rybaka [24]. Metoda ta była następnie rozwijana przez różnych autorów (np. prace Brooksa i innych [7], Gupty i innych [19] oraz Tomeczka i Wójcika [81]). Podstawową zaletą metody zapłonu są małe ilości próbek węglowych wymagane do pomiarów, dobrze określone warunki reakcji (stężenie tlenu, temperatura i średnica ziarna) oraz niewielkie oddziaływanie między cząsteczkami pyłu węglowego.

W rozdziale 2. przedstawiono podstawy teorii zapłonu cząstki paliwa stałego i zdefiniowano warunki zapłonu ziarna z reakcją utleniania na powierzchni porowatej. Następnie, na podstawie zdefiniowanych warunków zapłonu, zaproponowano metodę wyznaczania stałych kinetycznych oraz szybkości spalania  $r_{obs}$  i  $r_t$ . W kolejnym punkcie rozdziału porównano wartości stałych kinetycznych oraz szybkości spalania  $r_{obs}$  i  $r_t$  wyznaczone dla modelowych materiałów węglowych na podstawie zapłonu z wyznaczonymi przez innych autorów, według innych metod. Przeprowadzono dyskusję założeń przyjętych do wyznaczania szybkości spalania.

### 2.1. Elementarna teoria zapłonu cząstki paliwa stałego

Rozpatrzmy zagadnienie zapłonu pojedynczej cząstki paliwa stałego w nieruchomym, utleniającym ośrodku gazowym. Załóżmy, że powierzchnia cząstki utlenia się według reakcji pierwszego rzędu i utleniacz dyfunduje do powierzchni

$$c_s k_o \exp [-E/(R_g T_s)] = k_g (c_\infty - c_s) \quad (2.1)$$

W rezultacie zachodzącej reakcji wydziela się ciepło, które jest oddawane do otoczenia na drodze konwekcji

$$Q c_s k_o \exp [-E/(R_g T_s)] = h (T_s - T_\infty) \quad (2.2)$$

Jeśli zdefiniujemy bezwymiarową energię aktywacji [16]

$$\gamma = \frac{E}{R_g T_\infty},$$

bezwymiarową temperaturę

$$\theta = \frac{E}{R_g T_\infty} (T - T_\infty),$$

parametry

$$\delta = \frac{R c_\infty Q E}{h T_\infty^2 R_g} k_o \exp [-E/(R_g T_\infty)]$$

oraz

$$\beta = \frac{c_\infty Q D E}{T_\infty^2 R_g},$$

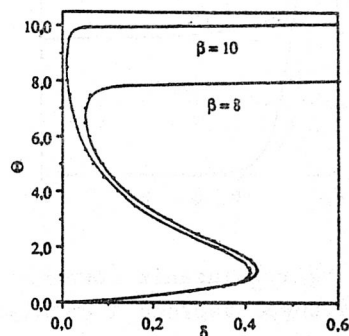
to z równań (2.1) i (2.2) otrzymuje się następujące równanie na temperaturę cząstki:

$$\frac{\delta \exp [\theta/(1 + \theta/\gamma)]}{1 + \frac{\delta}{\beta} \exp [\theta/(1 + \theta/\gamma)]} = \theta \quad (2.3)$$

Równanie (2.3) ma trzy niezależne parametry  $\delta$ ,  $\gamma$  i  $\beta$ . W uproszczonej analizie często zakłada się, że  $\gamma \rightarrow \infty$  i przyjmuje się równanie (2.3) w postaci

$$\beta \Theta e^{-\Theta} + \delta (\Theta - \beta) = 0 \quad (2.3a)$$

Powyższa zależność temperatury  $\Theta$  od parametru  $\delta$  dla danego  $\beta$ , przedstawiona graficznie, tworzy znaną w teorii spalania krzywą S (rys. 2.2). Wynika z niej, że dla danej wartości parametru  $\beta$ , równanie (2.3a) ma co najmniej jedno rozwiązanie, dla każdej dodatniej wartości parametru  $\delta$ . Co więcej, dla pewnego zakresu wartości  $\delta$  i  $\beta$  równanie ma więcej niż jedno rozwiązanie.



Rys. 2.2. Zależność temperatury ziarna  $\Theta$  od parametru  $\delta$

Fig. 2.2. Dependence of the particle temperature  $\Theta$  on the parameter  $\delta$

Jeśli oznaczy się lewą stronę równania (2.3a) przez  $F(\Theta)$ , to warunek podwójnego rozwiązania równania (2.3a) wynika z

$$F(\Theta) = F'(\Theta) = 0 \quad (2.4)$$

Z rozwiązania równania (2.4) otrzymamy równanie kwadratowe

$$\Theta^2 + \beta\Theta + \beta = 0, \quad (2.5)$$

którego pierwiastki są wartościami temperatur krytycznych zapłonu

$$\Theta_i = \frac{\beta - \sqrt{\beta(\beta - 4)}}{2}$$

i gaśnięcia

$$\Theta_e = \frac{\beta + \sqrt{\beta(\beta - 4)}}{2},$$

oraz odpowiadające im wartości krytyczne parametru  $\delta$

$$\delta_i = \frac{\beta \Theta_i e^{-\Theta_i}}{\beta - \Theta_i}$$

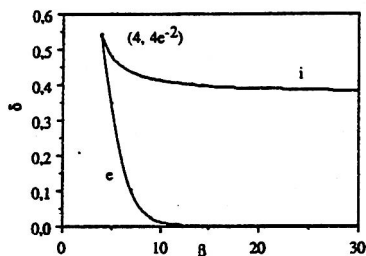
oraz

$$\delta_e = \frac{\beta \Theta_e e^{-\Theta_e}}{\beta - \Theta_e}$$

Z równania (2.5) wynika, że pierwiastki nakładają się, tj. równanie ma tylko jedno rozwiązanie - oba punkty krytyczne stają się identyczne, kiedy  $\beta_0 = 4$ , co oznacza

$$\theta_0 = 2 \quad \text{i} \quad \delta_0 = 4e^{-2}$$

Stąd, dla dostatecznie dużych wartości parametru  $\gamma$ , (energii aktywacji) koniecznym i wystarczającym warunkiem na wystąpienie zapłonu jest słuszność relacji  $\beta > 4$ .



Rys. 2.3. Warunki krytyczne zapłonu (i) i gaśnięcia (e) cząstki paliwa w zależności od wartości parametru  $\beta$   
Fig. 2.3. Ignition (i) and extinction (e) curves for different values of the parameter  $\beta$

Po rozwiązaniu równania (2.4) rys. 2.3 przedstawia zbiory punktów krytycznych zapłonu i gaśnięcia cząstki paliwa stałego w zależności od wartości parametru  $\beta$ . Z rysunku 2.3 wynika, że zmniejszanie się stężenia utleniacza w otoczeniu cząstki przyspiesza znikanie krytyczności zapłonu wraz ze zmniejszaniem się energii aktywacji.

## 2.2. Warunki krytyczne zapłonu porowatej cząstki paliwa

Reagowanie w ośrodkach porowatych zależy nie tylko od rozkładu porów według rozmiarów, ale także od ich kształtu, wzajemnego położenia oraz sposobu łączenia się między sobą i zewnętrzną powierzchnią. Utleniacz i produkty reakcji są transportowane porami o dużych rozmiarach do porów o mniejszej powierzchni, które decydują o silnym rozwinięciu powierzchni reakcji gaz-ciało stałe.

Skomplikowana budowa układu kapilarnego większości paliw stałych powoduje, że matematyczny opis zjawisk (przede wszystkim przepływu gazu) zachodzących w porach jest bardzo złożony. W literaturze opisano wiele metod matematycznego opisu przepływu gazu przez strukturę porowatą. Ogólnie modele można podzielić na dwa typy [31]: makroskopowy (nazywany również pseudohomogenicznym) i mikroskopowy. W modelu makroskopowym ośrodek porowaty traktowany jest jako kontinuum ciągłe, w którym transport gazu od powierzchni do środka opisuje prawo Ficka, a tak zwany efektywny współczynnik dyfuzji,  $D_{ef}$  reprezentuje opór przepływu przez

cząstkę. W modelu mikroskopowym rozpatruje się przepływ gazu przez pojedynczą porę i opis przepływu w całej cząstce rozwiązywany jest przez odpowiednią kombinację rozwiązań dla pojedynczych porów.

Po przyjęciu założeń modelu makroskopowego rozpatrzmy utlenianie porowatej, izotermicznej cząstki paliwa stałego z reakcją  $m$ -tego rzędu [54]. Równania bilansu masy i ciepła z warunkami brzegowymi przedstawiają się następująco:

- bilans masy

$$\frac{1}{\rho^2} \frac{d}{d\rho} \left( \rho^2 \frac{du}{d\rho} \right) = \Phi^2 u^m \quad (2.6)$$

z warunkami brzegowymi  
w środku cząstki  $\rho = 0$

$$\frac{du}{d\rho} = 0 \quad (2.7)$$

na powierzchni  $\rho = 1$

$$v(1 - u) = \frac{du}{d\rho} \quad (2.8)$$

- bilans ciepła

$$\int_0^1 \Phi^2 \beta u^m \rho^2 d\rho = \mu(\vartheta - 1) \quad (2.9)$$

Zmienne bezwymiarowe, tradycyjnie stosowane do opisu reagowania w ośrodkach porowatych [2], oznaczają odpowiednio: stężenie tlenu  $u = c/c_\infty$ , temperatura  $\vartheta = T/T_\infty$ , promień cząstki  $\rho = r/R$ , masowa liczba Biota  $\nu = k_g R/D_{ef}$ , cieplna liczba Biota  $\mu = h R/\lambda_{ef}$ , moduł Thielala  $\phi = [k_g \exp(-E/R_g T_\infty) A_G \delta_a R^2 / (D_{ef} c_\infty^{1-m})]^{1/2}$ , ciepło reakcji  $\beta = Q D_{ef} c_\infty / (\lambda_{ef} T_\infty)$ , energia aktywacji  $\gamma = E/(R_g T_\infty)$ ,  $\Phi = \phi f(\vartheta)$ , gdzie  $f(\vartheta) = \exp[(\gamma/2)(1 - 1/\vartheta)]$ .

Nie jest znane rozwiązanie analityczne tego problemu. Aris [2] podał dla warstwy dokładne rozwiązanie w uwikłanej, hiperbolicznej postaci

$$v = (1 - W^{2\omega})/W,$$

gdzie  $v = (2\omega)^{1/2} (\Phi/\nu)$ ,  $W = \eta\Phi/(2\omega)^{1/2}$  i  $\omega = 1/(m+1)$ .

Po zastosowaniu metody perturbacji, przy założeniu, że  $\Phi > 1$ , powyższa zależność była przekształcona (szczegóły przekształcenia podano w pracy [54]) do jawnej postaci i dla kuli związek między  $\eta$  a  $\Phi$  ma postać

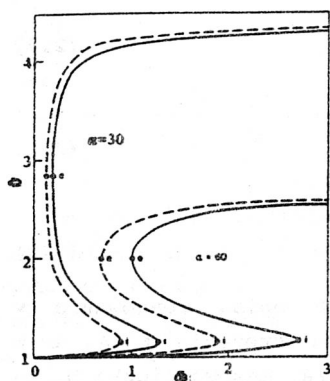
$$\eta = \frac{3}{\frac{\Phi^2}{\nu} + \left(\frac{1+m}{2}\right)^{1/2} \Phi} \quad (2.10)$$

Parametr  $\eta$  ( $\leq 1$ ), który występuje w równaniach, jest definiowany w teorii reagowania ciał porowatych [2] jako stopień efektywnego wykorzystania powierzchni wewnętrznej i określa się go jako stosunek ilości utleniacza przereagowanego na powierzchni wewnętrznej cząstki do maksymalnej ilości reagującego tlenu, bez dyfuzyjnego hamowania. Matematycznie  $\eta$  definiuje się następująco:

$$\eta = \frac{3}{\Phi^2} \frac{du}{d\rho} \Big|_{\rho=1} = 3 \int_0^1 u^m \rho^2 d\rho$$

Z równań (2.8) i (2.9) wynika, że  $\eta$  może być również określone za pomocą strumienia ciepła na powierzchni cząstki

$$\eta = \frac{3}{\Phi^2} \mu (\vartheta - 1)$$



Rys. 2.4. Zależność bezwymiarowej temperatury od modułu Thiele i rzędu reakcji m:  
--- m = 0, — m = 1

Fig. 2.4. Dimensionless temperature as a function of the Thiele modulus and the order of reaction m: --- m = 0; — m = 1

Po porównaniu powyższej zależności z równaniem (2.10), otrzymamy związek między temperaturą ziarna  $\vartheta$  a modułem Thiela  $\Phi$

$$\frac{\Phi}{\left[ \frac{\Phi}{\nu} + \left( \frac{1+m}{2} \right)^{1/2} \right] (\vartheta - 1)} = \alpha \equiv F(\vartheta), \quad (2.11)$$

gdzie parametr  $\alpha = \mu/\beta$ .

Zależność (2.11) jest przedstawiona na rysunku krzywą S (rys. 2.4). Z rysunku wynika, że zmniejszenie rzędu reakcji, podwyższenie stężenia tlenu lub zwiększenie porowatości pozwalają na zapłon cząstek o mniejszej średnicy.

Jak to wynika z rysunku 2.4, krytyczne punkty zapłonu lub gaśnięcia porowatej cząstki są punktami ekstremalnymi zależności  $\vartheta = f(\Phi)$ , a ich współrzędne wynikają z równań

$$F(\vartheta) = 0 \quad \text{i} \quad F'(\vartheta) = 0$$

Za pomocą powyższych równań można wyznaczyć temperatury krytyczne zapłonu i gaśnięcia



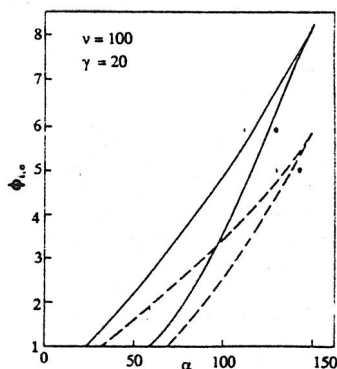
$$\phi_{i,e} = \frac{\gamma (2\alpha + \nu) \pm \sqrt{\Delta}}{2(\alpha\gamma + 2\nu)}, \quad (2.12)$$

gdzie  $\Delta = \gamma\nu [\nu(\gamma - 8) - 8\alpha]$  oraz odpowiadające im wartości krytyczne modułu Thielea

$$\alpha_{i,e} = \frac{1}{2} \frac{\alpha\gamma (\phi_{i,e} - 1)^2 \left(\frac{1+m}{2}\right)^{1/2}}{\phi_{i,e}^2} \quad (2.13)$$

Na rysunku 2.5 przedstawiono zbiory punktów krytycznych zapłonu i gaśnięcia cząstki paliwa stałego w zależności od wartości parametru  $\alpha$  i rzędu reakcji  $m$ .

Zwiększenie parametru  $\alpha$  powoduje znikanie krytyczności w sensie podanym w podrozdziale 2.1, co praktycznie oznacza, że zmniejszanie się stężenia tlenu w otoczeniu oraz współczynnika dyfuzji  $D_{ef}$  (porowatości) przyspiesza znikanie krytyczności.



Rys. 2.5. Zbiory punktów krytycznych zapłonu i gaśnięcia w zależności od rzędu reakcji  $m$ :  
---  $m = 0$ ; —  $m = 1$

Fig. 2.5. Loci of ignition and extinction points for the various orders of reaction  $m$ :  
---  $m = 0$ ; —  $m = 1$

Współrzędne charakterystycznego punktu, w którym znikają warunki zapłonu, wynikają z warunku, że w równaniu (2.12)  $\Delta = 0$  lub bardziej ogólnie [28], a  $F''(\phi) = 0$  i są następujące:

$$\phi_0 = \frac{\gamma}{\gamma - 4}, \quad \alpha_0 = \frac{\nu \left(\frac{1+m}{2}\right)^{1/2} (\gamma - 8)}{\gamma} \quad \text{i} \quad \alpha_0 = \frac{\nu (\gamma - 8)}{8}$$

Jeśli  $\alpha \rightarrow \infty$ ,  $\alpha_0(\phi_0) \rightarrow \infty$ , to znaczy, że uproszczone rozwiązanie zawsze prowadzi do istnienia wielokrotnych rozwiązań dla  $\phi = f(\alpha)$ .

## 2.3. Wyznaczenie wartości stałych kinetycznych i szybkości spalania

### 2.3.1. Rola procesów dyfuzji

Utlenianie paliwa stałego odbywa się na powierzchni porów i powierzchni zewnętrznej cząstki. Proces utleniania paliwa zachodzi w trzech etapach:

1. Reakcji chemicznej,
2. Dyfuzji utleniacza przez pory,
3. Dyfuzji utleniacza przez cienką warstwę przyścienną w otoczeniu ziarna.

Całkowita (globalna) szybkość utleniania zależy od szybkości na poszczególnych etapach. W niskich temperaturach szybkość utleniania jest ograniczona szybkością reakcji chemicznej, w wysokich natomiast, hamującą rolę odgrywają procesy dyfuzyjne. Podstawowa trudność w interpretacji doświadczalnie wyznaczonych szybkości spalania wynika z faktu, że na równi z kinetyką chemiczną ważną rolę odgrywają procesy dyfuzyjne w warstwie przyściennej i w porach.

Wyznaczona doświadczalnie w różnych temperaturach i koncentracjach tlenu, szybkość utleniania, wyrażana w  $(\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{s})$  lub  $(\text{kg}/\text{kg} \cdot \text{s})$ , najczęściej przybliżana jest za pomocą empirycznego wzoru

$$r_{\text{obs}} = (Y\rho_g)^n k_a, \quad (2.14)$$

gdzie stała szybkości reakcji  $k_a = k_{o,a} \exp[-E_a/(R_g T)]$ .

W powyższej formule, stała szybkości reakcji  $k_a$  i rząd reakcji  $n$  zależą zarówno od szybkości reakcji chemicznej utleniania paliwa, jak i od sposobu dyfuzji utleniacza do reagującej powierzchni.

Stopień wykorzystania powierzchni wewnętrznej  $\eta$ , którego definicję przedstawiono wcześniej, określa związek między mierzoną szybkością spalania a szybkością reakcji chemicznej  $(\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ,

$$r_{\text{obs}} = \eta r'_t \quad (2.15)$$

gdzie  $r'_t$  określone jest zależnością

$$r'_t = \frac{R}{3} \beta A_G \delta_a k_t (Y\rho_g)^m \quad (2.16)$$

a stała szybkości reakcji  $k_t = k_{o,t} \exp[-E_t/(R_g T)]$ .

Związek między  $r'_t$  a właściwą szybkością spalania  $r_t$  jest definiowany w pracy w następujący sposób:

$$r_t = \frac{3 r'_t}{R A_G \delta_a} \quad (2.16a)$$

Wpływ dyfuzji w warstwie przyściennej i dyfuzji w porach na pozorny rząd reakcji  $n$ , energię aktywacji  $E_a$  i współczynnik przedeksponencjalny  $k_{o,a}$  jest odmienny dla obu sposobów dyfuzji. Kiedy  $\Phi \rightarrow 0$ ,  $\eta \rightarrow 1$ , wówczas utleniacz reaguje w całej objętości ziarna i  $r_{\text{obs}} = r_t$ . Jeśli  $\Phi \rightarrow \infty$ , jak to wynika z formuły (2.10), to możliwe są dwa przypadki:

1.

$$\eta = \frac{3}{\left(\frac{1+m}{2}\right)^{1/2} \Phi}$$

z tego przypadku wynika, że nie ma dyfuzyjnego hamowania w warstwie przysciennej. Szybkość utleniania ograniczona jest tylko dyfuzją w porach

$$r_{\text{obs}} = (D_{\text{ef}} A_G \sigma_a)^{1/2} k_{\text{o,t}}^{1/2} c_g^{(m+1)/2} \left(\frac{2}{1+m}\right)^{1/2} \exp[-E_t/(2R_g T)]$$

2.

$$\eta = \frac{3\nu}{\Phi^2}$$

ze wzoru wynika, że szybkość spalania jest równa szybkości dyfuzji w warstwie przysciennej

$$r_{\text{obs}} \cong \frac{1}{R} D_{\text{mol}} c_g$$

Jeżeli więc  $\nu = \infty$ , to mogą występować trzy obszary reagowania:

I obszar - dotyczy małych wartości  $\Phi$  (niskich temperatur); pozorne wartości stałych kinetycznych oraz szybkości spalania są sobie równe; w reagowaniu bierze udział cała powierzchnia wewnętrzna.

II obszar - dotyczy pośrednich wartości  $\Phi$ ; w reagowaniu bierze udział częściowo powierzchnia wewnętrzna;

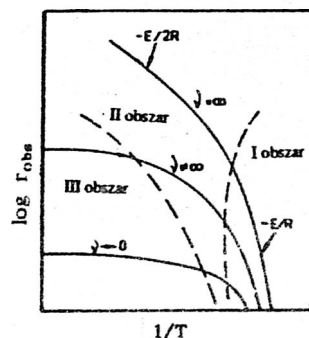
$$n = (m + 1)/2, \quad E_a = E_t/2,$$

$$k_{\text{o,a}} = \frac{3}{R} (D_{\text{ef}} A_G \sigma_a)^{1/2} k_{\text{o,t}}^{1/2} \left(\frac{2}{m+1}\right)^{1/2} \quad (2.17)$$

III obszar - cząstka reaguje tylko na zewnętrznej powierzchni

$$E_a \approx 0 \quad \text{i} \quad n = 1 \quad (2.18)$$

Wymienione obszary reagowania przedstawiono schematycznie we współrzędnych Arrheniusa na rysunku 2.6.



Rys. 2.6. Obszary reagowania cząstki paliwa stałego

Fig. 2.6. The regimes of combustion of the solid fuel particle

## 2.3.2. Wyznaczenie stałych kinetycznych

Równanie (2.2) bilansu ciepła z reakcją n-tego rzędu określa wzór

$$Q \left( \frac{273 - c\rho}{T_{g,i}} \right)^n \beta k_{o,a} \exp[-E_a/(R_g T_{s,i})] = \frac{\text{Nu } \lambda_o \left( \frac{T_{g,i}}{298} \right)^{0,75}}{d} (T_{s,i} - T_{g,i}) \quad (2.19)$$

Zgodnie z równaniem (2.4) warunki krytyczne zapłonu wyznacza się za pomocą różniczkowania obu stron powyższego równania względem temperatury  $T_{s,i}$

$$\frac{Q \left( \frac{273 - c\rho}{T_{g,i}} \right)^n E_a \beta k_{o,a} \exp[-E_a/(R_g T_{s,i})]}{R_g T_{s,i}^2} = \frac{\text{Nu } \lambda_o \left( \frac{T_{g,i}}{298} \right)^{0,75}}{d} \quad (2.20)$$

Z rozwiązania układu równań (2.19) i (2.20) otrzymuje się zależność

$$T_{s,i} = \frac{E_a}{2R_g} \left[ 1 - \left( 1 - \frac{4R_g T_{g,i}}{E_a} \right)^{1/2} \right],$$

która po rozwinięciu w szereg Taylora przyjmuje postać

$$T_{s,i} = T_{g,i} + \frac{R_g T_{g,i}^2}{E_a} + \frac{2R_g^2 T_{g,i}^3}{E_a^2} + \dots$$

W praktyce energia aktywacji ma duże wartości ( $\gamma \rightarrow \infty$ ) i trzeci człon po prawej stronie rozwinięcia może być pominięty. Wówczas różnica temperatur w warunkach zapłonu będzie w przybliżeniu równa

$$T_{s,i} - T_{g,i} \approx \frac{R_g T_{g,i}^2}{E_a}, \quad (2.21)$$

a eksponencjalny człon w równaniach (2.19) i (2.20) uprości się do postaci

$$\exp[-E_a/(R_g T_{s,i})] = \exp[-E_a/(R_g T_{g,i})] e \quad (2.22)$$

Jeśli się przyjmie powyższe uproszczenia oraz założy, że  $\text{Nu} = 2$ , to równania (2.19) i 2.20) zredukują się do pojedynczego równania

$$\frac{T_{g,i}^{2,75+n}}{c^n} \frac{2 R_g \lambda_o}{2,718 \beta Q d (273 \rho)^n 298^{0,75}} = E_a k_{o,a} \exp(-E_a/R_g T_{g,i}),$$

które po obustronnym zlogarytmowaniu przyjmie postać

$$\ln \left[ \frac{(T_{g,i})^{2,75+n}}{c^n} \frac{2 R_g \lambda_o}{2,718 \beta Q d (273 \rho)^n 298^{0,75}} \right] = \ln(E_a k_{o,a}) - \frac{1}{T_{g,i}} \frac{E_a}{R_g} \quad (2.23)$$

Powyższa zależność była podstawą do graficznego wyznaczania stałych kinetycznych spalania węgla. Energię aktywacji wyznacza się z nachylenia  $E_a/R_g$ , a współczynnik przedeksponencjalny  $k_{o,a}$  z przecięcia się prostej z osią rzędnych.

### 2.3.3. Wyznaczenie właściwych stałych kinetycznych

Z wielu prac [9, 15, 24, 31, 76] wynikało, że zapłon i spalanie porowatej cząstki paliwa stałego o średnicy poniżej 100  $\mu\text{m}$  odbywa się w II obszarze reagowania.

W latach siedemdziesiątych Smith i Tyler [77] zaproponowali metodę wyznaczania właściwych stałych kinetycznych spalania węgla. Zgodnie z tą metodą, w różnych temperaturach i stężeniach tlenu w otoczeniu wyznacza się szybkość spalania  $r_{\text{obs}}$  oraz parametry charakteryzujące własności struktury porowatej. Wyznaczone w ten sposób wartości  $r_{\text{obs}}$  koryguje się ze względu na dyfuzję utleniacza w warstwie przysciennej. Po założeniu wartości rzędu reakcji  $m$ , wyznacza się następnie wartości stopnia wykorzystania powierzchni wewnętrznej  $\eta$  z graficznej relacji  $\eta$  od  $\eta\Phi$  ( $m + 1$ ), podanej przez Arisa [2]. Należy tu podkreślić, że podany wzór (2.10) pozwala obliczyć wartość  $\eta$  wprost. Ostatecznie, wartości stałych kinetycznych i właściwej szybkości spalania paliwa  $r_t$  wyznacza się z zależności (2.15) i (2.17).

Wartości właściwych stałych kinetycznych i właściwych szybkości spalania paliwa mogą być również wyznaczone na podstawie zmierzonych doświadczalnie temperatur zapłonu.

Jeżeli zgodnie z założeniami uproszczonej analizy przyjmiemy, że  $\nu \rightarrow \infty$  i  $1/\gamma \rightarrow 0$ , to temperatura zapłonu określona wzorem (2.12) jest w przybliżeniu równa

$$\vartheta_i \approx 1 + \frac{2}{\gamma} + 0 (1/\gamma^2) \quad (2.12a)$$

Moduł Thielea i człon eksponencjalny uprości się do postaci

$$\Phi_i = \frac{2\alpha}{\gamma} - \left(\frac{1+m}{2}\right)^{1/2} \quad (2.24)$$

i

$$\exp [(\gamma/2) (1 - 1/\vartheta_i)] \approx \exp (-\gamma) e \quad (2.25)$$

Zależność (2.24) w postaci wymiarowej jest określona wzorem

$$k = \left[ \frac{4 \lambda T_{g,i}^2 R_g \left( \frac{1+m}{2} \right)^{1/2}}{c^{(1+m)/2} Q d} \right] \frac{1}{A_G \delta_a D_{ef}}$$

Po obustronnym zlogarytmowaniu otrzymuje się w rezultacie

$$\ln \left[ \frac{T_{g,i}^2}{c^{(1+m)/2}} \frac{4 \lambda R_g \left( \frac{1+m}{2} \right)^{1/2}}{Q d (A_G \delta_a D_{ef})^{1/2}} \right] = \ln(E_t k_{o,t}^{1/2}) - \frac{1}{T_{g,i}} \frac{E_t}{2 R_g} \quad (2.26)$$

Jeśli się przedstawi powyższą zależność we współrzędnych  $\ln\left(\frac{T_{g,i}^2}{c^{(1+m)/2}}\right)$  względem  $\frac{1}{T_{g,i}}$ , to można wyznaczyć wartości stałych kinetycznych  $E_t$  i  $k_{o,t}$ .

#### 2.4. Weryfikacja wartości stałych kinetycznych i szybkości spalania wyznaczonych na podstawie zapłonu

Dla wybranych paliw stałych wyznaczono doświadczalnie temperatury zapłonu i na ich podstawie wartości stałych kinetycznych oraz szybkości spalania. Otrzymane wartości stałych kinetycznych oraz szybkości spalania zweryfikowano, porównując je z wyznaczonymi dla tych samych materiałów węglowych w dwóch innych ośrodkach badawczych: CSIRO (Australia) i Sandia Lab. (USA) na podstawie innych metod wyznaczania kinetyki spalania. W metodzie CSIRO kinetykę i szybkość spalania wyznacza się w zakresie temperatur poniżej 760 K w złożu, stosując termogravimetrię TGA [84] oraz w zakresie temperatur powyżej 1000 K w strumieniu cząsteczek pyłu węglowego w pionowym piecu [90].

W metodzie Sandia Lab. [39] pomiar szybkości spalania pyłu węglowego odbywał się w płaskim płomieniu metanowo-powietrznym w zakresie temperatur 1000-2000 K. Mierzono temperaturę powierzchni cząstki paliwa i na tej podstawie z bilansu ciepła ziarna wyznaczano szybkość reakcji utleniania.

Porównanie wartości szybkości spalania tych samych materiałów węglowych wyznaczonych według różnych metod badawczych może również pomóc w wyjaśnieniu przyczyny dużych różnic w wartościach  $r_t$  otrzymanych przez różnych autorów (np. 4 rzędy wartości wg Smitha [75]). Praktyczne znaczenie ma udzielenie odpowiedzi na pytanie, czy różnice te nie wynikają z błędów pomiaru temperatury cząstki lub ze zmieniających się własności próby węglowej w czasie wyznaczania szybkości spalania.



Przedstawione w dalszej części rozdziału 2.4 wyniki badań pochodzą z prac Rybaka, Zembrzuskiego i Smitha [66] oraz Rybaka [54].

#### 2.4.1. Materiał badawczy

Weryfikację stałych kinetycznych przeprowadzono dla dwóch materiałów węglowych: koksu naftowego i koksu z procesu szybkiej pirolizy węgla Millmerran. Próby materiałów węglowych (średnia średnica cząstek około 90  $\mu\text{m}$ ) były przygotowane przez CSIRO w ilości ok. 200 g z każdej próby. Koks naftowy był produktem karbonizacji ciężkich frakcji węglowodorowych otrzymanych z przeróbki ropy naftowej. Koks Millmerran był produktem procesu szybkiej pirolizy węgla w złożu fluidalnym w temperaturze 870 K.

W tabeli 2.1 przedstawiono wyniki analizy technicznej i elementarnej obu prób. Własności struktury porowatej oraz szczegółową analizę chemiczną koksu naftowego przedstawiono w pracy Tylera [84].

Tabela 2.1

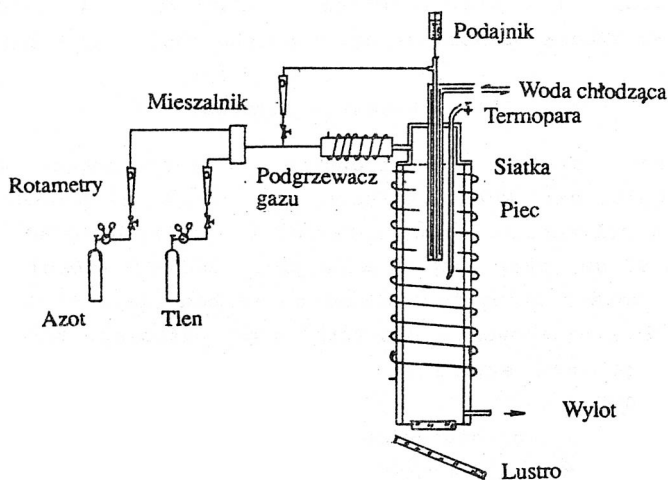
Analiza techniczna i elementarna koksu naftowego i koksu Millmerran

Koks	Analiza techniczna (% a)			Analiza elementarna (% daf)				
	W	V	A	C	H	N	S	O (z różnicy)
naftowy	0,1	-	0,6	96,9	0,2	0,8	1,4	0,7
Millmerran	2,3	16,6	34,3	82,2	4,0	1,6	0,7	11,5

#### 2.4.2. Opis stanowiska i procedury wyznaczania temperatury krytycznej zapłonu

Pomiar temperatury zapłonu przeprowadzono w strumieniu cząstek pyłu węglowego w izotermicznym piecu o średnicy wewnętrznej 0,025 m i wysokości 0,4 m [63]. Schemat stanowiska przedstawia rys. 2.7.

Mieszanka azotu zawierająca tlen w ilości od 5 do 50% obj., w zależności od warunków, przepływała przez piec w ilości 60 l/h. Wstępne podgrzanie mieszaniny gazu (gazu głównego) przed wlotem do pieca oraz zespół gęstych siatek umieszczony w górnej części pieca zapewniały względnie płaski profil temperatury wzdłuż 20 cm strefy pieca. Próby pyłu węglowego w ilości ~10 mg dozowano z podajnika do gorącego pieca przez chłodzoną wodą sondę. Pył węglowy był transportowany przez sondę z mieszaniną gazu zimnego w proporcji ok. 1/40 w stosunku do strumienia gazu głównego, co zapewniało szybkie wymieszanie się obu strumieni gazu oraz szybkie nagrzewanie się ziarn pyłu. Temperaturę pieca mierzono termoparą Pt - PtRh  $\phi$  200  $\mu\text{m}$ . Związek między mierzoną temperaturą pieca



Rys. 2.7. Schemat stanowiska badawczego  
Fig. 2.7. Diagram of experimental apparatus

a rzeczywistą temperaturą przepływającego gazu był określony przed badaniami za pomocą termopary zasysającej [57].

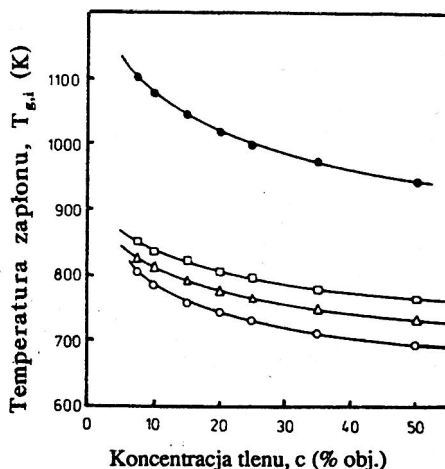
Piec z przepływającym gazem był podgrzewany do wysokiej temperatury, następnie powoli jego temperaturę obniżano. W tym czasie ziarna pyłu były dozowane do pieca co 10-15 s. Ich zapłon obserwowano oraz rejestrowano przez optyczny detektor. Przy danym stężeniu tlenu, najniższa, graniczna temperatura gazu, w której nie obserwowano zapłonu, była rejestrowana jako krytyczna temperatura zapłonu.

#### 2.4.3. Wyniki badań i ich dyskusja

##### 2.4.3.1. Temperatura zapłonu

Wpływ stężenia tlenu  $c$  na temperaturę krytyczną zapłonu  $T_{g,i}$  przedstawiono na rys. 2.8. Zwiększanie stężenia utleniacza przyspiesza szybkość reakcji utleniania, co powoduje obniżenie temperatury zapłonu cząstki paliwa - zgodnie z teorią zapłonu przedstawioną wcześniej. Temperatury zapłonu ziarn koks naftowego są wyższe od wyznaczonych dla koks Millmerran. Wynika to z niższej niż w przypadku koks Millmerran wartości  $r_{obs}$  ziarn koks naftowego (7,5 razy, jak to będzie dalej pokazane).

Koks Millmerran otrzymano w warunkach szybkiej pirolizy w temperaturze 870 K i nadal zawierał on około 4% wodoru, 11,5% tlenu i 16,6% części lotnych (tabela 2.1). W warunkach eksperymentu przeprowadzonego w pionowym piecu (2 m wysokości) w CSIRO w



Rys. 2.8. Zależność temperatury zapłonu  $T_{g,i}$  koksu naftowego i kokсів Millmerran od stężenia tlenu: ● - koks naftowy, ○ - koks Millmerran, Δ - koks po 4-krotnej recyrkulacji, □ - koks po 8-krotnej recyrkulacji

Fig. 2.8. Critical ignition temperature  $T_{g,i}$  of petroleum coke and coal char Millmerran as a function of oxygen concentration.

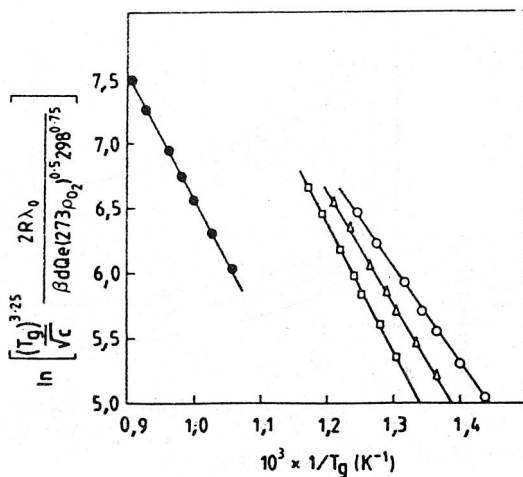
● - petroleum coke, ○ - char Millmerran, Δ - four times recycled char, □ - eight-times recycled char

temperaturze powyżej 1000 K, pozostające w koksie substancje lotne wydzielaly się na początku spalania i dalej spalał się już koks pozbawiony części lotnych. W warunkach zapłonu, z powodu krótszych czasów przebywania i niższych temperatur pieca, zawarte w koksie nieodgazowane substancje lotne odgazowały się tylko w bardzo niewielkim stopniu. W celu wyeliminowania różnic we własnościach koksu Millmerran spowodowanych różną zawartością substancji lotnych, koks był dodatkowo odgazowywany w atmosferze azotu w temp. 1173 K za pomocą kilkukrotnej (4- i 8-krotnej) recyrkulacji tej samej próby koksu.

Na rysunku 2.8 przedstawiono temperatury zapłonu koksu po zerowej, 4- i 8-krotnej recyrkulacji w atmosferze obojętnej. Wraz ze zwiększaniem się czasu przebywania w reaktorze i prawdopodobnie zmniejszaniem się zawartości substancji lotnych, temperatury zapłonu paliwa wzrastały. Dla koksu naftowego, dodatkowe jego nagrzewanie w reaktorze CSIRO jest prawdopodobnie mniej znaczące z powodu braku części lotnych i znacznego uporządkowania struktury krystalicznej.

#### 2.4.3.2. Szybkość spalania

Na rysunku 2.9 przedstawiono wyznaczone na podstawie równania (2.23) wyniki w postaci zależności Arrheniusa, zakładając rząd reakcji



Rys. 2.9. Wyznaczanie  $E_a$  i  $k_{0,a}$  dla prób: ● - koks naftowy,  
 ○ - koks Millmerran, Δ - koks po 4-krotnej recyrkulacji,  
 □ - koks po 8-krotnej recyrkulacji  
 Fig. 2.9. Evaluation of  $E_a$  and  $k_{0,a}$  for samples: ● - petroleum coke,  
 ○ - char Millmerran, Δ - four-times recycled char,  
 □ - eight-times recycled char

$n = 0,5$ . Założona wartość rzędu reakcji równa była wartości wyznaczonej doświadczalnie w CSIRO przez Yanga i Smitha [90].

Wyznaczone na podstawie rys. 2.9 wartości  $E_a$  i  $k_{0,a}$  przedstawiono w tabeli 2.2.

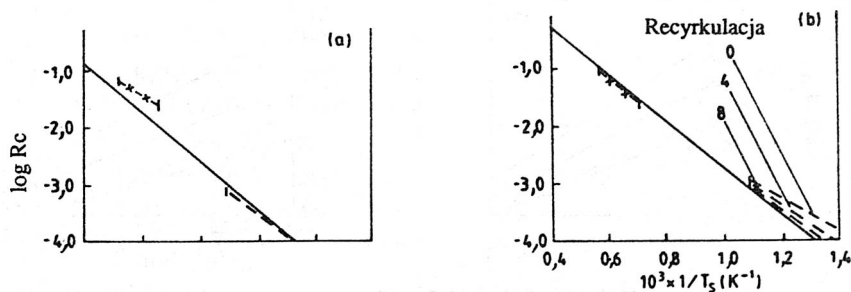
Tabela 2.2

Wartości mierzonych stałych kinetycznych koksu naftowego  
i koksu Millmerran

Koks	$k_{0,a}$ $((\text{kg}/\text{m}^2\text{s}) / (\text{kg}/\text{m}^3)^{0,5} \times 10^{2,5})$	$E_a$ (kJ/mol)
naftowy	0,73	82,0
Millmerran	0,53	62,7
4-krotna recyrkulacja	1,5	72,0
8-krotna recyrkulacja	4,1	81,5

W celu porównania wyznaczonych wartości stałych kinetycznych z podanymi przez CSIRO, należy ujednoczyć różne formuły stosowane do określenia szybkości reagowania. W CSIRO mierzona szybkość spalania  $r_{\text{obs}}$  określona jest empirycznym wzorem

$$r_{\text{obs}} = A \exp [-E_a / (R_g T_s)] (p_{O_2})^n, \quad [\text{kg}/\text{m}^2\text{s}] \quad (2.27)$$



Rys. 2.10. Zależność między współczynnikiem szybkości spalania  $R_c$  a temperaturą dla: a) koksu naftowego i b) koksu Millmerran.

--- wyniki z zapłonu; — wyniki CSIRO; -x- - wyniki Sandia Lab.  
 Fig. 2.10. Relation between reaction rate coefficient  $R_c$  and temperature for: a) petroleum coke and b) Millmerran char. --- ignition results; — CSIRO results; -x- - Sandia Lab. results

gdzie  $p_{O_2}$  - oznacza ciśnienie cząstkowe tlenu na powierzchni zewnętrznej. Związek między  $A$  i  $k_{O,a}$  będzie wówczas następujący

$$A = \beta k_{O,a} \left( \frac{273 p_{O_2}}{T_g P} \right)^n$$

W tabeli 2.3 porównano wartości stałych kinetycznych otrzymane na podstawie metod: zapłonu, CSIRO i Sandia Lab.

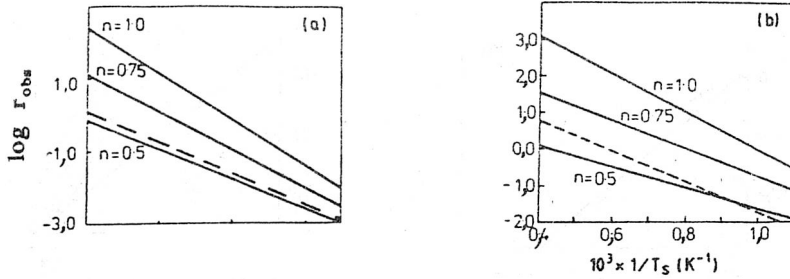
Tabela 2.3

Porównanie wartości stałych kinetycznych wyznaczonych na podstawie zapłonu z wynikami otrzymanymi w innych ośrodkach badawczych

Źródło	A w 1000 K ( $\text{kg}/\text{m}^2 \text{s} (\text{kPa } O_2)^{0,5}$ )	E (kJ/mol)
	koks naftowy	
wynik autora	5,4	82,0
CSIRO	7,0	82,4
Sandia Lab.	5,4	65,6
	koks Millmerran	
koks wyjściowy	4,0	62,7
4-krotna recyrkulacja	11,1	72,0
8-krotna recyrkulacja	30,3	81,5
CSIRO	28,0	80,2
Sandia Lab.	51,2	86,2

Wyznaczone w różny sposób szybkości spalania porównano na rysunku 2.10 we współrzędnych Arrheniusa w postaci zależności  $R_c$  od  $1/T_s$ , gdzie

$$R_c = r_{\text{obs}} / (p_{O_2})^n = A \exp [-E / (R_g T_s)] \quad (2.28)$$



Rys. 2.11. Zależność szybkości spalania  $r_{\text{obs}}$  od temperatury dla różnych wartości rzędu reakcji: a) koks naftowy i b) koks Millmerran. — wyniki z zapłonu; --- wyniki CSIRO  
 Fig. 2.11. Dependence of reaction rate  $r_{\text{obs}}$  on temperature for different values of reaction order: a) petroleum coke and b) Millmerran char. — ignition results; --- CSIRO results

W przypadku koksu naftowego otrzymano dobrą zgodność między metodą spalania CSIRO a techniką zapłonu. W temperaturze ok. 1700 K wyniki Sandia Lab. i CSIRO różnią się około dwukrotnie; również różne są wartości energii aktywacji. Jeśli chodzi o koks Millerrman, to zgodność rezultatów Sandia Lab. i CSIRO oraz koksu po 8-krotnej recyrkulacji obserwuje się w temperaturze ok. 1000 K. Mniejszą zgodność obserwuje się w przypadku koksu wyjściowego i po 4-krotnej recyrkulacji. Można również zauważyć, że w temperaturze 1000 K szybkość spalania koksu Millmerran zmniejsza się ze zwiększaniem się czasu przebywania w reaktorze.

W przedstawionej analizie stałych kinetycznych założono, że wartość pozornego rzędu reakcji  $n = 0,5$ . Wobec dużych rozbieżności w literaturze co do jego wartości [31], powyższą analizę powtórzono również dla  $n = 0,75$  i  $n = 1$ . Wyniki dla  $p_{\text{O}_2} = 101,3$  kPa przedstawiono na rysunku 2.11. Dla obu materiałów węglowych najlepszą zgodność danych z zapłonu z wynikami ze spalania obserwowano dla  $n = 0,5$ .

#### 2.4.3.3. Właściwa szybkość spalania

Zgodnie z tym, co przedstawiono wcześniej, właściwe stałe kinetyczne mogą być wyznaczone na podstawie pozornych wartości według zależności (2.17) lub wprost, z warunków zapłonu, według równania (2.26).

Jeśli przyjmiemy za Tylerem [84] dla koksu naftowego  $A_G = 1$  m<sup>2</sup>/g,  $\sigma_a = 1,66$  g/cm<sup>3</sup>,  $\Theta = 17\%$  oraz wyznaczone wcześniej wartości pozornych stałych kinetycznych, to w rezultacie otrzymamy ze wzorów (2.16) i (2.17)

$$r_t = 2300 \exp [-164/(R_g T)] \quad (2.29)$$

Z równania (2.26) wynika, że energia aktywacji  $E_t$  i współczynnik przedeksponencjalny  $k_{o,t}$  mogą być wyznaczone graficznie na wykresie we



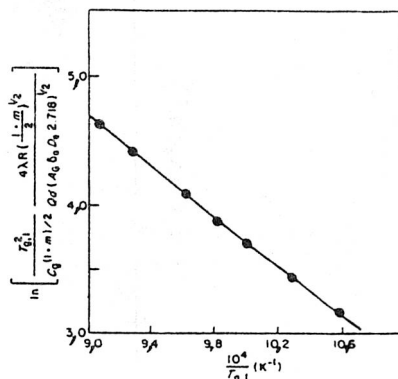
współrzędnych półlogarytmicznych. Na rysunku 2.12 przedstawiono równanie (2.26) w postaci graficznej dla koksu naftowego, przyjmując  $D_{ef} = 6 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $m = 0$  i  $\chi = 1,5$ .

Wyznaczoną na podstawie wykresu właściwą szybkość spalania  $r_t$  określa wzór

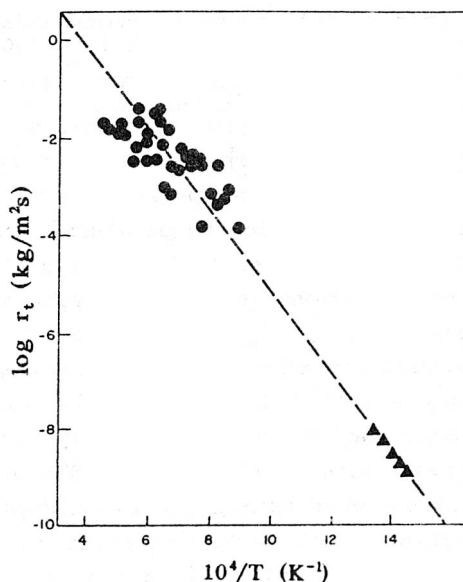
$$r_t = 1237 \exp [-158/(R_g T)] \quad (2.30)$$

Szybkości spalania wyznaczone według wzorów (2.29) i (2.30) różniły się w temperaturze 1000 K około 1,13 razy.

Wyznaczone na podstawie zapłonu wartości  $r_t$  porównano z danymi CSIRO otrzymanymi w reaktorze przepływowym (800-2300 K) i w nieruchomym złożu (poniżej 760 K) dla koksu naftowego. Wyniki porównania przedstawiono na rysunku 2.13.



Rys. 2.12. Wyznaczanie  $E_t$  i  $k_{O,t}$  dla koksu naftowego  
Fig. 2.12. Evaluation of  $E_t$  and  $k_{O,t}$  for petroleum coke



Rys. 2.13. Właściwa szybkość spalania koksu naftowego w  $c = 21\%$  obj.

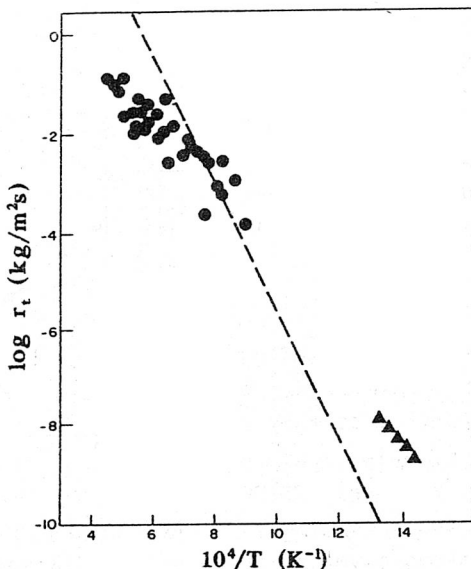
●, ▲ dane CSIRO. Rząd reakcji równy zero w obliczeniach CSIRO.

Linia odpowiada równaniu  $r_t = 1237 \exp [-158/(R_g T)]$

Fig. 2.13. Intrinsic reactivity of petroleum coke at  $c = 21\%$  vol.

●, ▲ data from CSIRO. Order value of zero in CSIRO calculations.

Line corresponds to equation  $r_t = 1237 \exp [-158/(R_g T)]$



Rys. 2.14. Właściwa szybkość spalania koksu naftowego w  $c = 21\%$  obj.

●, ▲ dane CSIRO. Rząd reakcji równy jeden w obliczeniach CSIRO.

Linia odpowiada równaniu  $r_t = 1,2 \times 10^9 \exp [-269/(R_g T)]$

Fig. 2.14. Intrinsic reactivity of petroleum coke at  $c = 21\%$  vol.

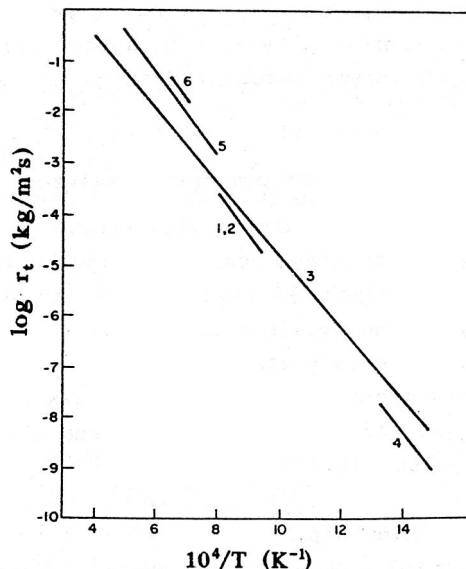
●, ▲ data from CSIRO. Order value of 1 in CSIRO calculations.

Line corresponds to equation  $r_t = 1,2 \times 10^9 \exp [-269/(R_g T)]$

Wyznaczone na podstawie zapłonu wartości  $r_t$  po ekstrapolacji zgadzają się z otrzymanymi w niskiej i wysokiej temperaturze wynikami CSIRO. Potwierdza to tezę wysuniętą przez Tylera [84] oraz Tsai i Scaroniego [83], że pomiary w niskiej temperaturze mogą być zastosowane do wyznaczania właściwej szybkości spalania paliw stałych.

Na rysunku 2.14 przedstawiono wpływ założonych wartości rzędu reakcji na otrzymane wartości  $k_{o,t}$ ,  $E_t$  i  $r_t$ . Wartości  $k_{o,t}$ ,  $E_t$  i  $r_t$  (w mniejszym stopniu szybkość spalania) zależą od założonego rzędu reakcji  $m$ . Jak wynika z rysunków 2.13 i 2.14, najlepszą zgodność wartości  $r_t$  wyznaczonych na podstawie zapłonu z danymi CSIRO, otrzymano dla  $m = 0$ . Ponadto wartości energii aktywacji otrzymane dla  $m = 0$  (158 i 164 kJ/mol) są porównywalne z wartością  $E_t = 135$  kJ/mol wyznaczoną przez Yanga [89] i  $E_t = 158,6$  kJ/mol oznaczoną przez Tylera [84]. Wartość energii aktywacji wyznaczona na podstawie zapłonu dla  $m = 1$  wynosiła 269 kJ/mol.

W tabeli 2.4 i na rysunku 2.15 porównano formuły na właściwą szybkość spalania  $r_t$  koksu naftowego, otrzymane w różnych ośrodkach badawczych.



Rys. 2.15. Właściwa szybkość spalania koksu naftowego w  $c = 21\%$  (numery linii według tabeli 2.4)  
 Fig. 2.15. Intrinsic reactivity of petroleum coke at  $c = 21\%$  vol. (see Table 2.4 for key)

Tabela 2.4

Porównanie zależności na właściwe szybkości spalania koksu naftowego z formułami otrzymanymi w innych ośrodkach badawczych

Lp.	Reaktywność, $r_t$	Autor	Komentarz
1	$2300 \exp[-164/(R_g T)]$		Na podstawie pozornych danych
2	$1237 \exp[-158/(R_g T)]$		Na podstawie zapłonu
3	$197 \exp[-135/(R_g T)]$	CSIRO [89]	Wyniki otrzymane w niskich i wysokich temperaturach
4	$2217 \exp[-158,6/(R_g T)]$	CSIRO [84]	Wyniki otrzymane w niskich temperaturach
5	$5400 \exp[-157,5/(R_g T)]$	Lewis i Simons [33]	Powtórna analiza wyników CSIRO
6	$3,62 \times 10^4 \exp[-174/(R_g T)]$	Sandia Lab. [39]	Pomiar temperatury cząstki

Formuła Lewisa i Simonsa [33] pochodziła z powtórnej analizy wyników doświadczalnych CSIRO na podstawie mikroskopowego modelu struktury porowatej "pore tree".

Z przedstawionego w tab. 2.4 i na rys. 2.15 porównania wynika, że wartości  $r_t$  różnią się maksymalnie 4,5 raza w temperaturze 1000 K.

Wartości  $r_t$  wyznaczone na podstawie zapłonu są najbardziej zbliżone do danych CSIRO. Wartości energii aktywacji z zapłonu (153 i 164 kJ/mol) są zbliżone do otrzymanych innymi metodami (zakres wartości od 135 do 174 kJ/mol).

## 2.5. Omówienie przyjętych założeń

W analizie danych doświadczalnych otrzymanych na podstawie zapłonu przyjęto wiele założeń upraszczających, które mogą wpływać na dokładność wyznaczonych wartości stałych kinetycznych i szybkości spalania. W analizie zapłonu przyjęto następujące założenia:

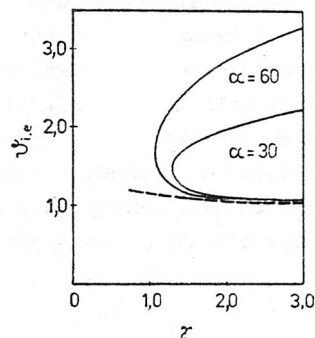
- pomija się wypalenie fazy stałej,
- zakłada się brak gradientu temperatury w cząstce,
- przyjmuje się, że różnica temperatur ziarna i otoczenia określona jest wzorem (2.21) lub (2.12a) (tak zwane uproszczenie Franka-Kamienieckiego),
- pomija się promieniowanie,
- zakłada się wartość modułu Thielma powyżej jedności,
- wyznacza się warunki krytyczne zapłonu w pionowym piecu dla skończonego czasu przebywania ziarn pyłu węglowego w piecu,
- zakłada się zapłon na powierzchni fazy stałej.

W pracy Kordylewskiego, Kruczek i Rybaka [29] dokonano asymptotycznej analizy związku między temperaturą a średnicą ziarna w czasie zapłonu i gaśnięcia z uwzględnieniem wypalenia fazy stałej. Wykazano, że zasadnicze odstępstwo od stacjonarnej teorii zapłonu występuje w otoczeniu punktów krytycznych zapłonu i gaśnięcia. Wypalenie cząstki powoduje zwiększenie średnicy krytycznej zapłonu. Z przeprowadzonych w pracy obliczeń wynika, że w temperaturze 1223 K stacjonarna średnica zapłonu (wyznaczona na podstawie stacjonarnej teorii zapłonu) była równa 11,8  $\mu\text{m}$ . Z uwzględnieniem wypalenia fazy stałej średnica zapłonu była o 1,04  $\mu\text{m}$  większa, co odpowiadało tylko nieznacznej (8,85%) zmianie stacjonarnej średnicy zapłonu.

Pominięcie promieniowania w równaniu bilansu ciepła (2.9) oraz przybliżone obliczenie temperatury  $\vartheta_i$  według równania (2.12a) (aproxymacja Franka-Kamienieckiego) mogą powodować kolejne błędy wyznaczania wartości stałych kinetycznych. Strata ciepła przez promieniowanie cząstki o średnicy 100  $\mu\text{m}$  stanowi 20% straty ciepła przez konwekcję. Wyznaczona z równania (2.12) temperatura krytyczna zapłonu z i bez promieniowania zmienia się od 2 do 4%, co oznacza, że obliczone wartości temperatur zapłonu z promieniowaniem są od 20 do 50 K wyższe od tych bez promieniowania.

Zgodnie z równaniem (2.12a) błąd w obliczeniu temperatury cząstki w warunkach zapłonu spowodowany uproszczeniem Franka-Kamienieckiego ( $1/\gamma$

→ 0) jest rzędu  $2 R_g T_{g,i} / E_t$ . W praktyce w temperaturach zapłonu poniżej 1000 K, kiedy  $E_t = 160$  kJ/mol, człon  $2/\gamma < 0,1$ , wówczas różnica temperatur według dokładnego i przybliżonego rozwiązania nie przekracza 30 K. Zależność  $\vartheta_{i,e} = \vartheta_{i,e}(\gamma)$  ilustruje rysunek 2.16. Linia przerywaną zaznaczono rozwiązanie przybliżone, a ciągłą dokładne. Można zauważyć, że dokładność przybliżenia (2.12a) jest wystarczająco dobra dla  $\gamma > 15$ .



Rys. 2.16. Porównanie temperatur zapłonu  $\vartheta_i$  wyznaczonych według przybliżonej formuły (2.12a) --- i dokładnej zależności (2.12) —

Fig. 2.16. Comparison of the ignition temperature  $\vartheta_i$  obtained from the approximate formula (2.12a) --- and exact expression (2.12) —

Przybliżone określenie  $\vartheta_i$  oraz pominięcie promieniowania w równaniu bilansu ciepła powoduje tylko niewielki błąd w obliczonych wartościach temperatur zapłonu. Te uproszczenia mogą jednak wpływać na liniowy charakter relacji  $\ln [T_{g,i}^2 / c^{(1+m)/2}]$  względem  $1/T_{g,i}$ . Jeżeli odrzucimy oba uproszczenia, to w równaniu (2.26) lewą stronę należy pomnożyć przez

$$\left(1 - \frac{4 R_g T_{g,i}}{E_t}\right) \left(1 + \frac{2 \varepsilon \sigma T_{g,i}^3 d}{\lambda}\right) [\exp(2 R_g T_{g,i} / E_t)]$$

W zakresie temperatur zapłonu ziarn koksuaftowego odstępstwo Arrheniusowskiej relacji od liniowego charakteru jest mniejsze od 2%, z czego wynika maksymalny błąd wyznaczonych wartościach energii aktywacji równy 0,3 kJ/mol i współczynnika przedeksponencjalnego 13,6 kg/m<sup>2</sup>s dla  $m = 0$ .

Kolejne uproszczenia, które należy rozpatrzyć, to założenie izotermiczności cząstki oraz  $\Phi > 1$ . Założenie izotermiczności eliminuje różniczkowe równanie bilansu ciepła dla ziarna, przez co znacznie upraszcza się analiza. Drugie uproszczenie pozwala zastosować przybliżoną formułę (2.10) na obliczanie stopnia wykorzystania powierzchni wewnętrznej  $\eta$ .

Według prostego oszacowania zaproponowanego przez Thomasa [80], rozpatrzmy bilans ciepła dla ziarna, zgodnie z którym maksymalny przyrost temperatury w cząstce będzie równy

$$\beta_T = \left(\frac{T_c - T_s}{T_s}\right)_{\max} = - \frac{D_{ef} C_s \Delta H}{\lambda T_s}$$

gdzie  $T_c$  i  $T_s$  są temperaturami w środku i na powierzchni cząstki. Dla  $\Delta H = -40$  kcal/mol,  $T_s = 1000$  K,  $\lambda = 4 \times 10^{-3}$  cal/K cm s,  $D_{ef} = 6 \times 10^{-2}$  cm<sup>2</sup>/s i  $C_s = 10^{-5}$  mol/cm<sup>3</sup> obliczona wartość  $\beta_T = 6 \times 10^{-3}$ . Zgodnie z dokładnymi obliczeniami [31] można założyć brak gradientu temperatury w cząstce dla  $\beta_T < 0,05$ .

Kolejnym potwierdzeniem słuszności przyjętych założeń izotermiczności i  $\Phi > 1$  są wyniki przedstawione w tabeli 2.5.

W tabeli porównano krytyczne wartości modułu  $\varphi_i$  wyznaczone według przybliżonego rozwiązania (2.13) z wartościami  $\varphi_i^n$  wyznaczonymi na podstawie numerycznego całkowania równań różniczkowych bilansu masy i ciepła dla nieizotermicznej cząstki. Jak wynika z tabeli, w wypadku małych wartości  $\beta$  i dużych  $\alpha$ , różnice między wartościami  $\varphi_i$  i  $\varphi_i^n$  są niewielkie. Ponadto, wartości  $\varphi_i$  są dolną granicą wartości  $\varphi_i^n$  wyznaczonych numerycznie na podstawie pełnego, nieizotermicznego modelu. We wszystkich przypadkach wartości  $\Phi_i$  są większe od jedności.

Tabela 2.5

Porównanie obliczonych numerycznie wartości  $\varphi_i^n$  z wartościami  $\varphi_i$  obliczonymi według wzoru 2.13<sup>\*)</sup>

$\gamma$	$\alpha$	$\beta$	$\nu$	$\varphi_i$	$\varphi_i^n$	$\Phi_i$	Autor
$m = 0$							
20	30	$1,2 \times 10^{-3}$	100	0,91	1,32	3,0	[54]
20	50	$1 \times 10^{-2}$	250	1,56	1,64	5,3	[54]
20	60	$7,2 \times 10^{-4}$	100	1,9	1,9	6,6	[54]
$m = 1$							
20	250	$2 \times 10^{-2}$	250	12,0	11,8	47,7	[48]
20	50	$1 \times 10^{-2}$	250	2,1	2,4	6,8	[48]
10	50	$1 \times 10^{-1}$	250	5,2	5,2	27,8	[48]

\*)  $\varphi_i^n$  odnosi się do wartości wyznaczonych numerycznie przez autorów podanych w odniesieniu literaturowym.

Wymienione dotąd uproszczenia powodują niewielki błąd w wyznaczonych wartościach stałych kinetycznych. Brak dokładnych danych doświadczalnych wartości stosunku produktów reakcji CO/CO<sub>2</sub> [31] na powierzchni ziarna i efektywnego współczynnika dyfuzji  $D_{ef}$  w funkcji temperatury, stężenia tlenu, ciśnienia i typu paliwa może mieć większy wpływ na dokładność wyznaczonych wartości stałych kinetycznych i szybkości spalania. Na przykład, przyrost wartości współczynnika stechiometrycznego od 1 do 1,5 oznacza dwukrotne zwiększenie reaktywności. Trzykrotne zwiększenie  $D_{ef}$  oznacza trzykrotny przyrost wartości  $r_t$ .



W temperaturze 1000 K prawdopodobnie oba tlenki węgla powstają w czasie reakcji utleniania. Stosunek produktów reakcji rośnie wykładniczo z temperaturą reakcji [3]

$$\frac{\text{CO}}{\text{CO}_2} = \frac{2 - 2/\chi}{2/\chi - 1} = A \exp(-B/T),$$

gdzie  $A = 1100 - 2500$ ,  $B = 7156 - 6249 \cdot K$  oraz  $\chi = 2$  dla  $2C + O_2 \rightarrow 2CO$  i  $\chi = 1$  dla  $C + O_2 \rightarrow CO_2$ . Stąd, na przykład dla koksu naftowego, w zakresie temperatur zapłonu 950-1100 K,  $\chi = 1,5$  i  $Q = 17557,3$  kJ/kg.

Jak dotąd nie ma zadawalającej metody wyznaczania wartości efektywnego współczynnika dyfuzji  $D_{ef}$  w małych reagujących ziarnach paliwa średnicy 10-100  $\mu\text{m}$  w wysokich temperaturach. Doświadczalnie stwierdzono [71], że  $D_{ef}$  było proporcjonalne do porowatości

$$D_{ef} = \frac{\theta D(r_p)}{\tau},$$

gdzie  $\tau$  jest empirycznym współczynnikiem krętości porów, najczęściej  $\tau = 2$  (wartość przyjęta w obliczeniach) lub  $\tau = 1/\theta$ . W powyższym wzorze

$$D(r_p) = \frac{D_{mol}}{1 + \frac{D_{mol}}{D_k(r_p)}},$$

gdzie  $D_{mol}$  oznacza wartość współczynnika dyfuzji cząsteczkowej,  $D_k(r_p)$  jest współczynnikiem dyfuzji Knudsena

$$D_k = 9,7 \times 10^{-9} r_p (T/M)^{1/2}.$$

Promień porów

$$r_p = \frac{2\theta}{A_G \sigma_a}.$$

Rodzaj dyfuzji w porach zależy od ich wielkości. Dyfuzja cząsteczkowa przeważa w porach, których średnica jest co najmniej 10 razy większa od drogi swobodnej cząsteczek gazu  $L$  ( $4 \times 10^{-8}$  m). Dla dyfuzji Knudseny musi być spełniony warunek  $2r_p/L < 0,1$ .

#### 2.5.1. Wpływ czasu przebywania ziarn pyłu w pionowym piecu na temperaturę zapłonu

Warunki krytyczne zapłonu wyznacza się doświadczalnie z pewnym uproszczeniem jako najniższą temperaturę pieca, w której pojawia się zapłon (efekt świetlny), a więc kiedy czas opóźnienia zapłonu ma skończoną wartość. Ważne jest wówczas, aby czas przebywania cząstki w temperaturze pieca równej temperaturze zapłonu  $T_{g,i}$  był wystarczająco

długi i pozwolił jej na osiągnięcie temperatury powierzchni cząstki równej temperaturze cząstki w warunkach zapłonu  $T_{s,i}$ . Na czas przebywania cząstki w warunkach eksperymentu w pionowym piecu może mieć wpływ długość strefy nagrzewania i szybkość mieszania się pyłu z gazem nośnym, z gorącym gazem pieca.

Prędkość przepływu gazu przez pionowy piec wyrażona jako stosunek natężenia masowego przepływu powietrza do powierzchni przekroju poprzecznego pieca i mierzona w m/s wynosiła

$$V = \frac{60 \times 10^{-3} \times 4}{3600 \pi (2,5)^2} = 3,4$$

W warunkach przepływu laminarnego  $V_{\max} \approx 2 \times V = 0,068$  m/s. Stąd, dla różnicy prędkości między ziarnem o średnicy 100  $\mu\text{m}$  i gazem (0,015 m/s), czas przebywania cząstki pyłu w dwudziestocentymetrowej izotermicznej strefie pieca wynosił ok. 2,4 s.

Czas indukcji zapłonu był oszacowany w sposób przybliżony, wg procedury opisanej w pracach Rybaka [58] i Kordylewskiego [28]. Proces zapłonu dzieli się umownie na okres obojętnego chemicznie nagrzewania ziarna, trwający od momentu wprowadzenia pyłu do pieca do momentu osiągnięcia temperatury zapłonu  $T_{s,i}$  oraz na okres adiabatycznego chemicznego reagowania trwający od momentu osiągnięcia temperatury zapłonu  $T_{s,i}$  do pojawienia się błysku. Z przeprowadzonych w pracy [58] porównań tak obliczonego czasu indukcji zapłonu z obliczonymi za pomocą numerycznych całkowań równaniami niestacjonarnymi bilansu masy i ciepła dla cząstki oraz doświadczalnie wyznaczonym czasem indukcji zapłonu ziarna antracytu wynikało, że powyższe uproszczenie daje dobre przybliżenie wartości czasów indukcji zapłonu.

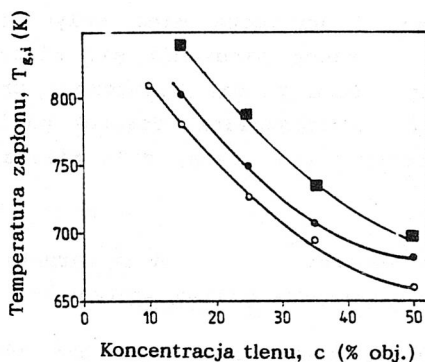
Wyznaczone w sposób przybliżony wartości czasów indukcji zapłonu cząstki paliwa o średnicy 100  $\mu\text{m}$  w różnych temperaturach pieca  $T_g$  w pobliżu przykładowej temperatury zapłonu  $T_{s,i} = 680$  K przedstawiono w tabeli 2.6.

Tabela 2.6

Wartości czasów opóźnienia zapłonu  $t_i$  w pobliżu krytycznej temperatury zapłonu  $T_{s,i} = 680$  K

$T_g$ (K)	681	685	690
$t_i$ (s)	0,196	0,148	0,128

Obliczenia wykonano na przykładzie koksu węgla z kopalni Siersza przyjmując wyznaczone doświadczalnie wartości stałych kinetycznych  $E = 98,4$  kJ/mol i  $k_0 = 6,5 \times 10^4$  m/s. Z tabeli wynika, że czasy indukcji



Rys. 2.17. Zależność krytycznej temperatury zapłonu od stężenia tlenu i średnicy ziarna: ■ -  $d = 90 \mu\text{m}$ , ● -  $d \approx 112 \mu\text{m}$ , ○ -  $d = 142 \mu\text{m}$   
 Fig. 2.17. Dependence of ignition temperature on oxygen concentration and particle diameter: ■ -  $d = 90 \mu\text{m}$ , ● -  $d \approx 112 \mu\text{m}$ , ○ -  $d = 142 \mu\text{m}$

zapłonu w pobliżu warunków krytycznych są znacznie krótsze od czasu przebywania ziarn pyłu w pionowym piecu. Podobnie krótkie czasy indukcji zapłonu (poniżej 0,2 s) ziarn antracytu o średnicach 100-200  $\mu\text{m}$  wynikały również z badań doświadczalnych przedstawionych w pracy Rybaka [58].

Słuszność przyjętej metody wyznaczania krytycznej temperatury zapłonu w pionowym piecu pośrednio potwierdzają również wyniki badań [70] przedstawione na rysunku 2.17.

Na rysunku tym przedstawiono wartości temperatur zapłonu ziarn węglowych w funkcji stężenia tlenu w przypadku różnych średnic ziarn, wyznaczone w pionowym piecu opisanym w p. 2.4.2. Z rysunku wynika, że podobnie jak to obserwowano dla pojedynczej cząstki (patrz rys. 3.1) temperatura zapłonu obniża się ze zwiększaniem się średnicy ziarna. Gdyby ziarna zbyt krótko przebywały w piecu, wówczas charakter zależności byłby odwrotny, jak to na przykład obserwowano w pracy Nomury i Callcotta [44].

Podobne do przedstawionych na rysunku 2.17 wyniki badań otrzymał również Essenhigh [7, 9] dla ziarn o średnicach 80-200  $\mu\text{m}$  w pionowym piecu, który był nawet o 10 cm krótszy od przedstawionego wcześniej w pracy.

Wyniki badań przedstawione na rysunku 2.17 pośrednio potwierdzają również przyjęte założenie, że w warunkach eksperymentu dziesięciomiligramowa chmura pyłu ma wystarczająco małe stężenie pyłu i ziarna mogą być traktowane jako pojedyncze cząstki. Jak bowiem wykazano w pracach [14, 20] temperatura krytyczna chmury pyłu z wystarczająco duże stężenie pyłu obniża się wraz ze zwiększaniem się średnicy cząstek pyłu w chmurze, a więc odwrotnie, niż to pokazano na rysunku 2.17.

Drugim czynnikiem, który może mieć wpływ na czas przebywania cząstki w piecu jest szybkość mieszania się mieszaniny pyłu z gazem nośnym, z gorącym powietrzem pieca. Wyznaczony przez autora w pracy [61], na podstawie stopnia odgazowania cząstek paliwa i pomiaru temperatury gazu wzdłuż pionowej osi pieca, czas mieszania był krótszy niż 0,07 s.

#### 2.5.2. Wpływ substancji lotnych na warunki zapłonu cząsteczek paliwa stałego

Substancje lotne są mieszaniną gazów palnych i niepalnych i w określonych warunkach może dojść do ich zapłonu oraz spalania w otoczeniu cząstki paliwa stałego.

Z p. 2.4 wynikało, że części lotne zawarte w paliwie wpływają na warunki krytyczne zapłonu i wyznaczoną na ich podstawie kinetykę chemiczną. Ważne jest więc potwierdzenie słuszności przyjętego założenia, że zapłon cząstek odbywa się na powierzchni fazy stałej.

Mechanizm zapłonu i wpływ na niego substancji lotnych może być następujący:

1. W otoczeniu ziarna może wystąpić zapłon części lotnych, który poprzedzi zapłon fazy stałej; temperatura zapłonu będzie się zmniejszała ze zwiększaniem się zawartości lotnych składników w paliwie.

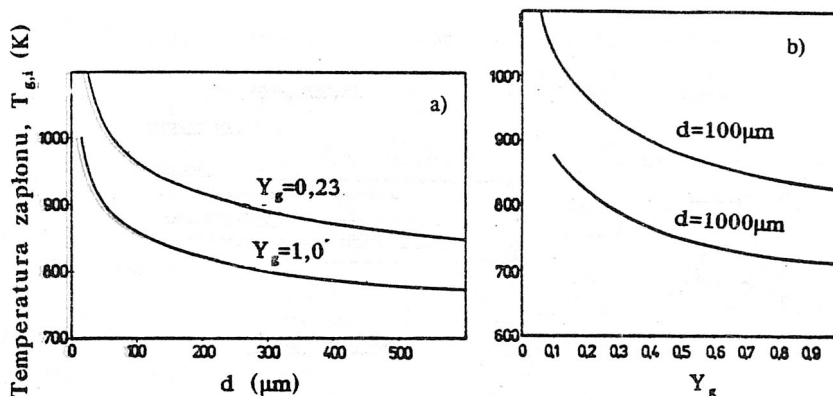
2. Może wystąpić brak zapłonu wydzielających się substancji lotnych, a wtedy

a) strumień wydzielających się części lotnych utrudnia dyfuzję tlenu do powierzchni i ułatwia konwekcyjne odprowadzenie od niej ciepła; temperatura zapłonu będzie się zwiększała ze zwiększaniem się zawartości części lotnych w paliwie,

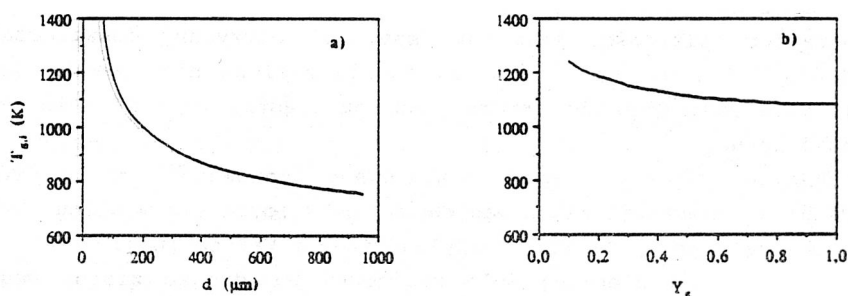
b) wydzielające się części lotne mogą wpływać na reaktywność paliwa przez tworzenie na powierzchni węgla nienasyconych ośrodków reakcji [31] i zmianę struktury porowatej, temperatura zapłonu będzie się zmniejszała ze zwiększaniem się zawartości substancji lotnych.

Z pomiarów temperatury zapłonu wynikało, że temperatura cząstek węglowych, które zawierają części lotne zmniejszała się ze zwiększaniem się stężenia tlenu i średnicy ziarna (rys. 2.8 i 3.1). Aby odpowiedzieć na pytanie, czy wyznaczona temperatura jest temperaturą zapłonu fazy stałej czy części lotnych, zagadnienie zapłonu będzie analizowane na podstawie teorii zapłonu.

Warunki zapłonu fazy stałej określa układ równań (2.19)-(2.20). Równania pozwalają jednoznacznie matematycznie określić związek między temperaturą zapłonu  $T_{g,i}$  a średnicą ziarna i stężeniem tlenu w otoczeniu. Równania rozwiązywano numerycznie metodą kolejnych



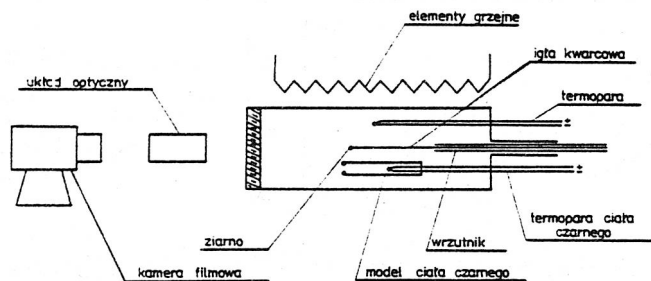
Rys. 2.18. Zależność krytycznej temperatury zapłonu cząstki paliwa bez substancji lotnych od a) średnicy ziarna i b) stężenia tlenu  
 Fig. 2.18. Dependence of ignition temperature of fuel particle without volatile matters on a) particle diameter and b) oxygen concentration



Rys. 2.19. Zależność krytycznej temperatury zapłonu cząstki paliwa z częściami lotnymi od a) średnicy ziarna i b) stężenia tlenu  
 Fig. 2.19. Dependence of ignition temperature of fuel particle with volatile matter on a) particle diameter and b) oxygen concentration

przybliżeń. Na rysunku 2.18 przedstawiono określoną w ten sposób zależność średnicy ziarna i stężenia tlenu od temperatury krytycznej zapłonu. Pokazana na rysunku zależność jest identyczna z wyznaczoną doświadczalnie i przedstawioną na rys. 2.8 i 3.1.

Model zapłonu substancji lotnych, które wydziałają się z ziarna węglowego różni się zasadniczo od przedstawionego modelu zapłonu fazy stałej. Zapłon lotnych składników węgla jest podobny do zapłonu kropli paliwa. Matematyczny opis zapłonu z rozwiązaniem znajduje się w pracach Karcza i innych [24] oraz Rybaka [58]. Równania transportu masy i ciepła w otoczeniu cząstki rozwiązywano numerycznie. W wyniku tego otrzymano zależność temperatury ziarna w funkcji jego średnicy w kształcie charakterystycznej krzywej S. W pracy współrzędne punktów krytycznych



Rys. 2.20. Schemat stanowiska badawczego  
Fig. 2.20. Diagram of experimental apparatus

zapłonu substancji lotnych identyfikowano z punktem granicznym na dolnej gałęzi krzywej S. Na rysunku 2.19 przedstawiono obliczony w ten sposób zbiór temperatur krytycznych zapłonu części lotnych w funkcji średnicy ziarna i stężenia tlenu.

Charakter zależności jest taki sam, jak otrzymany doświadczalnie (rys. 2.8 i 3.1). Wynika z tego, że teoria zapłonu nie pozwala jednoznacznie rozstrzygnąć o charakterze zapłonu cząstki paliwa zawierającej substancje lotne.

Mechanizm zapłonu węgla analizowano ponownie, na podstawie bezpośredniej obserwacji ziarn węglowych spalających się w piecu. Wyniki badań pochodzą z pracy Rybaka, Kordylewskiego i Karcza [67].

Umieszczone na cienkiej igle kwarcowej pojedyncze ziarna węglowe wprowadzano do pieca z ceramiczną rurą o średnicy 0,04 m i długości 0,5 m (rys. 2.20). Zapłon cząstki obserwowano przez wziernik i proces spalania dodatkowo rejestrowano kamerą oscylograficzną z ciągłym przesuwem taśmy filmowej. Otrzymany obraz pozwalał na dokładną identyfikację momentu zapłonu i spalania części lotnych oraz spalania stałej pozostałości koksowej. Temperaturę pieca zmieniano od najniższej krytycznej, w której obserwowano zapalenie się cząstek do temperatury 1523 K. Spalano ziarna węglowe o średnicach od 90 do 1500  $\mu\text{m}$ . Wybierano ziarna zbliżone do sześcianu. Średnicę zastępczą ziarna określano mierząc mikroskopowo trzy wymiary geometryczne w kierunkach prostopadłych. Analizę techniczną i elementarną badanych węgli podano w tabeli 2.7.

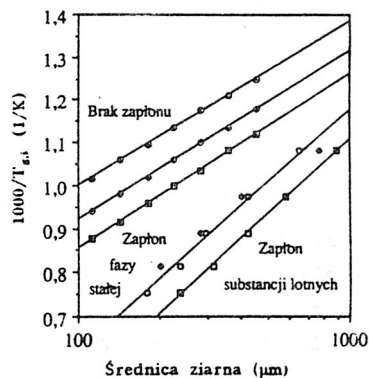
Obserwowany mechanizm zapłonu i spalania węgla był następujący. Spalanie ziarn węglowych rozpoczynało się zapłonem i spalaniem substancji lotnych, które tworzyły wokół ziarna sferyczny, dyfuzyjny płomień. Po skończonym spalaniu części lotnych rozpoczynało się spalanie

Analiza techniczna i elementarna badanych węgli

Węgiel	Analiza techniczna (%a)			Analiza elementarna (% daf)				
	W	V	A	C	H	N	S	O
Semikokszowy witryt (typ 37)	0,8	15,2	1,8	90,9	4,2	1,3	0,2	3,4
Gazowo-kokszowy witryt (typ 34)	2,9	31,2	1,3	84,0	5,0	1,7	0,2	9,0
Płomienny witryt (typ 31.1)	17,2	32,2	2,7	73,3	4,7	1,4	0,6	19,0

Rys. 2.21. Mechanizm zapłonu. Zapłon części lotnych: ○ - węgiel płomienny, ◇ - gazowo-kokszowy, □ - semikokszowy. Zapłon fazy stałej: ● - węgiel płomienny, ◆ - gazowo-kokszowy, ■ - semikokszowy

Fig. 2.21. Ignition mechanism. Ignition of volatile matter: ○ - flame coal, ◇ - gas coking coal, □ - semicoking coal. Ignition of solid phase: ● - flame coal, ◆ - gas coking coal, ■ - semicoking coal



koksu. Jeżeli średnica cząstki lub temperatura były zbyt małe, to obserwowano wyłącznie zapłon fazy stałej. Na rysunku 2.21 przedstawiono wyniki powyższych obserwacji. W przypadku badanych węgli istnieje wyraźna granica (zaznaczona otwartymi symbolami), która rozdziela cząstki zapalające się na powierzchni fazy stałej od zapalających się w fazie gazowej. Granica rozdziału obniża się wraz ze wzrostem temperatury pieca i może być identyfikowana z krytyczną temperaturą zapłonu części lotnych. Na rysunku zamkniętymi symbolami zaznaczono również wyznaczone doświadczalnie najniższe temperatury pieca, poniżej których nie obserwowano zapłonu. Temperatury te są przeciętnie o 200 K niższe od temperatur krytycznych zapłonu części lotnych. Wynika stąd, że w najniższej temperaturze pieca, w której obserwuje się zapłon cząstek węglowych, zapłon odbywa się wyłącznie na ich powierzchni, co potwierdza słuszność przyjętego wcześniej założenia.

Zapłon na powierzchni fazy stałej pośrednio potwierdza również analiza kinetyki utleniania się substancji lotnych. Z analizy warunków zapłonu części lotnych wynikało [67], że temperatury zapłonu substancji lotnych we współrzędnych  $\ln d$  względem  $1/T_{g,i}$  przedstawiają prostą o nachyleniu  $2E_v + E_g$ , zgodnie z zależnością

$$\frac{1}{T_{g,i}} = \frac{6 R_g}{2E_v + E_g} \ln d + D,$$

gdzie  $E_v$  jest energią aktywacji reakcji odgazowania węgla,  $E_g$  - energią aktywacji spalania części lotnych i  $D$  - liczbą Damkohelera. Z rysunku 2.19 wynika, że  $2E_v + E_g$  mieści się w zakresie wartości 208-218 kJ/mol. Przyjmując za Badziochem i Hawksleyem [4], że  $E_v = 74$  kJ/mol otrzymamy w rezultacie  $E_g = 60-70$  kJ/mol. Podobne wartości  $E_g$  poniżej 100 kJ/mol wyznaczyli ostatnio doświadczalnie Reuther i in. [52]. Wyznaczona wartość  $E_g$ , na podstawie rys. 2.21, według prostej zapłonu heterogenicznego wynosiłaby 181,6 kJ/mol.

### 3. WPLYW UWĘGLENIA I BUDOWY PETROGRAFICZNEJ NA WARUNKI ZAPŁONU I SZYBKOŚĆ SPALANIA WĘGLA

Węgiel jest bardzo złożoną mieszaniną składników organicznych i mineralnych. Podstawowe mikroskopowo wyróżnialne składniki organiczne węgla - maceriały różnią się między sobą własnościami fizycznymi i chemicznymi, a wypadkowa ich własności decyduje o zachowaniu się węgla. Ponieważ trudno jest wyodrębnić z węgla wystarczającą ilość próby, niewiele jak dotąd wiadomo o własnościach poszczególnych maceriałów i ich wpływie na zachowanie się węgla.

Oprócz zróżnicowanego składu węgla, problem scharakteryzowania węgla dodatkowo komplikuje fakt, że wraz z uwęgleniem zmieniają się własności fizyczne i chemiczne węgla oraz wchodzących w jego skład maceriałów.

Przy tak dużej liczbie zmieniających się parametrów, określenie związku między zachowaniem się węgla w czasie zapłonu i spalania a jego stopniem uwęglenia i budową petrograficzną jest trudne. Wiele prac [15, 17, 40, 86] podaje, że szybkość spalania zmniejsza się ze zwiększaniem się uwęglenia (najczęściej odnoszonym do procentowej zawartości węgla pierwiastkowego C). Nadal jednak niewiele wiadomo o szybkości spalania indywidualnych składników petrograficznych i ich wpływie na wypadkową szybkość spalania węgla wyjściowego. Nie jest również rozstrzygnięty problem, czy na szybkość spalania węgla wpływa w większym stopniu jego uwęglenie, czy budowa petrograficzna.



Celem badań było lepsze poznanie i wyjaśnienie roli uwęglenia i składu petrograficznego podczas spalania węgla. Wyniki badań pochodziły z prac [56] i [62]. Mierzono temperaturę zapłonu i wyznaczano szybkość utleniania pięciu węgli różniących się uwęgleniem oraz wyodrębnionych z tych węgli mikroskopowo wyróżnialnych składników petrograficznych - mikrolitotypów. Mikrolitotypy są szczególnie interesujące w badaniach spalania węgla, ponieważ ich wymiar jest zbliżony do wymiaru ziarn w płomieniu pyłowym (średnica cząstek do 300  $\mu\text{m}$  z 70% udziału masowego poniżej 75  $\mu\text{m}$ ). Badania prowadzono na próbach wyjściowych, co pozwoliło wyeliminować skomplikowany wpływ sposobu przygotowania próbek na ich szybkość spalania.

Węgłe wyjściowe i wyodrębnione z nich mikrolitotypy charakteryzowano pod względem temperatury zapłonu, właściwej szybkości spalania  $r_t$ , porowatości, składu technicznego i elementarnego oraz budowy petrograficznej. Ponadto, na podstawie analizy statystycznej określono związki między składem paliwa, porowatością a budową petrograficzną oraz między wymienionymi parametrami a temperaturą zapłonu i właściwą szybkością spalania paliwa.

### 3.1. Opis badań

Aby wykazać różnice charakterystyk kinetycznych składników petrograficznych zawartych w węglu danego typu wyodrębniono więc następujące cztery mikrolitotypy: witryt (V), fuzyt (F), klaryt (C) i duryt (D). Wyodrębnienie mikrolitotypów i przygotowanie ich do badań przeprowadzono w Instytucie Nafty i Węgla Politechniki Wrocławskiej. Analizę techniczną, elementarną i petrograficzną badanych węgli i mikrolitotypów przedstawiono w tabelach 3.1 i 3.2.

Do badań wytypowano pięć rodzajów polskiego węgla kamiennego (różniących się uwęgleniem i własnościami: antracyt (typ 42), (A); węgiel gazowo-kokсовy (typ 34), (B); węgiel gazowy (typ 33), (C), węgiel gazowo-płomienny (typ 32.1), (D) i węgiel płomienny (typ 31.1), (E).

Rozdrobniony pył węglowy poddawano analizie sitowej na 7 frakcji, w zakresie średnic 102-450  $\mu\text{m}$ , zgodnie z PN.

Następnie dokonano mikroskopowej selekcji cząstek. Wybierano ziarna o kształcie zbliżonym do sześciangu. Średnicę zastępczą cząstki węglowej obliczano ze wzoru

$$d = (a \cdot b \cdot c)^{1/3},$$

gdzie a, b i c są mierzonymi pod mikroskopem wymiarami ziarna w trzech prostopadłych kierunkach.

Tabela 3.1

## Analiza techniczna i petrograficzna węgla i mikrolitotypów

Próba	Analiza techniczna (%a)			Analiza petrograficzna (% obj.)								
	W	A	V	Analiza mikrolitotypów				Analiza macieriałów				
				V	C	D	F	Witrynit	Egzynit	Mikrynit	Fuzynit	Subst. mineralna
Antracyt	0,5	12,8	16,9	66,3	-	-	25	75,3	-	0,1	15,9	8,7
Witryt	0,6	4,5	5,6					97,1	-	-	1,0	1,9
Fuzyt	0,5	16,2	10,5					34,0	-	-	53,1	12,9
Gazowo- koksowy	1,5	3,5	34,0	73,4	9,0	3,3	11,6	75,9	7,7	2,3	11,4	2,7
Witryt	2,9	1,3	31,2					96,0	2,0	0,4	0,5	1,1
Klaryt	2,1	1,9	33,3					60,7	11,5	11,9	14,8	1,1
Duryt	2,0	5,3	31,8					52,0	11,4	10,8	21,3	4,5
Fuzyt	1,9	5,9	22,1					12,9	1,1	0,2	81,6	4,2
Gazowy	1,4	2,4	33,0	49,8	15,2	5,6	26,0	52,2	13,5	5,2	25,7	3,4
Witryt	1,6	2,3	33,6									
Klaryt	1,5	1,1	36,3									
Fuzyt	3,8	7,0	28,4									
Gazowo- płomienny	3,0	4,9	33,4	53,0	13,3	5,4	23,0	52,1	12,3	5,3	23,0	5,3
Witryt	3,2	2,4	33,5									
Fuzyt	2,7	10,8	26,9									
Płomienny	13,1	9,3	33,9	55,2	8,8	5,3	22,0	56,7	7,6	5,1	21,9	8,7
Witryt	12,2	2,7	32,2					92,5	1,9	0,4	3,3	1,9
Klaryt	12,6	5,5	35,7					62,8	7,3	4,3	17,8	7,7
Duryt	11,7	10,5	24,3					13,9	23,0	14,5	37,4	11,2
Fuzyt	7,1	8,1	22,7					12,1	0,3	0,2	81,6	5,8

Tabela 3.2

## Analiza elementarna i porowatość węgla oraz mikrolitotypów

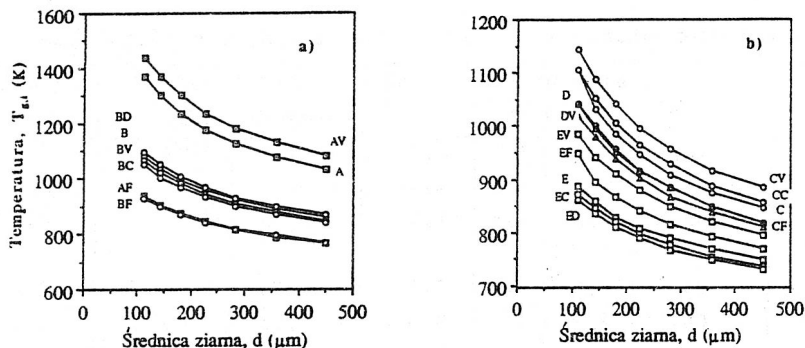
Próba	Analiza elementarna (% daf)				H/C	O/C	Porowatość (%)
	C	H	N	O	(stosunek atomowy)		
Antracyt	91,9	3,4	1,9	2,4	0,44	0,02	7,3
Witryt	93,3	2,9	1,8	1,6	0,37	0,01	7,0
Fuzyt	83,5	2,9	1,4	11,7	0,42	0,1	54,3
Gazowo-							
koksowy	84,6	5,3	1,6	8,3	0,75	0,07	3,0
Witryt	84,0	4,9	1,7	9,0	0,71	0,08	3,4
Klaryt	84,5	5,2	1,8	8,3	0,74	0,07	2,8
Duryt	85,4	5,3	1,4	7,6	0,74	0,07	9,8
Fuzyt	86,6	4,0	1,3	7,8	0,55	0,07	61,0
Gazowy	84,6	5,0	1,7	8,5	0,71	0,08	11,5
Witryt	84,7	5,1	1,5	8,3	0,72	0,07	12,3
Klaryt	84,4	5,2	1,5	8,5	0,74	0,08	8,4
Fuzyt	82,5	3,6	1,4	12,0	0,52	0,11	14,0
Gazowo-							
płomienny	83,2	5,1	2,0	9,1	0,75	0,08	9,0
Witryt	83,1	4,7	1,9	9,6	0,68	0,09	12,0
Fuzyt	83,8	3,2	1,3	10,8	0,46	0,1	11,6
Płomienny	75,4	5,0	1,1	15,0	0,8	0,15	6,7
Witryt	73,3	4,7	1,4	19,0	0,77	0,19	7,0
Klaryt	76,7	4,7	1,4	15,2	0,73	0,15	2,8
Duryt	78,1	4,6	1,0	13,6	0,7	0,13	9,7
Fuzyt	84,8	3,8	1,7	8,2	0,54	0,07	55,0

Zależność krytycznej temperatury zapłonu węgla i mikrolitotypów od średnicy ziarn wyznaczono w poziomym, rurowym piecu, opisanym w p. 2. Zapłon pojedynczej cząstki umocowanej na igle kwarcowej obserwowano przez wziernik. W razie braku zapłonu próbę usuwano i wprowadzano nowe ziarno, po uprzednim podwyższeniu temperatury w piecu. Eksperyment powtarzano dopóty, dopóki nie nastąpił zapłon. Temperaturę w piecu zmieniano co 10 K.

### 3.2. Wyniki badań i ich dyskusja

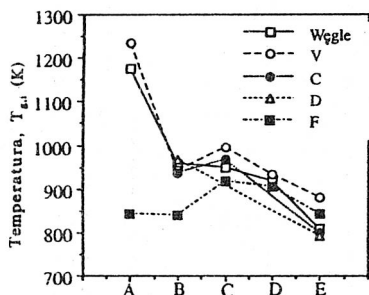
#### 3.2.1. Temperatura zapłonu

Na rysunku 3.1 przedstawiono wyznaczoną doświadczalnie zależność krytycznej temperatury zapłonu ( $T_{g,i}$ ) od średnicy ziarna ( $d$ ) węgla wyjściowych i mikrolitotypów. Zgodnie z teorią zapłonu, zwiększanie się średnicy ziarna powoduje obniżanie temperatury zapłonu.



Rys. 3.1. Zależność krytycznej temperatury zapłonu węgla i mikrolitotypów w funkcji średnicy ziarna: a) węgle A i B; b) węgle C, D i E

Fig. 3.1. Ignition temperature of coals and microlithotypes as a function of particle diameter: a) coals A and B; b) coals V, D and E



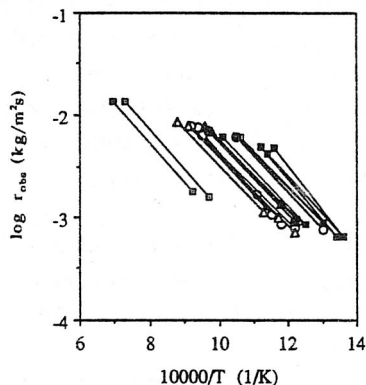
Rys. 3.2. Temperatury zapłonu węgla i mikrolitotypów  
Fig. 3.2. Ignition temperatures of coals and microlithotypes

Zmiany temperatur zapłonu węgla wyjściowych i odpowiadających im mikrolitotypów w zależności od uwęglenia węgla przedstawiono na rysunku 3.2.

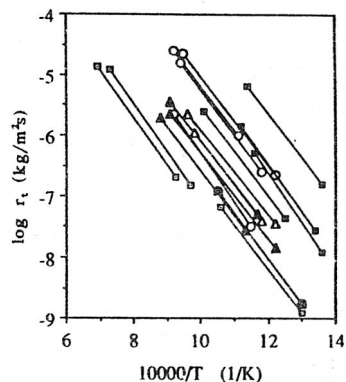
Zapłon cząstek węglowych odbywa się w II obszarze reagowania, więc różnice w wartościach temperatur zapłonu węgla i mikrolitotypów wynikają z różnic w budowie struktury porowatej i właściwej szybkości spalania tych materiałów. Na przykład, niskie temperatury zapłonu ziarn klarytu wyodrębnionego z węgla płomiennego E wynikają z jego wysokiej właściwej szybkości spalania, co będzie

dalej wykazane. Porowatość klarytu (tabela 3.2) jest niewielka i wynosi 2,8%. Niskie temperatury zapłonu mogą również wynikać z wysokiej porowatości paliwa. Na przykład, temperatury zapłonu ziarn fuzytu pochodzącego z antracytu są niższe od temperatur wityrytu i węgla wyjściowego pomimo tego, że właściwa szybkość spalania fuzytu jest zbliżona do szybkości spalania obu materiałów (będzie to dalej wykazane). Fuzyt ma bardzo otwartą komórkową strukturę porowatą z porowatością wynoszącą 54,3%. Wysokie temperatury zapłonu fuzytów wyodrębnionych z węgla gazowego i gazowo-płomiennego są prawdopodobnie spowodowane niezbyt jednorodnym petrograficznie składem tych mikrolitotypów.

## 3.2.2. Szybkość utleniania węgla wyjściowych i mikrolitotypów



Rys. 3.3. Szybkość spalania  $r_{obs}$  węgla i mikrolitotypów w funkcji temperatury. Węgla: □ - A, ○ - B, ▲ - C, △ - D, ■ - E  
 Fig. 3.3. Rate of combustion  $r_{obs}$  of coals and microlithotypes. Coals: □ - A, ○ - B, ▲ - C, △ - D, ■ - E



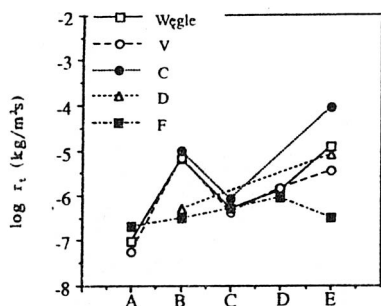
Rys. 3.4. Właściwa szybkość spalania  $r_t$  węgla i mikrolitotypów w funkcji temperatury. Węgla: □ - A, ○ - B, ▲ - C, △ - D, ■ - E  
 Fig. 3.4. Intrinsic reactivity  $r_t$  of coals and microlithotypes as a function of temperature. Coals: □ - A, ○ - B, ▲ - C, △ - D, ■ - E

Wartości pozornych i właściwych stałych kinetycznych oraz szybkości spalania  $r_{obs}$  i właściwej szybkości spalania  $r_t$  były wyznaczone na podstawie metody przedstawionej w poprzednim rozdziale. Otrzymane wartości  $E_a$  mieściły się w zakresie wartości 72-87 kJ/mol. Wartości właściwej energii aktywacji  $E_t$  były około dwukrotnie większe od powyższych i mieściły się w zakresie wartości 140-170 kJ/mol. Wyznaczone wartości  $E_t$  są podobne do wyznaczonych przez innych autorów [31, 76].

Rysunek 3.3 przedstawia szybkość spalania węgla/mikrolitotypów w funkcji temperatury. Wartości  $r_{obs}$  różnych materiałów w danej temperaturze różnią się od siebie maksymalnie dziesięć razy. Obserwowana szybkość spalania jest wypadkową szybkości reakcji chemicznej i dyfuzji w porach, co oznacza, że różnice w wartościach  $r_{obs}$  różnych materiałów wynikają z różnej budowy ich struktury porowatej i reaktywności.

Wylimitowanie wpływu dyfuzji utleniacza w porach, zgodnie z przedstawioną teorią zapłonu porowatej cząstki paliwa, pozwala wyznaczyć wartości właściwej szybkości spalania  $r_t$ . Wyniki we współrzędnych Arrheniusa przedstawiono na rysunku 3.4.

Nimo, że wylimitowano wpływ dyfuzji w porach, to wartości  $r_t$  znacznie (trzy rzędy wartości w danej temperaturze) różnią się między sobą. Na przykład w temperaturze 1000 K względne szybkości utleniania  $r_t$  kła-



Rys. 3.5. Właściwa szybkość spalania węgla i mikrolitotypów w 1000 K  
Fig. 3.5. Intrinsic reactivity of coals and microlithotypes at 1000 K

rytu, durytu, witrytu i fuzytu pochodzących z węgla płomiennego były równe 1 : 0,08 : 0,03 : 0,001. Duże różnice wartości  $r_t$  mogą wynikać z różnic w budowie atomowej substancji organicznej oraz z różnej zawartości w węglu/mikrolitotypach minerałów i pierwiastków śladowych, które mogą katalitycznie oddziaływać na reakcję utleniania.

Na rysunku 3.5 przedstawiono zmiany właściwych szybkości spalania  $r_t$  węgla wyjściowych i mikrolitotypów w zależności od uwęglenia węgla.

W tabeli 3.3 porównano wyznaczone wartości  $r_t$  dla antracytu oraz węgla ga

zowo-koksowego i płomiennego z wartościami  $r_{t,obl}$  obliczonymi na podstawie składu petrograficznego tych węgla. Wartości  $r_{t,obl}$  obliczano według wzoru

$$r_{t,obl} = \sum_i r_{t,i} x_i$$

gdzie  $r_{t,i}$  jest wyznaczoną doświadczalnie właściwą szybkością spalania pojedynczego mikrolitotypu, a  $x_i$  - udziałem objętościowym tego mikrolitotypu w węglu wyjściowym.

Tabela 3.3

Porównanie wyznaczonej właściwej szybkości spalania  $r_t$  węgla wyjściowego z szybkością obliczoną na podstawie składu petrograficznego

Próba	log $r_t$	
	Wyznaczona	Obliczona
Antracyt	- 7,02	- 7,02
Węgiel gazowo-koksowy	- 5,2	- 5,21
Węgiel płomienny	- 4,94	- 4,93

Z rysunku 3.4 i 3.5 oraz z tabeli 3.3 wynikają następujące ogólne wnioski:

1. Właściwa szybkość spalania węgla wyjściowego jest sumą szybkości spalania  $r_t$  pojedynczych mikrolitotypów. Innymi słowy, właściwa szybkość spalania węgla wyjściowego może być przewidziana na podstawie właściwych szybkości spalania i składu indywidualnych składników petrograficznych.

2. Im wyższe jest uwęglenie węgla wyjściowego, tym wolniej reaguje on z tlenem. Wniosek ten jest zgodny z danymi prezentowanymi w literaturze [15, 17, 40, 86]. Ponadto, różnice między właściwymi szybkościami spalania indywidualnych mikrolitotypów i węgla wyjściowych zmniejszają się ze zwiększaniem uwęglenia. Podobną tendencję obserwował niedawno Morgan i in. [42] w wypadku węgla angielskich. Ze zwiększaniem się uwęglenia, struktura atomowa substancji organicznej porządkuje się i staje się bardziej jednorodna. Zwiększają się wymiary i stopień uporządkowania płaskich warstewek złożonych przeważnie ze skondensowanych pierścieni aromatycznych. Wzrasta liczba warstewek tworzących tak zwane krystality. Zespoły hydroaromatyczne przekształcają się w aromatyczne. Zmniejsza się liczba struktur alifatycznych. Tlenowe grupy funkcyjne są również stopniowo eliminowane.

3. Właściwa szybkość spalania klarytów była największa w porównaniu z szybkością utleniania węgla wyjściowych i innych mikrolitotypów. Klaryty zawierają najwięcej wodorowych związków alifatycznych. Mają niską aromatyczność [85] (definiowaną jako stosunek ilości węgla występującego w pierścieniach aromatycznych  $C_{\text{arom}}$  do całkowitej ilości węgla pierwiastkowego C) oraz wymiary aromatycznych skupień. Niska aromatyczność sprzyja reakcji utleniania, ponieważ chemisorpcja utleniacza w niearomatycznych ośrodkach reakcji (defekty struktury, krawędzie atomowe, centra wodorowe i tlenowe, katalityczne wtrącenia) jest bardziej ułatwiona niż w ośrodkach aromatycznych. Przypuszcza się, że wodorowe ośrodki reakcji podwyższają reaktywność materiałów węglowych dzięki bardziej sprzyjającym warunkom reakcji  $C_{(s)} + O_2$  na ich powierzchni, z dalszym tworzeniem się nienasyconych aktywnych wiązań węglowych. Tlenowe ośrodki reakcji (głównie karbonylowe i różne heterocykliczne) podwyższają reaktywność dzięki wymianie elektronowej [31].

4. Właściwe szybkości spalania fuzytów są do siebie podobne i są mniejsze od szybkości utleniania węgla wyjściowych i innych mikrolitotypów. Fuzyty mają najwyższą aromatyczność. Skupiska aromatyczne mają duże wymiary z niewielką ilością związków alifatycznych [85].

### 3.3. Korelacja temperatury zapłonu i właściwej szybkości spalania ze składem organicznym, budową petrograficzną i porowatością

Przedmiotem wielu badań [5, 17, 18, 40, 53, 86] było poszukiwanie związku między szybkością utleniania paliwa a jego składem, strukturą porowatą (rozkładem porów według rozmiarów, powierzchnią właściwą, porowatością), składem petrograficznym, strukturą chemiczną (aromatyczność

cią, grupami funkcyjnymi, koncentracją centrów aktywnych, substancją mineralną, strukturą połączeń mostkowych i wiązań wodorowych). Określenie takiego związku pozwoliłoby przewidzieć zachowanie się różnych węgli w czasie ich reagowania z utleniaczem. Obecnie panuje zgodność, że szybkość utleniania węgla zwiększa się ze zmniejszaniem stopnia uwęglenia.

Obserwowano również, że szybkość utleniania niektórych węgli nisko-uwęglonych była większa, niż wynikałoby to z ich uwęglenia [40]. Wielu autorów [5, 40, 49, 72] wyjaśniało to zjawisko katalitycznym oddziaływaniem substancji mineralnej. Niestety, trudno jest oddzielić katalityczne utlenianie od niekatalitycznej reakcji, jako że oba procesy w zależności od uwęglenia, warunków nagrzewania i utleniania węgla mogą przebiegać równocześnie. Można jednak uznać za udowodnione, że szybkość utleniania węgli brunatnych i otrzymanych z nich koksów w dużym stopniu zależy od zawartych w nich kationów takich metali jak  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{K}^+$  i  $\text{Na}^+$  [36, 40, 49, 86]. Przyjmuje się również, że ośrodki reakcji utleniania mogą tworzyć się w czasie odgazowania węgla. Dlatego też, im więcej węgiel zawiera wodoru i tlenu (substancji lotnych), tym większa jest na jego powierzchni gęstość nienasyconych ośrodków reakcji i tym samym wyższa jest jego szybkość utleniania [6, 27, 31].

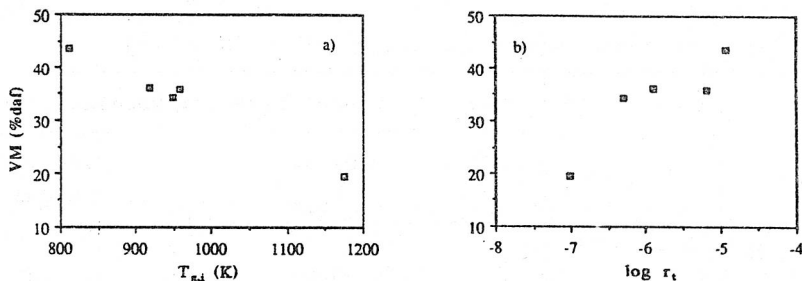
W dalszej części pracy, na podstawie analizy statystycznej [34], wyznaczono związki między składem paliwa, porowatością i budową petrograficzną oraz między wymienionymi własnościami paliwa a jego temperaturą zapłonu i właściwą szybkością spalania. Analizę przeprowadzono oddzielnie dla każdej grupy mikrolitotypów i węgla wyjściowych oraz razem dla wszystkich materiałów.

W tabeli 3.4 podano wartości współczynników korelacji  $r$  dla związków między składem paliwa, porowatością a budową petrograficzną oraz między wymienionymi czynnikami a temperaturą zapłonu i szybkością spalania  $r_t$ .

W analizie statystycznej wprowadza się pojęcie czynnika. Czynnikiem jest statystycznym terminem i dotyczy grupy wzajemnie skorelowanych zmiennych. Czynniki są wzajemnie niezależne. Wyznaczenie czynników pozwala zidentyfikować znaczenie zmiennych, które opisują pewną własność, w tym wypadku własności paliwa. W pracy obserwowano, że dla każdego badanego paliwa uwęglenie było najważniejszym czynnikiem opisującym strukturę paliwa.

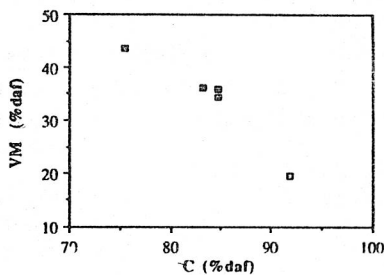
W wypadku węgla wyjściowych i wityrów takie zmienne jak  $\%C$ ,  $H/C$ ,  $O/C$ ,  $V$  są liniowo skorelowane z temperaturą zapłonu i właściwą szybkością spalania. Na rysunku 3.6 przedstawiono przykład korelacji temperatury zapłonu i właściwej szybkości spalania z zawartością części lotnych w paliwie.





Rys. 3.6. Zależność: a) temperatury zapłonu i b) właściwej szybkości spalania od zawartości części lotnych w paliwie wyjściowym  
Fig. 3.6. Dependence of a) ignition temperature and b) intrinsic reactivity on volatile matter content in parent coal

Rys. 3.7. Ilość substancji lotnych w funkcji zawartości węgla pierwiastkowego C w węglu wyjściowym  
Fig. 3.7. Volatile matter content as a function of carbon content C in parent coal



Wymienione wyżej zmienne są również dobrze wzajemnie skorelowane i charakteryzują czynnik określony jako uwęglenie. Przykład wzajemnego skorelowania zmiennych uwęglenia przedstawiono na rysunku 3.7.

W przypadku węgla wyjściowych i wityrtyłów nie obserwowano związku między właściwą szybkością spalania i temperaturą zapłonu a porowatością (tab. 3.4).

Porowatość i zmienne uwęglenia są również wzajemnie niezależne i charakteryzują drugi czynnik.

Aby znaleźć związek między właściwą szybkością spalania i temperaturą zapłonu a składem petrograficznym poszukiwano korelacji między wymienionymi wcześniej parametrami a różnymi kombinacjami składu macieriałów w węglu wyjściowym. Niektóre z tych związków przedstawiono w tabeli 3.4. Z tabeli tej wynika, że nie znaleziono żadnego związku między udziałem procentowym składników petrograficznych a temperaturą zapłonu i właściwą szybkością spalania. Na przykład brak korelacji między właściwą szybkością spalania a zawartością w węglu inertynitu nie potwierdza hipotezy, w której próbuje się wyjaśnić obserwowany duży niedopał w czasie spalania węgla z dużą zawartością inertynitów ich niską szybkością spalania [43].

Wartości współczynników korelacji liniowej

	% C	Współczynniki korelacji, r	
		Temp. zapłonu, $T_{g,i}$	Właściwa szybkość spalania, $r_t$
Węgle wyjściowe			
% C		0,97	-0,86
H/C	-0,87	-0,96	0,89
O/C	1,0	-0,96	-0,85
V	-0,96	-0,99	0,9
Porowatość	0,1	0,01	-0,5
% Inertynit (I)	-0,4	-0,41	-0,1
% Witrynit	0,57	0,41	-0,21
% (egzynit (E) + witrynit (W) mikrynit(M)	0,4	0,41	0,1
% C/% I	0,44	0,41	0,01
% C/% (E + W + M)	0,48	0,42	-0,84
Witryt			
% C		0,93	-0,74
H/C	-0,85	-0,95	-0,82
O/C	-0,98	-0,91	0,78
V	-0,93	-0,98	0,81
Porowatość Fuzyt	0,1	-0,06	-0,34
% C		-0,7	-0,26
H/C	0,48	-0,17	-0,02
O/C	-0,93	0,72	0,27
Porowatość	-0,7	-0,99	0,86
Wszystkie materiały			
% C		0,84	-0,79
H/C	-0,61	-0,42	0,71
O/C	-0,98	-0,82	0,72
V	-0,74	-0,53	0,79
Porowatość	0,1	0,09	-0,68

W celu właściwej oceny związku między składem petrograficznym a temperaturą zapłonu i właściwą szybkością spalania należy uwzględnić uwęglenie węgla wyjściowego, ponieważ własności macerałów zmieniają się ze stopniem uwęglenia [11, 12]. Parametr petrograficzny P łączy w sobie skład tak zwanych reaktywnych macerałów z uwęgleniem węgla, co wynika z zależności

$$P = \frac{\% C}{\% (W + E + M)} \quad (3.1)$$

gdzie W, E i M są udziałami masowymi w węglu wyjściowym witrynit, egzynitu i mikrynit. Wzór (3.1) jest podobny do podanego przez Furimskyego i innych [18]. W ich formule, w skład reaktywnych macerałów

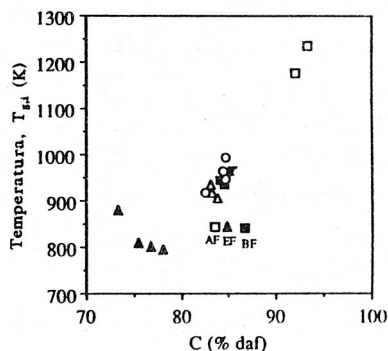
włączono również jedną trzecią zawartości semifuzytu - reakcyjnej części inertynitu. Przedstawiony w tabeli związek  $P$  z  $r_t$  nie jest dokładny ( $r = 0,84$ ), chociaż tendencja jest wyraźna. Prawdopodobnie na dokładność tego oszacowania wpływa zawartość semifuzytu, która zmienia się w węglu z uwęglaniem.

Można również zauważyć (tab. 3.4), że parametry  $P$  i  $\%C$  są jednakowo skorelowane z właściwą szybkością spalania węgla wyjściowego.

Temperatura zapłonu i właściwa szybkość spalania fuzytów nie korelują ze zmiennymi określającymi uwęglenie. Fuzyty charakteryzują się najwyższą aromatycznością i ich własności niewiele zmieniają się z uwęglaniem. Można zatem przyjąć, że fuzyty pochodzące z węgla różniących się stopniem uwęglenia są podobne do siebie. Z tabeli wynika, że temperatura zapłonu i właściwa szybkość spalania fuzytów koreluje z porowatością.

Rys. 3.8. Związek między temperaturą zapłonu ziarn średnicy 225  $\mu\text{m}$  węgla /mikrolitotypów a zawartością węgla pierwiastkowego. Węgla:  $\square$  - A,  $\blacksquare$  - B,  $\circ$  - C,  $\Delta$  - D,  $\blacktriangle$  - E

Fig. 3.8. The correlation between coal/microlithotype ignition temperature for 225  $\mu\text{m}$  particle diameter with carbon content. Coals:  $\square$  - A,  $\blacksquare$  - B,  $\circ$  - C,  $\Delta$  - D,  $\blacktriangle$  - E



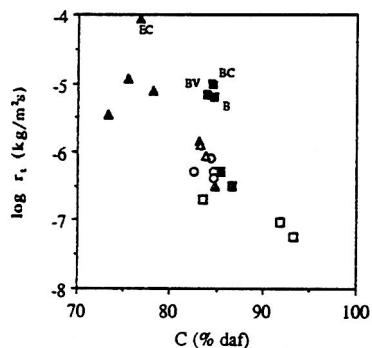
Zależność między procentową zawartością węgla pierwiastkowego a temperaturą zapłonu wszystkich badanych materiałów węglowych przedstawiono na rys. 3.8. Mimo rozrzutu wyników można przyjąć, że istnieje związek między  $T_{g,i}$  a  $\%C$ . Wydaje się, że rozrzut wyników może pochodzić z błędów metody oraz niejednorodności próby węglowej. Z rysunku wynika, że fuzyty mają temperaturę zapłonu niższą niż można by oczekiwać z zawartości w nich  $\%C$ . Bez fuzytów współczynnik korelacji między  $T_{g,i}$  a  $\%C$  wyniósłby 0,96. Takie zmiany temperatury zapłonu fuzytów wynikają z ich dużej otwartej porowatości (tab. 3.2). W warunkach zapłonu, kiedy szybkość utleniania jest kontrolowana przez szybkość reakcji chemicznej i dyfuzję utleniacza w porach, to temperatura zapłonu  $T_{g,i} \sim 1/\theta\sqrt{r_t}$  (patrz p. 2). Stąd na wartość temperatury zapłonu większy wpływ ma porowatość paliwa  $\theta$  niż jego właściwa szybkość spalania  $r_t$ .

Na rysunku 3.9 przedstawiono związek między właściwą szybkością spalania wszystkich badanych paliw a zawartością w nich węgla pierwiastkowego C.

Charakter zależności jest wyraźnie widoczny, chociaż z rysunku wynika, że klaryt (BC) i witryt (BV) wyodrębnione z węgla gazowo-koksowego (B) oraz klaryt (CE) z węgla płomiennego (E) mają wyższą właściwą szybkość spalania niż wynikałoby to z ich procentowej zawartości C. Bez tych paliw współczynnik korelacji między  $r_t$  a %C wyniósłby  $-0,93$ . Wysoka szybkość utleniania klarytu i witrytu z węgla B oraz klarytu z węgla E może wynikać z równoczesnego wpływu następujących czynników:

- budowy struktury organicznej,
- katalitycznego oddziaływania substancji mineralnej,
- porowatości.

Ogólnie, klaryty oraz węgle koksujące zawierają najwięcej wodoru i związków alifatycznych [35, 85]. Ośrodki reakcji utleniania mogą również powstawać w czasie odgazowania i utleniania węgla. Dlatego im więcej jest wodoru i tlenu (części lotnych), tym większa będzie gęstość nienasyconych ośrodków reakcji utleniania i tym samym większa będzie szybkość utleniania paliwa. Wiązania alifatyczne są najbardziej podatne



Rys. 3.9. Związek między właściwą szybkością spalania węgla/mikrolitotypów w 1000 K a zawartością węgla pierwiastkowego. Węgłe: □ - A, ■ - B, ○ - C, △ - D, ▲ - E

Fig. 3.9. The correlation between coal/microlithotype intrinsic reactivity at 1000 K and carbon content.

Coals: □ - A, ■ - B, ○ - C, △ - D, ▲ - E

na pękania i uwalnianie się tego typu wodoru następuje w niskiej temperaturze, między 600 a 800 K [87]. W innych badaniach [88] obserwowano, że egzynity (podstawowy składnik klarytu) miały pośród innych macerałów, najniższą temperaturę początku odgazowania oraz najwyższą szybkość i stopień odgazowania.

Duża właściwa szybkość spalania paliw B, BV, BC i EC może wynikać z katalitycznego oddziaływania zawartych w nich pierwiastków śladowych i substancji mineralnej, głównie kationów metali  $Ca^{++}$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{++}$  i  $Na^+$ . Ale liczba katalitycznych kationów metali związana jest z grupami karboksylowymi, które dominują w węglach brunatnych, a nie w klarytach.

Innym czynnikiem, który może wpływać na dużą szybkość spalania wymienionych materiałów może być struktura porowata. Pierwotnie istniejąca w danym materiale struktura porowata może w czasie zapłonu ulegać zmianie. Gdyby na przykład, porowatość paliw B, BV, BC i EC w czasie zapłonu wzrosła trzykrotnie, wtedy obliczona na podstawie tej nowej porowatości wartości  $r_t$  paliw dokładnie korelowałaby z szybkością

utleniania pozostałych paliw przedstawioną na rysunku 3.9. Ogólnie, węgle koksujące i klaryty mają małą gęstość wiązań poprzecznych [13]. Dlatego w czasie nagrzewania paliwa te tworzą najbardziej porowate koksy i widoczne jest największe pęcznienie (zwiększanie się średnicy ziarna) [92].

#### 4. WPLYW NAGRZEWANIA NA WŁASNOŚCI I SZYBKOŚĆ SPALANIA WĘGLA

Własności koksów powstających w czasie zgazowania i spalania węgla silnie zależą od stopnia odgazowania i typu węgla. Wpływ warunków nagrzewania węgla na własności fizykochemiczne, zapłon i szybkość spalania powstających koksów jest jednym z najważniejszych celów badawczych w rozwoju tych technologii przeróbki węgla. W innych technologiach, takich jak piroliza i hydropiroliza węgla, własności produktu ubocznego jakim jest koks są także ważne dla jego dalszego wykorzystania, zwykle w procesach zgazowania i spalania.

Prowadzone w wielu ośrodkach [27, 41, 49, 53, 72, 82, 86] badania wpływu nagrzewania na węgiel wykazały, że powoduje ono istotne zmiany wielu własności odgazowanego węgla. Następuje przebudowa fazy organicznej węgla złożonej z ugrupowań wielopierścieniowych uzupełnionych grupami tlenowymi i łańcuchami alifatycznymi oraz sieciowanych mostkami metylenowymi i tlenowymi. W wyniku nagrzewania maleje udział grup funkcyjnych metylenowych i tlenowych. Zmiany te są tym większe, im mniejsze jest uwęglenie węgla oraz wyższa temperatura, dłuższy czas przebywania i wolniejsze nagrzewanie. Nagrzewanie powoduje również zmiany struktury porowatej, która decyduje o dostępności powierzchni wewnętrznej dla utleniacza. Ponadto proces ten wpływa na ilość, jakość i rozkład w węglu substancji mineralnej.

Tak istotne zmiany w strukturze fazy organicznej i nieorganicznej mają duży wpływ na zapłon i szybkość spalania koksów. Obserwowano [27, 37, 41, 49, 72], że właściwa szybkość spalania koksów zmniejsza się ze wzrostem temperatury i czasu nagrzewania oraz zmniejszaniem się szybkości nagrzewania. Wpływ wymienionych czynników jest większy w wypadku węgla niż w uwęglonych. Jednak większość badań nad wpływem warunków nagrzewania węgla na jego szybkość spalania przeprowadzono na koksach otrzymanych w wyniku odgazowania węgla w złożu w warunkach długich czasów nagrzewania (zwykle powyżej 1 h) z wolnym (poniżej 10 K/min) przyrostem temperatury. Prace te związane były głównie z rozwojem technologii koksowania. Wyniki prac mogą nie mieć zastosowania w warunkach panujących w płomieniu pyłowym, gdzie ziarna nagrzewane są w strumieniu gazowym z szybkością  $10^3$ - $10^6$  K/s w czasie poniżej 0,1 s.

Przedmiotem rozdziału było:

- określenie wpływu warunków odgazowania węgla (temperatury, czasu i szybkości nagrzewania) i typu węgla na własności fizykochemiczne koksów oraz ich zapłon i szybkość spalania,

- ustalenie korelacji między własnościami koksu a właściwą szybkością spalania i temperaturą zapłonu; wyniki badań pochodzą z prac autora [55, 59, 60, 68].

W tym celu wykonano wiele prób węglowych, które w obrębie danej serii zmieniały w sposób systematyczny swój skład, budowę i własności. Węgłe wyjściowe nagrzewano w różny sposób: według tradycyjnej metody, w złożu z szybkością nagrzewania 5 K/min; w złożu z szybkością nagrzewania 14 K/min i w strumieniu pyłowym z szybkością nagrzewania około  $10^4$  K/s. Do badań wytypowano węgle brunatne i niskowęglone węgle kamienne dlatego, że są one głównie stosowane w spalaniu, zgazowaniu i pirolizie i bardzo złożone zachowanie się tych węgli i koksów w czasie reakcji z utleniaczem jest nadal słabo poznane.

Dla węgli w czasie ich nagrzewania wyznaczano stopień odgazowania, zmiany struktury porowatej i organicznej, temperaturę zapłonu oraz szybkość spalania. Węgłe wyjściowe i otrzymane z nich koksy były charakteryzowane ze względu na temperaturę zapłonu, właściwą szybkość spalania  $r_t$ , porowatość, objętość i powierzchnię porów określoną przez sorpcję  $\text{CO}_2$  i  $\text{C}_6\text{H}_6$ , średnicę ziarna, skład techniczny i elementarny oraz skład chemiczny popiołu. Wytypowano z wymienionych własności tych zmiennych, które decydują o zapłonie i szybkości spalania węgli i koksów odbywało się na podstawie analizy statystycznej i porównawczej [34]. Według pierwszej metody określano korelację liniową między składem paliwa, budową struktury porowatej i nieorganicznej a temperaturą zapłonu i właściwą szybkością spalania. Zgodnie z drugą metodą porównywano w skali wzrastających temperatur, czasów odgazowania lub szybkości nagrzewania zmiany właściwej szybkości spalania i temperatury zapłonu z charakterem zmian pozostałych wymienionych wyżej cech badawczych prób węglowych.

#### 4.1. Opis badań

W tabeli 4.1 przedstawiono ogólny schemat procedury badawczej.

Tabela 4.1

Schemat procedury badawczej

Procedura	Informacja
Temperatura zapłonu	Temperatura zapłonu węgla i karbonizatów w funkcji stężenia tlenu.

cd. tabeli 4.1

Szybka piroliza	Wyznaczenie szybkości spalania. Przygotowanie półkoksów i koksów do dalszych badań. Ubytek masy w funkcji temperatury i czasu.
Wolna piroliza	Przygotowanie koksów do dalszych badań.
Gęstości: rzeczywista i pozorna	Gęstości, całkowita objętość porów. Porowatość.
Mikroskopowy pomiar średnicy ziarna	Zmiany średnicy ziarna w czasie nagrzewania.
Sorpcja gazów	
Adsorpcja i desorpcja benzenu w 298 K	Powierzchnia właściwa, objętość porów, rozkład mesoporów.
CO <sub>2</sub> adsorpcja w 298 K	

Koksy i półkoksy były przygotowywane do badań według trzech sposobów nagrzewania:

- tradycyjnej metody wolnego nagrzewania,
- wolnego nagrzewania,
- szybkiego nagrzewania w strumieniu gazu (tzw. szybka piroliza).

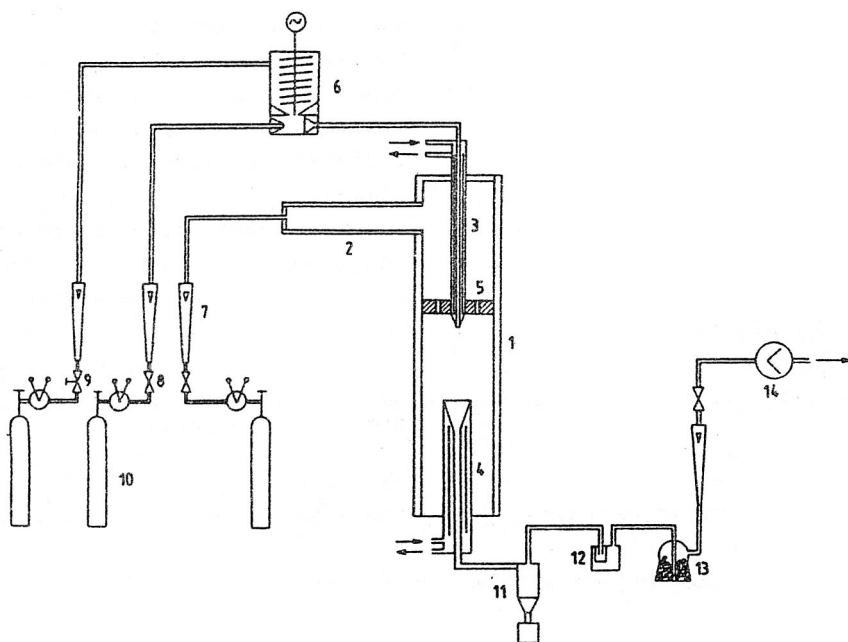
W tradycyjnej metodzie [68], ziarna węglowe o średnicy 300-500  $\mu\text{m}$  były nagrzewane w atmosferze azotu w poziomym piecu z szybkością 5 K/min w czasie 1 h w pięciu temperaturach: 437, 773, 973, 1173 i 1373 K.

W metodzie wolnego nagrzewania, cząsteczki węgla o średnicy ~112  $\mu\text{m}$  były nagrzewane w pionowym piecu w atmosferze azotu w złożu z szybkością nagrzewania 14 K/min. Po osiągnięciu końcowej temperatury karbonizacji próba była grzana przez 10 min i następnie chłodzona zimnym azotem przy wyłączonym piecu. Próby nagrzewano w dwóch temperaturach: 1023 i 1223 K.

Stanowisko badawcze i procedurę badania procesu szybkiej pirolizy szczegółowo opisano w pracy [57]. Schemat stanowiska przedstawia rysunek 4.1.

Eksperyment oparty jest na ciągłym przepływie ziarn pyłu węglowego o średnicy ~112  $\mu\text{m}$  przez pionowy reaktor ogrzewany z zewnątrz elektrycznie, w którym panuje atmosfera nieutleniająca. Czas przebywania ziarn w dwudziestocentymetrowej strefie izotermicznej wynosił około 0,1 s. Koksy i półkoksy przygotowywano w temperaturach 1023 i 1223 K w różnych czasach przebywania ziarn w reaktorze.

W tradycyjnej metodzie wolnego nagrzewania koksy (karbonizaty) otrzymano przez nagrzewanie wityrtu wyodrębnionego z węgla kamiennego (typ 31) z kopalni Siemianowice ( $W^a = 7,9\%$ ,  $A^a = 2,2\%$ ,  $V^a = 28,8\%$ ,  $C^{daf} = 78,8\%$ ,  $H^{daf} = 5,1\%$  i  $(S + N + O)^{daf} = 16,1\%$ ).



Rys. 4.1. Pionowy reaktor przepływowy. 1 - reaktor, 2 - podgrzewacz gazu, 3 - sonda, 4 - sonda gasząca, 5 - pierścień z otworami, 6 - dozownik, 7 - rotametry, 8 i 9 - zawory, 10 butle z gazem, 11 - cyklon, 12 i 13 - filtry, 14 - pompa ssąca  
 Fig. 4.1. Flow tube reactor. 1 - reactor, 2 - gas heater, 3 - feeder probe, 4 - char collector probe, 5 - flow straightener, 6 - feeder, 7 - rotameters, 8 and 9 - valves, 10 - nitrogen gas, 11 - cyclone, 12 and 13 - filters; 14 - suction pump

Surowcem do otrzymania półkoksów i koksów według dwóch następujących metod były następujące energetyczne węgle: brunatne z kopalni *Lubstów* (L) i kopalni *Turów* (T) oraz kamienne z kopalni *Niwka* (N), z kopalni *Piast* (P) i z kopalni *Sośnica* (S). Węgle wstępnie suszono, mielono i rozdzielano na jedną frakcję ziarnową 100-112  $\mu\text{m}$ . Analizę techniczną, elementarną i analizę chemiczną popiołu badanych węgli przedstawiono w tabeli 4.2.

Badania własności węgla i koksów obejmowały: analizę techniczną i elementarną, gęstość rzeczywistą i pozorną, porowatość, objętość porów, właściwą powierzchnię wewnętrzną, rozkład powierzchni i objętości porów według ich średnicy, średnicę ziarn przed i po nagrzewaniu oraz ubytek masy i stopień odgazowania. Gęstość pozorną  $\sigma_a$  i rzeczywistą  $\sigma_t$  oznaczano odpowiednio w rtęci i metanolu. Porowatość  $\Theta$  i całkowitą objętość porów  $V_p$  obliczano na podstawie gęstości rzeczywistej i pozornej według wzorów



Tabela 4.2.

## Analiza węgla wyjściowych

	Brunatne Lubstów (L)	Turów (T)	Kamienne Niwka (N)	Piast (P)	Sośnica (S)
Analiza techniczna (%)					
W <sup>a</sup>	9,2	12,1	4,6	6,4	3,4
A <sup>a</sup>	38,2	31,0	27,5	19,5	30,4
V <sup>daf</sup>	57,7	61,9	35,1	38,4	34,9
Analiza elementarna (%)					
C <sup>daf</sup>	66,4	71,1	74,7	77,1	77,8
H <sup>daf</sup>	5,5	6,4	4,5	5,15	4,5
S <sup>a</sup> <sub>t</sub>	0,24	0,95	1,4	1,4	0,9
Analiza chemiczna popiołu					
Zawartość w popiele (%)					
SiO <sub>2</sub>	79,2	50,0	51,6	52,0	50,1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,7	5,5	23,3	8,4	13,4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,5	34,0	8,0	23,9	26,7
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0,07	0,05	0,13	0,2	0,04
TiO <sub>2</sub>	0,7	1,7	0,88	0,9	1,1
CaO	9,5	1,75	5,2	2,6	2,5
MgO	1,9	1,6	2,7	3,0	1,4
SO <sub>3</sub>	2,9	1,5	4,7	2,5	2,7
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,04	0,13	0,1	0,1	0,2
Na <sub>2</sub> O	0,2	1,55	0,49	1,7	0,1
K <sub>2</sub> O	0,2	2,19	2,7	2,5	1,6

$$\theta = 1 - \frac{\sigma_a}{\sigma_t}$$

$$V_p = \frac{1}{\sigma_a} - \frac{1}{\sigma_t}$$

Za objętość makroporów przyjęto różnicę całkowitej objętości porów oraz objętości mikro- i mesoporów. Objętości i powierzchnie mikro- i mesoporów wyznaczano na podstawie izoterm sorpcji CO<sub>2</sub> i C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> w 298 K. Powierzchnia S<sub>C<sub>6</sub>H<sub>6</sub></sub> była obliczana według metody Brunauera, Emmeta i Tellera. Dane z sorpcji CO<sub>2</sub> były wyznaczane na podstawie równania Dubinina. Oznaczenie układu kapilarnego materiałów węglowych wykonano w Instytucie Chemii i Technologii Nafty i Węgla Politechniki Wrocławskiej.

Średnicę ziarna przed i po nagrzewaniu mierzono mikroskopowo, według metody opisanej w poprzednim rozdziale.

Stopień odgazowania, lub inaczej ubytek masy węgla wywołany jego rozkładem termicznym, określono na podstawie popiołu oznaczonego według analizy technicznej [61].

Wyznaczanie szybkości spalania odbywało się na podstawie doświadczalnie wyznaczonych temperatur zapłonu, według metody szczegółowo opisanej w rozdziale 2. Pomiar temperatury zapłonu prób pochodzących z karbonizacji wityrytu prowadzono w poziomym piecu według procedury opisanej w poprzednim rozdziale. Pomiar temperatur zapłonu pozostałych prób węglowych prowadzono w przepływowym, izotermicznym reaktorze opisanym w rozdziale 2.

## 4.2. Wyniki badań i ich dyskusja

### 4.2.1. Wpływ odgazowania na substancję organiczną

W tabeli 4.3 przedstawiono wyniki oznaczeń analitycznych wityrytu i otrzymanych z niego karbonizatów. W czasie odgazowania wityrytu do temperatury 473 K w jego składzie chemicznym nie zachodzą jeszcze żadne widoczne zmiany. Podniesienie temperatury karbonizacji powyżej 773 K zmienia wyraźnie skład chemiczny wityrytu, obniża zawartość wodoru, H/C, tlenu i części lotnych.

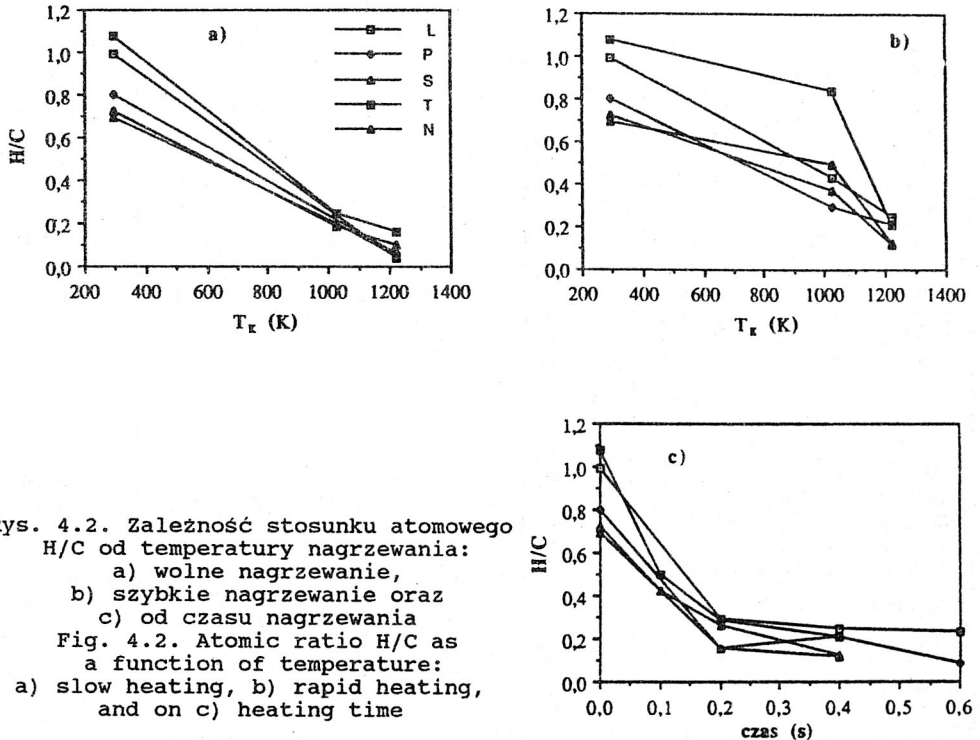
Tabela 4.3

Charakterystyka chemiczna wityrytu i otrzymanych karbonizatów

Materiał	Analiza techniczna (%a)			Analiza elementarna (% daf)		
	W	A	V	C	H	(S + N + O)
Wityryt	7,9	2,2	28,8	78,8	5,1	16,1
Karbonizat						
( $T_K = 473$ K)	1,1	3,4	29,9	78,8	5,0	16,2
( $T_K = 773$ K)	0,7	3,3	16,1	91,9	2,2	5,9
( $T_K = 973$ K)	0,3	3,6	5,7	94,0	1,7	4,3
( $T_K = 1173$ K)	0,6	3,7	0,3	95,7	0,8	3,5
( $T_K = 1373$ K)	0,1	3,8	0,2	96,9	0,2	2,9

Z tabeli wynika, że istnieją trzy obszary temperatury odgazowania węgla:

- I obszar, poniżej temperatury karbonizacji 473 K, charakteryzował się niewielkim ubytkiem H,
- II obszar, w zakresie temperatur 473-773 K charakteryzuje się dużym ubytkiem wodoru,



Rys. 4.2. Zależność stosunku atomowego H/C od temperatury nagrzewania: a) wolne nagrzewanie, b) szybkie nagrzewanie oraz c) od czasu nagrzewania  
 Fig. 4.2. Atomic ratio H/C as a function of temperature: a) slow heating, b) rapid heating, and on c) heating time

- III obszar, powyżej 773 K, to obszar powolnych zmian w składzie wodoru, głównie hydroaromatycznego - przy czym w temperaturze 1373 K w koksie jest jeszcze ok. 0,2% wag. wodoru.

Zmiany w składzie pięciu węgli wywołane wolnym i szybkim nagrzewaniem przedstawiono w tabeli 4.4 i na rysunku 4.2. Próby otrzymane w warunkach wolnego nagrzewania odgazowały głębiej - miały mniej wodoru. Charakter zmian zawartości wodoru H/C w funkcji czasu jest podobny dla wszystkich pięciu węgli. W temperaturze 1223 K i w czasie 0,2 s następuje szybkie ubywanie z węgla wodoru (głównie alifatycznego) przeciętnie do wartości 2% wag. W czasie tego etapu z paliwa wydzielają się blisko 80% wodoru zawartego w węglu wyjściowym. W drugim etapie, w czasach przebywania powyżej 0,2 s, rozpoczyna się powolne wydzielanie pozostałego wodoru - głównie hydroaromatycznego.

Zmiany składu chemicznego, gęstości i porowatości węgla  
w czasie odgazowania

Próba	C (% daf)	H	H/C (stosunek atomowy)	Gęstość (g/cm <sup>3</sup> )		Porowatość
				Rzeczywista	Pozorna	
Brunatny (L)	66,4	5,5	0,99	1,64	1,47	9,8
1223 K; 1 h	94,7	0,3	0,035	2,08	1,62	22,4
1023 K; 0,4 s	78,8	2,8	0,43	1,95	1,55	20,3
1223 K; 0,2 s	85,1	2,1	0,296	1,96	1,52	19,6
1223 K; 0,4 s	86,8	1,8	0,249	2,1	1,66	21,3
1223 K; 0,6 s	88,7	1,7	0,23	2,06	1,64	20,4
Brunatny (T)	71,1	6,4	1,08	1,56	1,42	9,8
1023 K; 1 h	96,1	2,0	0,25	1,96	1,15	41,2
1223 K; 1 h	98,4	1,3	0,16	1,96	1,14	41,9
1023 K; 0,4 s	73,3	5,1	0,835	1,77	1,42	19,5
1223 K; 0,1 s	86,1	3,6	0,5	1,81	1,4	22,6
1223 K; 0,2 s	93,0	2,2	0,284	1,93	1,32	31,8
1223 K; 0,4 s	92,2	1,6	0,208	1,95	1,24	36,3
Kamienny (N)	74,7	4,5	0,723	1,59	1,39	12,4
1023 K; 1 h	95,8	1,5	0,188	1,98	1,49	24,6
1223 K; 1 h	98,3	0,8	0,098	1,71	1,19	30,4
1023 K; 0,4 s	86,8	2,7	0,37	1,72	1,4	18,4
1223 K; 0,1 s	85,7	3,0	0,42	1,66	1,38	16,9
1223 K; 0,2 s	93,9	1,2	0,156	1,82	1,31	27,8
1223 K; 0,4 s	93,8	0,9	0,115	1,87	1,28	31,5
Kamienny (P)	77,1	5,1	0,8	1,47	1,31	11,4
1223 K; 1 h	96,6	0,5	0,06	1,72	0,66	61,6
1023 K; 0,4 s	89,3	2,2	0,296	1,66	0,7	57,9
1223 K; 0,2 s	95,5	1,2	0,151	1,84	0,69	62,3
1223 K; 0,4 s	94,8	1,6	0,21	1,81	0,7	61,3
1223 K; 0,6 s	96,0	0,7	0,087	1,99	0,69	65,8
Kamienny (S)	77,8	4,5	0,694	1,52	1,29	14,7
1023 K; 1 h	95,5	1,6	0,2	1,85	0,96	48,1
1223 K; 1 h	97,1	0,4	0,049	1,91	0,73	61,9
1023 K; 0,4 s	88,3	3,6	0,49	1,73	0,92	46,9
1223 K; 0,1 s	85,3	3,0	0,422	1,74	0,97	43,9
1223 K; 0,2 s	87,3	1,9	0,261	1,77	0,98	44,6
1223 K; 0,4 s	95,8	1,0	0,125	1,93	0,89	53,6

## 4.2.2. Stopień odgazowania węgla

Ilościowo stopień odgazowania węgla w warunkach szybkiego nagrzewania oznaczano za pomocą zawartości popiołu jako wskaźnika ubytku masy. Wyniki przedstawiono w tabeli 4.5.  $\Delta V^{\text{daf}}$  i  $\Delta M^{\text{daf}}$  oznaczają ubytek masy węgla w czasie odgazowania, obliczony odpowiednio według analizy standardowej (wg PN) oraz oznaczony na podstawie popiołu. Z tabeli wynika, że ubytki masy węgla  $\Delta V^{\text{daf}}$  i  $\Delta M^{\text{daf}}$  rosną ze zwiększaniem się temperatury i czasu nagrzewania.

Tabela 4.5

Zmiany składu, stopień odgazowania węgla i wartości parametru Q

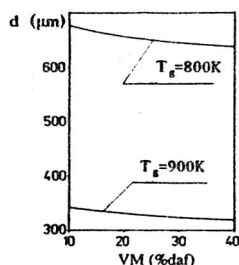
Próba	Analiza techniczna (%)			Stopień odgazowania (% daf)		Q
	w <sup>a</sup>	A <sup>a</sup>	v <sup>daf</sup>	ΔV	ΔM	
Brunatny (L)	9,2	38,2	57,7	0,0	0,0	
1023 K; 0,4 s	0,6	58,4	28,9	43,1	48,8	1,1
1223 K; 0,2 s	2,2	60,7	29,8	44,6	48,8	
1223 K; 0,4 s	0,25	64,7	12,8	50,9	60,7	
1223 K; 0,6 s	1,1	61,2	20,4	48,6	55,2	
Brunatny (T)	12,1	31,0	61,9	6,0	0,0	
1023 K; 0,4 s	3,5	44,9	42,5	35,2	37,3	1,1
1223 K; 0,1 s	3,6	53,8	26,5	50,4	56,8	
1223 K; 0,2 s	3,9	60,2	10,5	58,5	67,3	
1223 K; 0,4 s	4,1	56,3	9,4	53,2	61,6	
Kamienny (N)	4,6	27,5	35,1	0,0	6,0	
1023 K; 0,4 s	4,5	37,4	11,2	28,1	37,3	1,4
1223 K; 0,1 s	4,5	35,2	20,8	20,7	30,9	
1223 K; 0,2 s	4,8	39,5	8,1	30,5	43,0	
1223 K; 0,4 s	4,7	39,7	5,7	29,6	43,2	
Kamienny (P)	6,4	19,5	38,4	0,0	0,0	
1023 K; 0,4 s	0,9	37,3	13,1	32,7	66,4	1,8
1223 K; 0,2 s	1,6	39,3	12,3	33,5	60,4	
1223 K; 0,4 s	0,7	43,1	4,1	37,0	65,7	
1223 K; 0,6 s	1,1	40,5	10,8	34,3	62,0	
Kamienny (S)	3,4	30,4	34,9	0,0	0,0	
1023 K; 0,4 s	5,6	35,4	10,9	26,5	23,3	1,1
1223 K; 0,1 s	3,8	35,7	19,2	19,9	22,1	
1223 K; 0,2 s	4,6	38,0	9,5	28,3	30,5	
1223 K; 0,4 s	4,7	40,2	3,2	32,9	37,0	

Ilość części lotnych, która faktycznie odgazowała  $\Delta M^{daf}$  jest większa od określonej według analizy standardowej  $\Delta V^{daf}$ , co można wyrazić za pomocą stosunku  $Q = \Delta M^{daf} / \Delta V^{daf}$  [4]. Podane w tabeli wartości liczby Q mieszczą się w zakresie wartości 1,1-1,8 i są podobne do wartości otrzymanych przez innych autorów [21]. W czasie szybkiego nagrzewania (powyżej  $10^3$  K/s) ziarn pyłu węglowego w strumieniu, substancje lotne przepływają przez strukturę porowatą węgla bez wtórnego reagowania ze ściankami porów i powierzchnią zewnętrzną. Wartość liczby  $Q = 1,8$  (dla węgla z kopalni Piast) jest wyższa niż w wypadku pozostałych węgla. To sugeruje, że pierwotne substancje lotne wydzielające się z tego węgla mogą być podatne na wtórne reagowanie w czasie wolnego nagrzewania w złożu. Niska wartość  $Q = 1,1$  dla węgla brunatnych i węgla z kopalni Sośnica (S) może oznaczać, że albo wydzielające się części lotne są tak podatne na wtórne reagowanie, że nie można go ograniczyć w czasie szybkiego nagrzewania, albo tak obojętne, że nawet wolne nagrzewanie w złożu nie powoduje wtórnych reakcji.

Z tabeli 4.5 i rysunku 4.2 wynika, że rozkład termiczny węgla w funkcji czasu przebiega dwuetapowo, z szybkim ubytkiem masy na początku i powolnym odgazowaniem na końcu procesu. Zmiana gradientu ubytku masy z czasem charakteryzuje dwie niezależne reakcje:

- szybkie wydzielanie substancji lotnych pochodzące z pękania karboksylowych, karbonylowych, hydroksylowych i aromatycznych skupisk,
- wolne odgazowanie - wynikające z wydzielania się wodoru powstającego z przekształcania się hydroaromatycznych pierścieni w aromatyczne.

Ze względu na możliwość zapłonu części lotnych w czasie wyznaczania krytycznej temperatury zapłonu, (patrz dyskusja w rozdziale 2) interesujące będzie określenie stopnia odgazowania cząsteczek węgla w warunkach otoczenia (temperatura 800 K, czas przebywania w reaktorze 0,1 s) podobnych do warunków zapłonu. Z przeprowadzonych badań wynikało, że w tych warunkach wydzielona ilość substancji lotnych była poniżej 10% wag.(daf). W celu stwierdzenia, czy możliwy jest zapłon tej ilości substancji lotnych, przeprowadzono obliczenia według przedstawionego w rozdziale 2 modelu zapłonu części lotnych. Wyniki obliczeń ilustruje rysunek 4.3.

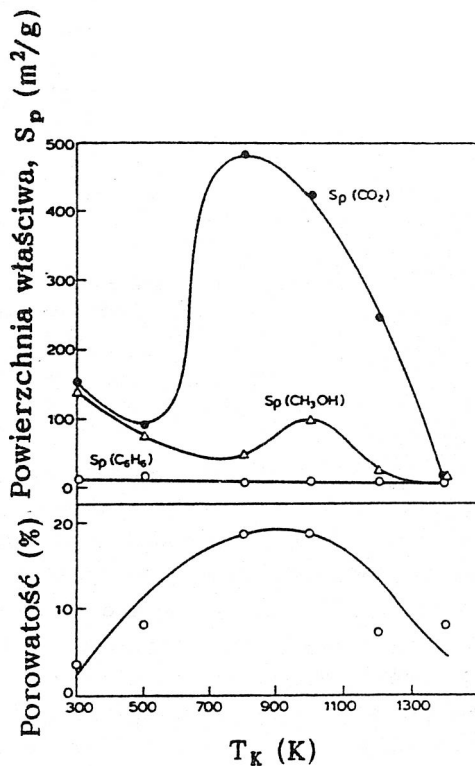


Rys. 4.3. Wpływ ilości części lotnych na wartość średnicy krytycznej zapłonu  
Fig. 4.3. Variation of the volatiles critical ignition diameter with volatile matter content

Z rysunku wynika, że w temperaturze 800 K możliwy jest zapłon tej ilości substancji lotnych wydzielających się z ziarn węglowych o średnicy prawie siedmiokrotnie większej jak w warunkach eksperymentu.

#### 4.2.3. Wpływ nagrzewania węgla na budowę fizyczną koksów

W czasie nagrzewania węgla struktura porowata może być modyfikowana przez procesy związane z wydzielaniem części lotnych, stanem plastycznym, pęcznieniem ziarn węglowych, powstawaniem w cząstce naprężeń termicznych i porządkowaniem się struktury atomowej (procesami grafityzacji). Wspólną cechą wszystkich węgli nagrzewanych według klasycznego sposobu jest zmniejszanie się powierzchni wewnętrznej w zakresie temperatur karbonizacji od 700 do 1800 K [10]. Przedstawia to również rysunek 4.4 dla wityrytu i jego karbonizatów.



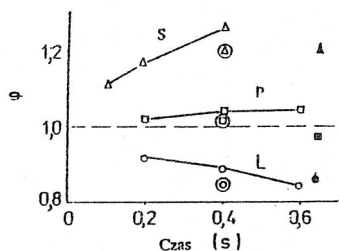
Rys. 4.4. Zmiany powierzchni właściwej i porowatości w procesie karbonizacji wityritu  
 Fig. 4.4. Variation of pore surface area and porosity during carbonization of vitrain

Wartości  $S_{CO_2}$  i porowatości przechodzą przez maksimum w zakresie temperatur  $\sim 773-950$  K. Wyjaśnia się to zmianą stosunku ilości makroporów do mikroporów oraz zamykaniem porów na skutek repolimeryzacji substancji lotnych, procesów grafityzacji i zalepiania się porów przez substancje smoliste lub popiół. Z rysunku wynika również, że prawie cała powierzchnia wewnętrzna koksów w trakcie karbonizacji jest niedostępna dla cząsteczek benzenu na skutek wystąpienia efektu situ molekularnego.

Rozwój i dostępność dla utleniacza struktury porowatej oraz własności fizyczne zmieniają się w węglu również w czasie szybkiego nagrzewania. Nadal jednak pozostaje niejasne [22, 30, 45], jak na strukturę wpływają warunki nagrzewania, jakie procesy wpływają na rozwój (lub destrukcję) makro- i mikroporów, jak zmienia się rozkład porów w czasie nagrzewania, czy zmiany struktury porowatej i własności fizycznych korelują z ubytkiem masy węgla w czasie odgazowania.

Celem tej części pracy jest badanie wpływu różnych warunków nagrzewania na własności fizyczne i strukturę porowatą.

Na rysunku 4.5 przedstawiono zmiany średnicy (definiowane jako  $\phi = d_s/d_0$ ) ziarna węglowego w czasie wolnego i szybkiego nagrzewania.



Rys. 4.5. Zmiany średnicy ziarna  $\phi$  w czasie szybkiego nagrzewania w temperaturze:

$\Delta$   $\square$   $\circ$  - 1223 K,  $\circ$  - 1023 K.

Pełne punkty - wolne nagrzewanie

Fig. 4.5. Degree of swelling with rapid pyrolysis at temperature:  $\Delta$   $\square$   $\circ$  - 1223 K,  $\circ$  - 1023 K. Solid points - slow pyrolysis

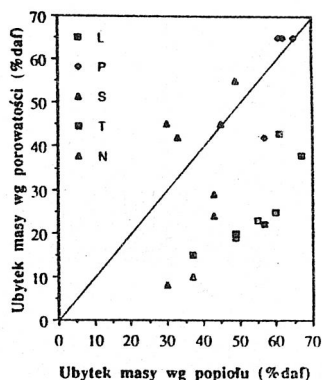
Ziarna półkoksów i koksów węgla brunatnych kurczyły się w czasie nagrzewania ( $\phi < 1$ ). Średnice ziarn materiałów pirolitycznych z węgla kamiennych były większe od średnicy cząstek węgla wyjściowych. Ponadto, węgle kamienne powiększały swoją średnicę bardziej w trakcie szybkiego nagrzewania niż wolnego. Takie zachowanie się ziarn w czasie nagrzewania zależy od plastyczności i szybkości nagrzewania. W węglach kamiennych reaktywne macieriały (przede wszystkim egzynity) osiągają stan plastyczny (egzynity mają małą gęstość wiązań poprzecznych) i na skutek ciśnienia gazów w czasie odgazowania następuje zwiększanie się średnicy ziarn. Wartości  $\phi$  są większe dla szybkiego nagrzewania, jak wolnego i wynikają z większych szybkości odgazowania i związanych z tym większych oporów przepływu substancji lotnych w cząstce. Ziarna węgla brunatnych kurczą się, ponieważ zawierają dużo części lotnych i są mało plastyczne (duża gęstość wiązań poprzecznych).

W tabeli 4.5 przedstawiono zmiany gęstości pozornej i rzeczywistej oraz porowatości w zależności od warunków nagrzewania. Wielkość zmian gęstości jest funkcją temperatury i czasu odgazowania i tylko w niewielkim stopniu zależy od szybkości nagrzewania. Gęstości oznaczone w metanolu rosną ze wzrostem czasu i temperatury nagrzewania w obu sposobach nagrzewania. Wzrost gęstości  $\sigma_{C_2H_5OH}$  z odgazowaniem (w powiązaniu z szybkim wzrostem powierzchni wewnętrznej i objętości porów, co będzie pokazane dalej) wynika z otwierania i powiększania się porów, które były początkowo niedostępne dla metanolu. Gęstość pozorna węgla kamiennych P i S zmniejsza się znacznie w początkowym okresie odgazowania i dalej nie zmienia się. Zmniejszanie się gęstości pozornej oznacza ubytek masy węgla na skutek odgazowania. Gęstość  $\sigma_{Hg}$  węgla brunatnych pozostaje stała lub zwiększa się nieznacznie wraz z



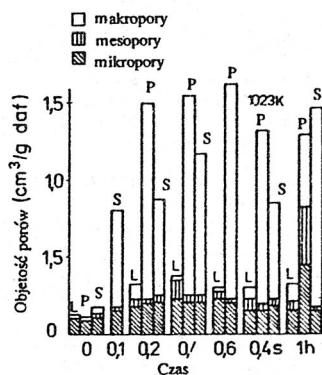
postępującym odgazowaniem. Wynika to z kurczenia się ziarn tych węgla w czasie odgazowania.

Porowatość  $\Theta$  zwiększa się znacznie ze zwiększaniem czasu i temperatury nagrzewania. Wyjątek stanowią węgle brunatne, dla których zmiany  $\Theta$  są dużo wolniejsze. Zmiany porowatości wynikają z ubywania masy węgla w czasie odgazowania i zachowania się struktury porowatej. Interesujące zatem będzie porównanie ubytku masy węgla określonego na podstawie porowatości  $\Delta\Theta$  z faktycznym ubytkiem spowodowanym odgazowaniem i oznaczonym na podstawie zawartości popiołu  $\Delta M$ . Wyniki porównania koksów i półkoksov przedstawiono na rysunku 4.6. W wypadku węgla kamiennych z kopalni Piast (P) i Sośnica (S) ubytek masy określony na podstawie porowatości jest odpowiednio większy i równy ubytkowi wyznaczonemu na podstawie popiołu. Duże wartości  $\Delta\Theta$  mogą wynikać z dużego wzrostu średnicy ziarna i powstawania ziarn koksu o bardzo otwartej strukturze porowatej (ceno-sfery). Dla trzech pozostałych węgla  $\Delta\Theta < \Delta M$ , co może wynikać z kurczenia się ziarn lub zmniejszania się porowatości na skutek wtórnych reakcji między substancjami lotnymi a ściankami porów.



Rys. 4.6. Zależność między ubytkiem masy obliczonym na podstawie porowatości  $\Delta\Theta$  a ubytkiem masy wyznaczonym na podstawie zawartości popiołu  $\Delta M$

Fig. 4.6 Relation between the weightloss calculated from changes in porosity  $\Delta\Theta$  and changes of ash content  $\Delta M$

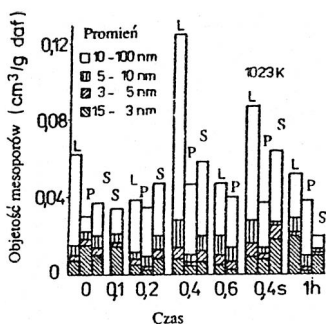


Rys. 4.7. Rozwój objętości porów z czasem, temperaturą i szybkością odgazowania

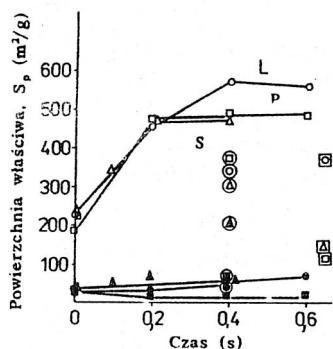
Fig. 4.7. Development of pore volume with pyrolysis time, temperature and heating rate

W czasie pirolizy węgla różne procesy mogą wpływać na rozwój makro-meso- i mikroporów, dlatego celowe będzie wyznaczenie ich rozkładu objętości i powierzchni.

Diagram na rysunku 4.7 przedstawia zmiany objętości mikro- (promień porów  $< 1,5$  nm), meso- (promień 1,5-100 nm) i makroporów (promień  $> 100$  nm) w czasie odgazowania. Jak wynika z rysunku, udział mikro-, meso- i makroporów zmienia się w zależności od typu węgla, czasu, temperatury i



Rys. 4.8. Rozkład wymiarów mesoporów w węglach i koksach  
Fig. 4.8. Size distribution of mesopores in coals and chars



Rys. 4.9. Rozwój powierzchni porów oznaczonych w benzenie (zamknięte znaki) i dwutlenku węgla (otwarte znaki) z czasem odgazowania w temp. 1223 K; o - 1023 K, □ - wolna piroliza  
Fig. 4.9. Development of benzene (closed symbols) and carbon dioxide (open symbols) specific areas with pyrolysis time at 1223 K; o - at 1023 K, □ - slow pyrolysis

mikroporów, tylko w początkowym etapie nagrzewania, może wynikać z otwierania się zamkniętych porów.

W czasie nagrzewania wszystkich węgli tylko część mesoporów o promieniu porów 10-100 nm zmieniała się. Przedstawia to diagram na rysunku 4.8. Wynika to prawdopodobnie z równowagi między przekształcaniem się mesoporów w makropory a mikroporów w mesopory. Całkowita objętość mesoporów w koksach węgla brunatnego jest większa jak w koksach węgla kamiennych.

Rysunek 4.9 przedstawia powierzchnię właściwą porów. Wartości powierzchni wewnętrznej oznaczonej w dwutlenku węgla są znacznie większe

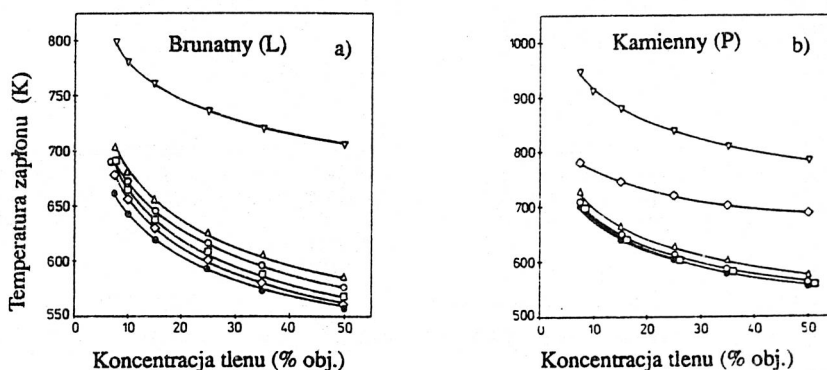
szybkości nagrzewania. W węglach wyjściowych w objętości największy udział miała objętość mikroporów. W węglu brunatnym (L) w czasie nagrzewania ta proporcja zostaje zachowana dzięki systematycznemu zwiększaniu się objętości mikroporów. W rezultacie, w węglu brunatnym nie obserwuje się znacznych zmian w rozkładzie porów w czasie odgazowania. Objętości mikro- i mesoporów zmieniają się wraz ze wzrostem temperatury w przybliżeniu tak samo (około 1,5 razy w 1023 K i około 2,2 razy w 1223 K). Podobne zjawisko w wypadku węgla brunatnego obserwowali Kothandarnani i Simons [30]. Objętość makroporów zmieniała się tylko w niewielkim stopniu podczas nagrzewania i nie miała znaczącego udziału w całkowitej objętości porów.

W czasie nagrzewania węgli kamiennych udział mikroporów zmniejszał się drastycznie i w rezultacie 80% całkowitej objętości porów stanowiła objętość makroporów. W rezultacie, w trakcie nagrzewania węgla kamiennych główne zmiany w strukturze porowatej zachodzą w dużych porach. Wydaje się, że wzrost objętości makroporów spowodowany czasem i temperaturą nagrzewania wynika z wpływu ciśnienia i odgazowania substancji lotnych. Wzrost objętości

od tych, które są określone w benzenie. Ponadto, we wszystkich badanych próbach, powierzchnia dostępna dla benzenu pozostaje prawie stała w czasie odgazowania, co oznacza, że z postępowaniem pirolizy nie zmniejsza się efekt situ molekularnego. Powierzchnia  $S_{CO_2}$  znacznie się zwiększa (2-2,6 razy) w początkowym, I etapie odgazowania i dalej pozostaje prawie nie zmieniona. W warunkach wolnego nagrzewania węgla kamiennych, wartości  $S_{CO_2}$  przechodzą przez maksimum w czasie wzrostu temperatury odgazowania. Wolne nagrzewanie węgla brunatnych sprzyja rozwojowi wiązań poprzecznych, co powoduje, że mikroporowatość i powierzchnia wewnętrzna nie zmniejszają się do temperatury 1223 K. Wartości  $S_{CO_2}$  dla wszystkich badanych koksów otrzymanych w czasie wolnego nagrzewania są mniejsze od wyznaczonych dla koksów szybkiej pirolizy. Wynika to z wolniejszego odgazowania, procesów grafityzacji i wtórnego reagowania substancji lotnych.

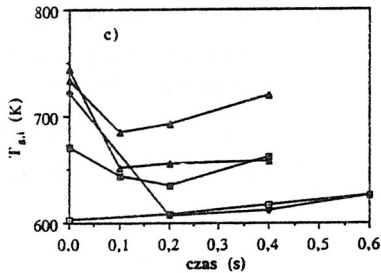
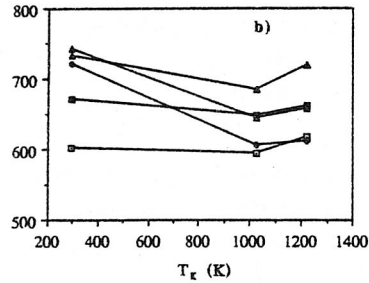
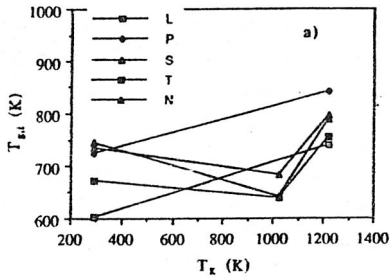
#### 4.2.4. Temperatura zapłonu

Na rysunku 4.10 na przykładzie węgla L i P przedstawiono wpływ stężenia tlenu i warunków odgazowania na temperaturę zapłonu  $T_{g,i}$ .



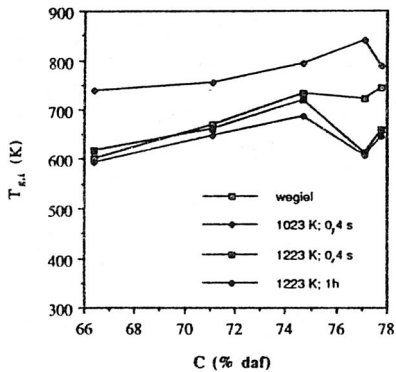
Rys. 4.10. Temperatury zapłonu węgla i koksów; a) węgiel brunatny Kopalni Lubstów (L), b) węgiel kamienny Kopalni Piast (P).  
 $\diamond$  - węgiel wyjściowy,  $\nabla$  - 1 h, 1223 K,  $\bullet$  - 0,4 s, 1023 K,  
 $\square$  - 0,2 s, 1223 K,  $\circ$  - 0,4 s, 1223 K,  $\Delta$  - 0,6 s, 1223 K  
 Fig. 4.10. Ignition temperatures of coals and chars; a) brown coal Lubstów (L), b) bituminous coal Piast (P).  $\diamond$  - parent coal,  
 $\nabla$  - 1 h 1223 K,  $\bullet$  - 0,4 s 1023 K,  $\square$  - 0,2 s 1223 K,  $\circ$  - 0,4 s 1223 K,  
 $\Delta$  - 0,6 s, 1223 K

Temperatury zapłonu węgla wyjściowych są zbliżone do temperatur zapłonu koksów (a półkoksów są nawet niższe). Potwierdza to pośrednio założenie, że zapłon odbywa się na powierzchni fazy stałej (patrz dyskusja w rozdziale 2).



Rys. 4.11. Zmiany temperatury zapłonu cząstki paliwa w funkcji temperatury pirolizy: a) i b) oraz czasu nagrzewania c) w warunkach wolnego a) i szybkiego b), c) odgazowania

Fig. 4.11. Variation of ignition temperature with pyrolysis temperature: a) and b), and time of heating in a) slow and b), c) rapid pyrolysis



Rys. 4.12. Temperatura zapłonu węgla i koksów w funkcji zawartości węgla pierwiastkowego w węglu wyjściowym

Fig. 4.12. Ignition temperature of coals and chars as a function of carbon content in parent coal

Rysunek 4.11 przedstawia zmiany temperatury zapłonu materiałów węglowych w zależności od szybkości nagrzewania, czasu i temperatury pirolizy.

Temperatura zapłonu w złożony sposób zależy od właściwej szybkości spalania paliwa i dyfuzji utleniacza w porach. Przypuszczać zatem można, że spadek temperatury zapłonu półkoksów i koksów w czasie pirolizy wynika ze zwiększania się właściwej szybkości spalania prób węglowych i dostępności utleniacza do układu kapilarnego lub obu własności równocześnie. Stąd, na przykład, wyższe temperatury zapłonu koksów otrzymanych w temperaturze 1223 K w warunkach wolnej pirolizy od otrzymanych w czasie szybkiego nagrzewania wynikają, przy ich podobnej porowatości (tabela 4.4), z mniejszej właściwej szybkości spalania tych ostatnich.

Na wartość temperatury zapłonu może mieć również wpływ typ węgla wyjściowego. Ilustruje to rysunek 4.12. Uwęglenie węgla wyjściowego wyrażono zawartością węgla pierwiastkowego C. Ze zwiększaniem się uwęglenia (%C) węgla wyjściowego rosną temperatury zapłonu węgla oraz koksów otrzymanych z obu procesów nagrzewania. Odstępstwo od tej reguły obserwuje się w wypadku koksów szybkiej pirolizy węgla P i S, których temperatury są znacznie niższe (przeciętnie 70 K) od tych jakie wynikałyby z uwęglenia ich węgla wyjściowych. Niskie temperatury zapłonu mogą wynikać z dużej porowatości tych prób ze znacznym udziałem makroporów (patrz rys. 4.6).

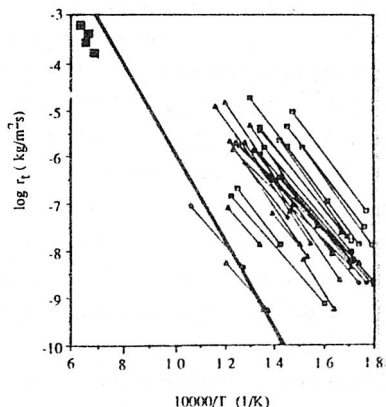
#### 4.2.5. Właściwa szybkość spalania węgla wyjściowych i koksów

Wyznaczone na podstawie zapłonu wartości energii aktywacji  $E_t$  mieściły się w przedziale wartości 105-163 kJ/mol i były podobne do wyznaczonych przez innych autorów (na przykład [31, 76]).

Rys. 4.13. Właściwa szybkość spalania,  $r_t$  węgla, półkoksów i koksów w funkcji temperatury. Węgla:  $\square$  - L,  $\diamond$  - P,  $\triangle$  - S,  $\blacksquare$  - T,  $\Delta$  - N.

Gruba linia - korelacja Smitha [75];  $\blacksquare$  - wyniki ze spalania sadzy [69]

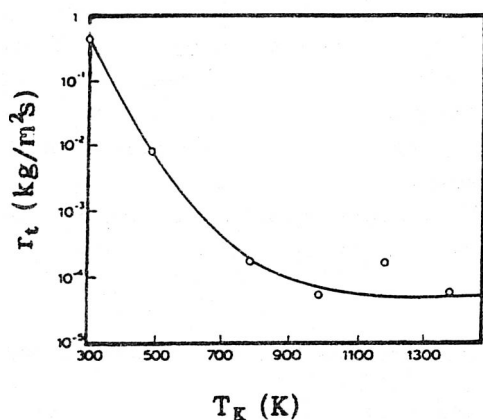
Fig. 4.13. Intrinsic reactivity,  $r_t$  of coals and chars as a function of temperature. Coals:  $\square$  - L,  $\diamond$  - P,  $\triangle$  - S,  $\blacksquare$  - T,  $\Delta$  - N. Thin line - Smith correlation [75];  $\blacksquare$  - carbon black particles oxidation data [69]



Na rysunku 4.13 przedstawiono zależności  $r_t$  od temperatury w postaci wykresu Arrheniusa. Mimo wyeliminowania wpływu dyfuzji w porach, właściwe szybkości spalania materiałów węglowych różnią się w danej temperaturze o cztery rzędy wartości.

Na rysunku grubą linią zaznaczono tzw. korelację Smitha [75] oraz dużymi pełnymi kwadratami wartości wyznaczonych doświadczalnie szybkości spalania cząsteczek sadzy. Smith zestawiał właściwą szybkość spalania 32 różnych materiałów węglowych (koksów otrzymanych z różnych węgla, sadzy, koksu naftowego, grafitu i innych) i na podstawie analizy statystycznej zaproponował następującą ogólną formułę na właściwą szybkość spalania wszystkich wymienionych materiałów ( $\text{kg/m}^2 \cdot \text{s}$ )

$$r_t = 3050 \exp [-179,9/(P_g T)]$$



Rys. 4.14. Zmiany reaktywności (w 1000 K) karbonizatów z temperaturą karbonizacji  $T_K$

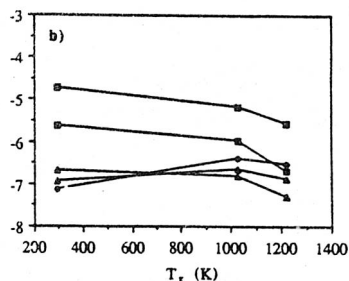
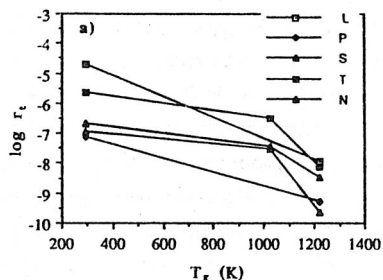
Fig. 4.14. Variation of chars reactivity (at 1000 K) with carbonization temperature  $T_K$

Sadza należy do tzw. czystych materiałów węglowych o uporządkowanej strukturze podobnej do struktury pirolitycznego grafitu [46]. Dlatego w literaturze przyjęto, że dane z badań nad szybkością spalania węgla i różnych materiałów węglowych odnosi się do szybkości spalania sadzy (np. prace Smitha [75], Lestera i in. [32] oraz Laurendeau [31]). Przedstawione na rysunku 4.14 doświadczalnie wyznaczone wartości szybkości spalania sadzy pochodziły z pracy Rybaka, Ehrburgera i Lahaye [69]. Pomiar utleniania sadzy, produkowanej przemysłowo przez G.L. Cabot Corp. (Carbon black Spheron 6) przeprowadzono wzdłuż strefy popłomiennej laminarnego, kinetycznego, etylenowo-powietrznego płomienia. Zastosowanie do rozproszenia i adsorpcji światła [23, 26, 47] techniki laserowej umożliwiło równoczesny pomiar średnicy cząsteczek sadzy, ich koncentracji i udziału objętościowego. Szczegółowy opis stanowiska badawczego oraz zastosowanej metody laserowej i procedury badawczej zamieszczono w pracach [64], [65]. Za pomocą wyznaczonych doświadczalnie profili średnic i stężenia cząsteczek sadzy wzdłuż wysokości płomienia, obliczano szybkość ich spalania wg zależności:

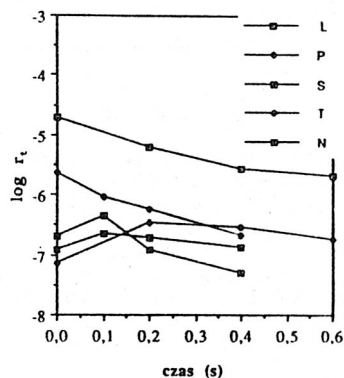
$$r_t = - \frac{1}{A} \frac{dM}{dt} = - \sigma \frac{d}{6} \frac{d \ln f_v}{dt}$$

gdzie  $A$  jest powierzchnią cząsteczki sadzy,  $M$  - masą sadzy,  $\sigma$  - gęstością sadzy i  $f_v$  - stężeniem cząsteczek sadzy.

W warunkach eksperymentu stężenie molowe tlenu wynosiło 0,036, a temperaturę gazu zmieniano w przedziale 1500-1600 K za pomocą zmiany szybkości mieszaniny palnej w palniku.



Rys. 4.15. Zmiany właściwej szybkości spalania (w 700 K) węgla wyjściowych, półkoksołów i koksołów w zależności od temperatury a) i b) oraz czasu odgazowania c) w warunkach wolnego a) i szybkiego b), c) nagrzewania  
 Fig. 4.15. Variation of coals and chars reactivity (at 700 K) as a function of temperature a) and b), and heat time in slow a) and rapid b), c) pyrolysis

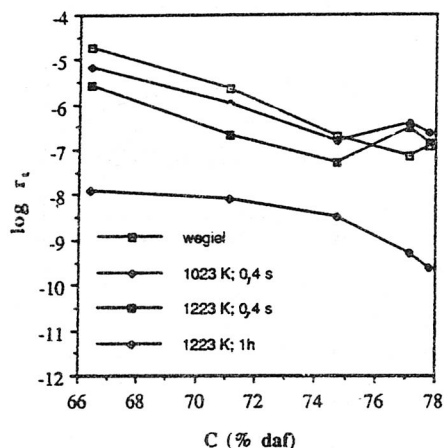


Z porównania wartości korelacji Smitha i szybkości spalania cząsteczek sadzy z przedstawionymi na rysunku właściwymi szybkościami spalania badanych materiałów węglowych wynikało, że tylko właściwe szybkości spalania koksołów otrzymanych w warunkach wolnej pirolizy są z nimi zbieżne. Podobne zjawisko dotyczące półkoksołów i koksołów otrzymanych w warunkach szybkiej pirolizy obserwowali ostatnio Abdel-Samed i inni [1] oraz Lester i inni [32].

Z rysunku 4.13 wynikało, że na wartości  $r_t$  materiałów węglowych istotny wpływ mają warunki nagrzewania i uwęglenie węgla wyjściowego.

Na rysunku 4.14 przedstawiono wpływ temperatury nagrzewania na właściwą szybkość spalania karbonizatów otrzymanych z wityrytu w warunkach wolnego nagrzewania. Ze wzrostem temperatury karbonizacji szybkość utleniania koksołów początkowo szybko, potem wolniej, zmniejszała się. Podobny charakter zależności otrzymali Suuberg i inni [79].

Na rysunku 4.15 przedstawiono z kolei wpływ warunków nagrzewania na właściwą szybkość spalania koksołów i półkoksołów. Szybkości spalania  $r_t$  półkoksołów otrzymanych w temperaturze 1023 K niewiele różnią się między sobą i są podobne do szybkości utleniania węgla wyjściowych. Dalszy wzrost temperatury pirolizy powoduje szybki spadek  $r_t$  - szybszy dla koksołów otrzymanych w warunkach wolnego nagrzewania. Właściwa szybkość



Rys. 4.16. Właściwa szybkość spalania (w 700 K) węgla i materiałów pirolitycznych w funkcji uwęglenia węgla wyjściowego

Fig. 4.16. Intrinsic reactivity (at 700 K) of coals and chars as a function of parent coal rank

Na szybkość utleniania otrzymanych półkoksów i koksów wyraźny wpływ ma uwęglenie węgla wyjściowego. Właściwe szybkości utleniania węgla wyjściowych i materiałów pirolitycznych zmniejszały się ze zwiększaniem się uwęglenia węgla wyjściowych, w kierunku od najbardziej reaktywnych węgla brunatnych do najniższej reaktywnego węgla kamiennego z kopalni Sośnica. Ze wzrostem uwęglenia dla koksów szybkiej pirolizy zmniejsza się różnica między wartościami  $r_t$  węgla wyjściowego i koks.

#### 4.3. Korelacja temperatury zapłonu i właściwej szybkości spalania z warunkami pirolizy oraz własnościami węgla wyjściowych i materiałów pirolitycznych

Próbowano znaleźć związek między temperaturą zapłonu i właściwą szybkością spalania a warunkami pirolizy oraz własnościami węgla wyjściowych i otrzymanych z nich koksów.

Podobnie jak w rozdziale 3, na podstawie analizy statystycznej wyznaczono związki między składem paliwa, składem substancji mineralnej a budową porowatą oraz między wymienionymi własnościami paliwa a jego temperaturą zapłonu i właściwą szybkością spalania  $r_t$ . W celu ograniczenia liczby zmiennych nie brano pod uwagę wpływu wielkości

spalania koksów wolnej pirolizy w temperaturze 1223 K była przeciętnie dwa rzędy wartości niższa, niż właściwa szybkość spalania koksów szybkiej pirolizy. Szybkości utleniania półkoksów i koksów otrzymanych z węgla kamiennych w czasie odgazowania przechodzą przez maksimum wartości w przedziale czasu 0,1-0,2 s. Szybkości utleniania  $r_t$  prób otrzymanych z węgla brunatnych zmniejszają się systematycznie w czasie odgazowania. Podobne zjawisko występowania maksimum w zależności właściwej szybkości spalania karbonizatów od temperatury i czasu obserwowali ostatnio Khan [27] oraz Tsai i Scaroni [83].

Wpływ uwęglenia węgla wyjściowych na właściwą szybkość spalania otrzymanych materiałów pirolitycznych przedstawiono na rysunku 4.16.



Tabela 4.6

## Wartości współczynników korelacji liniowej

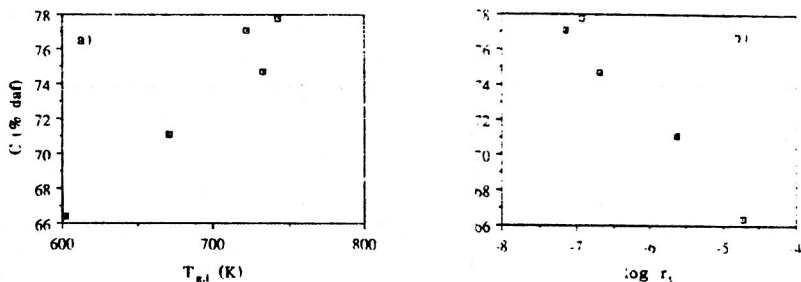
Zmienne	Współczynniki korelacji liniowej		
	C (% daf)	Temp.zapłonu $T_{g,i}$	Właściwa szybkość spalania, $r_t$
Węgle wyjściowe			
C		0,96	- 0,98
H/C	- 0,79	- 0,81	0,81
A <sup>a</sup>	- 0,78	- 0,73	0,85
$v_{daf}$	- 0,84	- 0,85	0,88
$\sigma_t$	- 0,85	- 0,71	0,84
$\sigma_a$	- 0,96	- 0,86	0,92
Porowatość	0,79	0,8	- 0,73
$S_{CO_2}$		0,14	- 0,35
MgO		- 0,39	0,3
CaO		- 0,79	0,76
N <sub>2</sub> O		- 0,08	0,06
K <sub>2</sub> O		0,72	- 0,59
$\Sigma MgO + CaO + N_2O + K_2O$	- 0,85	- 0,8	0,79
Półkoksy 1023 K, 0,4 s			
C		0,0	- 0,67
$c_{daf}$ (wyjściowy)	0,78	0,37	- 0,91
H/C		0,22	0,22
A <sup>a</sup>		- 0,57	0,97
$v_{daf}$		- 0,2	0,67
$\sigma_t$		- 0,44	0,94
$\sigma_a$		0,2	0,53
Porowatość		- 0,56	- 0,38
$S_{CO_2}$		0,82	- 0,99
$1-\Delta M_{daf}$		0,64	- 0,43
Koksy 1223 K, 0,4 s			
C		0,34	- 0,84
$c_{daf}$ (wyjściowy)	0,95	0,23	- 0,81
H/C		- 0,79	0,88
A <sup>a</sup>		- 0,5	0,87
$v_{daf}$		- 0,25	0,73
$\sigma_t$		0,26	0,74
$\sigma_a$		0,13	0,49
Porowatość		- 0,25	- 0,36

Zmienne	Współczynniki korelacji liniowej		
	C (% daf)	Temp.zapłonu $T_{g,i}$	Właściwa szybkość spalania, $r_t$
$S_{CO_2}$		0,0	- 0,78
$1-AM^{daf}$		0,65	- 0,59
Wszystkie koksy wolnej pirolizy			
C		0,0	0,14
H/C		- 0,82	0,82
$A^a$		- 0,39	0,52
$v^{daf}$		0,3	0
$\sigma_t$		- 0,49	0,46
$\sigma_a$		- 0,4	0,59
Porowatość		0,35	- 0,56
$S_{CO_2}$		- 0,96	0,94
Wszystkie materiały węglowe			
C		0,23	- 0,61
H/C		- 0,17	0,53
$A^a$		- 0,4	0,31
$v^{daf}$		0,17	0,57
$\sigma_t$		- 0,24	0
$\sigma_a$		- 0,11	0,48
Porowatość		0	- 0,48
$S_{CO_2}$		- 0,65	0,31

średnicy ziarna i rodzaju atmosfery gazowej w czasie preparowania materiałów pirolitycznych.

Analizę przeprowadzono oddzielnie dla każdej grupy paliw w zależności od warunków pirolizy: koksu wolnej pirolizy, odpowiednio kokсів i półkokсів szybkiej pirolizy w temperaturze 1223 K i 1023 K w czasie przebywania 0,4 s, węgla wyjściowych oraz dla wszystkich materiałów węglowych. W tabeli 4.6 podano niektóre wartości współczynników korelacji liniowej zależności między składem paliwa, składem substancji mineralnej a budową struktury porowatej, oraz między wymienionymi czynnikami a temperaturą zapłonu, właściwą szybkością spalania i uwęgleniem. Pełną listę współczynników korelacji zamieszczono w pracy [59].

Dla węgla wyjściowych zmienne %C, H/C, V i  $\sigma_p$  charakteryzowały czynnik uwęglenia i korelowały z temperaturą zapłonu oraz szybkością utleniania  $r_t$ .



Rys. 4.17. Związek między a) temperaturą zapłonu i b) właściwą szybkością spalania (w 700 K) a zawartością węgla pierwiastkowego w węglu wyjściowym  
 Fig. 4.17. The correlation between a) ignition temperature and b) intrinsic reactivity (at 700 K) and carbon content in parent coal

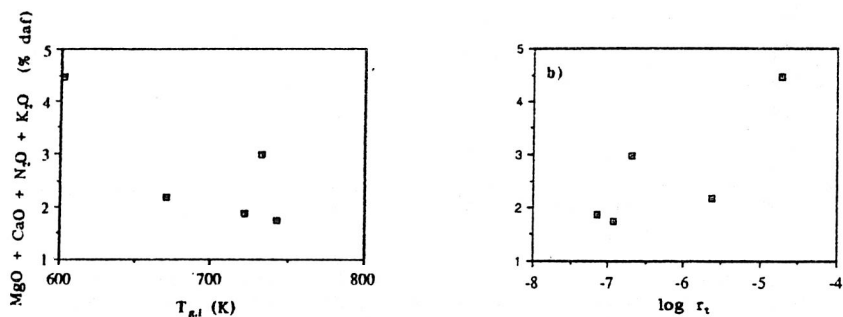
Na rysunku 4.17 przedstawiono przykład związku temperatury zapłonu i właściwej szybkości spalania z zawartością węgla pierwiastkowego.

Podobnie jak dla wysoko uwęglonych węgli kamiennych, (patrz rozdział 3), temperatura zapłonu rośnie, a szybkość spalania  $r_t$  zmniejsza się z uwęglaniem. Uwęglenie, a właściwie zmiany w strukturze węgla wynikające z uwęglania, wpływa przede wszystkim na wielkość węglowej, aktywnej powierzchni reakcji. Ze zwiększaniem się uwęglania, struktura atomowa substancji organicznej porządkuje się. Zwiększają się wymiary i uporządkowanie krystalitów, co powoduje, że zmniejsza się udział aktywnych chemicznie krawędzi atomowych i zmniejsza się średnica mikroporów. Zmniejsza się także liczba funkcyjnych grup wodorowych i tlenowych oraz połączeń międzygrupowych.

Na szybkość reakcji utleniania węgla nisko uwęglonych może mieć również wpływ obecność kationów takich metali jak: K, Na, Ca i Mg. Na rysunku 4.18 przedstawiono zależność temperatury zapłonu i właściwej szybkości spalania od sumarycznej zawartości w substancji mineralnej węgla wyjściowych następujących tlenków: MgO, CaO,  $N_2O$  i  $K_2O$ .

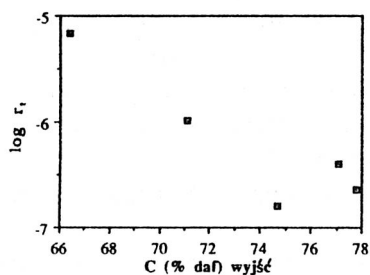
Mimo rozproszenia wyników wpływ substancji mineralnej na wartości  $T_{g,i}$  i  $r_t$  jest wyraźnie widoczny. Jeśli się weźmie pod uwagę wartości współczynników korelacji dla poszczególnych tlenków, to z tabeli wynika następująca kolejność ich katalitycznej aktywności  $CaO > MgO > N_2O > K_2O$ . Taka kolejność podobna jest do podanych w pracach [17, 36, 50].

Z porównania wartości współczynników korelacji indywidualnych zmiennych wynika ich względny wpływ na szybkość reakcji utleniania węgla nisko uwęglonych: uwęglenie > części lotne lub H/C > tlenki metali = porowatość. Wysokie wartości  $r_t$  węgla brunatnych wynikają z dużego nieuporządkowania w nich fazy organicznej, dużej zawartości substancji lotnych oraz katalitycznego oddziaływania substancji mineralnej (głównie CaO).



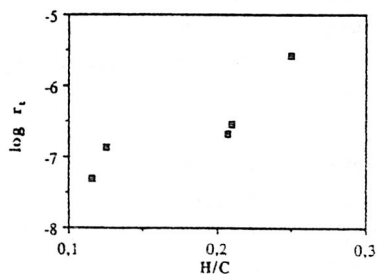
Rys. 4.18. Związek między a) temperaturą zapłonu i b) właściwą szybkością spalania (w 700 K) a procentową zawartością w węglu wyjściowym tlenków metali: MgO + CaO + N<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O

Fig. 4.18. The correlation between a) ignition temperature and b) intrinsic reactivity and content of minerals: MgO + CaO + N<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O in parent coals



Rys. 4.19. Związek między właściwą szybkością spalania (w 700 K) półkoksów (1023 K; 0,4 s) a zawartością węgla pierwiastkowego w węglu wyjściowym

Fig. 4.19. The correlation between intrinsic reactivity (at 700 K) of chars (1023 K; 0.4 s) and carbon content in parent coal



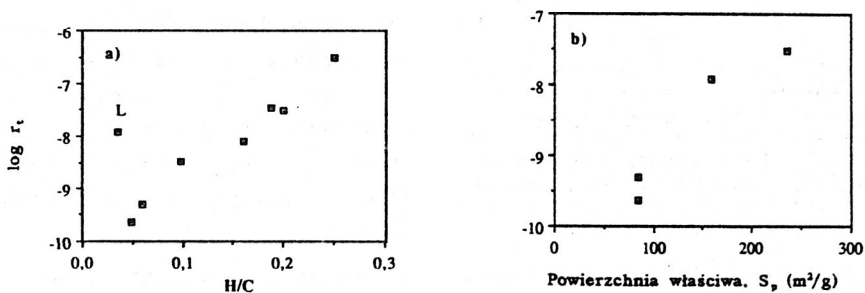
Rys. 4.20. Związek między właściwą szybkością spalania (w 700 K) koksów (1023 K; 0,4 s) a stosunkiem atomowym H/C

Fig. 4.20. The correlation between intrinsic reactivity (at 700 K) of chars (1223 K; 0.4 s) and atomic ratio (H/C)

Właściwa szybkość spalania półkoksów otrzymanych w wyniku szybkiej pirolizy w 1023 K i 0,4 s koreluje z uwęgleniem węgla wyjściowych (rys. 4.19). Oznacza to, że własności półkoksów na skutek łagodnych warunków

pirolizy niewiele różnią się od własności węgla wyjściowych. Podobnie jak w wypadku węgla wyjściowych, takie zmienne jak  $V$ ,  $\sigma_a$ ,  $\sigma_t$ ,  $A^a$  są wewnątrznie skorelowane i charakteryzują czynnik uwęglenia. Można się również spodziewać, że na szybkość utleniania półkoksów, podobnie jak węgla wyjściowych, wpływa katalityczna obecność substancji mineralnej.

Ze zwiększaniem się temperatury odgazowania własności koksów coraz bardziej odbiegają od własności węgla wyjściowych. Koksy szybkiej pirolizy (1223 K; 0,4 s) korelują dodatnio ze stosunkiem atomowym H/C (rys. 4.20), gorzej z uwęgleniem węgla wyjściowych (patrz tabela 4.6).

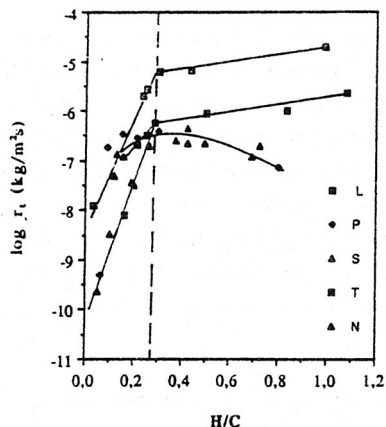


Rys. 4.21. Związek między właściwą szybkością spalania (w 700 K) koksów wolnej pirolizy a a) stosunkiem atomowym (H/C), b) powierzchnią właściwą  $S_{CO_2}$

Fig. 4.21. The correlation between intrinsic reactivity (at 700 K) of slow pyrolysis chars and a) atomic ratio (H/C), b) specific surface area  $S_{CO_2}$

Związek między  $r_t$  a H/C zachodzi również w wypadku koksów wolnej pirolizy, przedstawia to rysunek 4.21. Próba wyjaśnienia większej szybkości utleniania koksów otrzymanego z węgla brunatnego z kopalni Lubstów (L) będzie podana później.

Z tabeli 4.6 wynika, że powierzchnia wewnętrzna oznaczona w  $CO_2$  może być drugim czynnikiem charakteryzującym właściwą szybkość spalania koksów wolnej pirolizy. Ilustruje to rysunek 4.21b. Dodatnia zależność  $r_t$  od  $S_{CO_2}$  oznacza, że w reagowaniu tych koksów może brać udział również powierzchnia mikroporów. Wobec małych wartości  $r_t$  tych materiałów może to być możliwe. Ponadto, powierzchnia właściwa  $S_{CO_2}$  jest również miarą uporządkowania struktury organicznej węgla [5]. Dodatnia korelacja oznacza, że na szybkość reakcji utleniania koksów wolnej pirolizy porządkowanie się struktury organicznej wywiera zasadniczy wpływ. Ze zwiększaniem się porządkowania struktury organicznej zmniejsza się katalityczne znaczenie substancji mineralnej [51]. Ze zwiększaniem się



Rys. 4.22. Związek między właściwą szybkością spalania (w 700 K) węgla wyjściowych, półkoksów i koksów a stosunkiem atomowym (H/C) Fig. 4.22. The correlation between intrinsic reactivity (at 700 K) of coals and chars and atomic ratio (H/C)

Z przedstawionego materiału wynika, że zawarty w węglu wyjściowym i materiałach pirolitycznych wodór ma decydujący wpływ na ich właściwą szybkość spalania. Przypuszcza się, że wodorowe ośrodki reakcji zwiększają szybkość reakcji utleniania materiałów węglowych dzięki bardziej sprzyjającym warunkom reakcji utleniania na powierzchni węgla, z dalszym tworzeniem się nienasyconych aktywnych wiązań. Na rysunku 4.22 przedstawiono zależność właściwej szybkości spalania od stosunku atomowego (H/C) dla wszystkich badanych materiałów węglowych.

Z rysunku wynika, że istnieją dwa obszary zależności właściwej szybkości spalania od zawartości wodoru. I obszar z  $H/C > 0,3$  (odpowiada to zawartości wodoru w paliwie około 2-2,2% daf) powolnego zmniejszania się właściwej szybkości spalania - dla węgla brunatnych i ich półkoksów lub wystąpienia maksimum - jak w wypadku węgla kamiennych i ich półkoksów - z obniżaniem się stosunku atomowego H/C. W tym obszarze dla danego H/C szybkość reakcji utleniania zmniejsza się w kierunku  $L > T > P \approx S \approx N$ . II obszar z  $H/C < 0,3$ , to obszar szybkiego zmniejszania się właściwej szybkości spalania z H/C - dla koksów szybkiej pirolizy (1223 K i czasów powyżej 0,4 s) oraz wszystkich koksów wolnej pirolizy. Dla danego H/C wartości  $r_t$  koksów szybkiej pirolizy są około dwa rzędy wartości większe niż wartości  $r_t$  koksów wolnej pirolizy. Większe wartości  $r_t$  koksów szybkiej pirolizy mogą wynikać:

czasu przebywania, temperatury i zmniejszaniem się szybkości nagrzewania cząsteczki CaO spiekają się, przez co zmniejsza się ich rozproszenie w ziarnie i katalityczne oddziaływanie.

Brak korelacji między właściwościami wszystkich badanych prób węglowych a ich właściwą szybkością spalania i temperaturą zapłonu, wynikający z tab. 4.6, oznacza, że nie można z badanych zmiennych (składu technicznego i elementarnego, parametrów określających strukturę porowatą) wyróżnić żadnego uniwersalnego wskaźnika, który charakteryzowałby szybkość reakcji utleniania różnych materiałów węglowych.

- z większego nieuporządkowania w nich struktury organicznej,
- z mniejszej zdolności do wtórnego reagowania powierzchni właściwej z częściami lotnymi (głównie smołą) w czasie odgazowania.

Nieuporządkowaniu struktury organicznej sprzyjają [79]:

- wiązania poprzeczne za pomocą karboksylowych grup tlenowych,
- kationy zwiększające gęstość wiązań poprzecznych,
- heteroatomy i kationy utrudniające wzrost krystalitów,
- szybkie nagrzewanie, krótkie czasy przebywania i niskie temperatury pirolizy.

Szybkemu zwiększaniu się powierzchni  $\text{CO}_2$  (rys. 4.9) w wypadku koksów szybkiej pirolizy towarzyszy zmniejszenie się właściwej szybkości spalania w drugim etapie odgazowania. Sugeruje to, że porządkowanie się struktury organicznej jest dla tych koksów mniej ważne. Przeciwnie jest w wypadku koksów wolnej pirolizy, w których, jak wykazano wcześniej, istnieje związek między właściwą szybkością spalania a  $S_{\text{CO}_2}$ . W drugim etapie odgazowania zmniejszaniu się wartości  $r_t$  towarzyszy zmniejszanie się powierzchni właściwej. Odstępstwo od tej reguły obserwowano dla koksu z węgla brunatnego (L) (1223 K, 1 h). W warunkach wolnej pirolizy z powodu mniejszych szybkości wydzielania substancji lotnych i przedłużonego ich kontaktu ze strukturą porowatą, część lotnych produktów (głównie smoły) może wtórnie reagować z powierzchnią, tworząc na niej stałe produkty o małej reaktywności. Węgle brunatne na skutek dużej gęstości wiązań poprzecznych wydzielają małe ilości smoły (mała wartość parametru Q), co w powiązaniu z dużym nieuporządkowaniem w nich struktury organicznej może tłumaczyć podobieństwo właściwej szybkości spalania koksu L (1223 K, 1 h) do szybkości utleniania koksów szybkiej pirolizy, z tym samym stosunkiem atomowym H/C.

Występowanie dwóch obszarów w zależności  $\lg r_t$  od H/C sugeruje, że różny rodzaj aktywnej powierzchni reakcji uczestniczy w reagowaniu węgla i półkoksov z tlenem z jednej strony, a z drugiej koksów szybkiej i wolnej pirolizy. Dwa obszary stosunku H/C powyżej i poniżej 0,3 odpowiadają dwóm etapom odgazowania i wydzielania dwóch różnych form wodoru: alifatycznego i aromatycznego. W koksach szybkiej pirolizy, obok hydroaromatycznych ośrodków reakcji, pewną rolę odgrywają również ośrodki związane z nieuporządkowaniem struktury organicznej węgla, tj. niejednorodności struktury, wtrącenia substancji nieorganicznej oraz krawędzie pierścieni węglowych. W koksach wolnej pirolizy ośrodek reakcji rozmieszczone są w hydroaromatycznych ośrodkach reakcji oraz krawędziach krystalitów. W koksach szybkiej i wolnej pirolizy właściwa szybkość spalania zmienia się ze zmianą zawartości wodoru aromatycznego.

Odgazowanie węgla w warunkach szybkiej pirolizy prowadzić może, przy zachowanym nieuporządkowaniu substancji organicznej, do zwiększania się tlenowej i wodorowej powierzchni aktywnej oraz zwiększania się dostępności do niej utleniacza na skutek szybkiego powiększania się objętości porów (głównie makroporów dla węgla kamiennych - rys. 4.7). Oba zjawiska mogą być przyczyną występowania maksimum w zależności  $r_t = f(T_K, t)$  przedstawionej na rysunku 4.15. Z porównania tej zależności z wykresem  $H/C = f(T_K, t)$  (rys. 4.2) wynika, że położenie pików właściwej szybkości spalania odpowiada poziomowi maksymalnej szybkości ubywania wodoru (nachylenie ubytku  $H/C$  względem czasu). Znaczy to, że nowe wodorowe ośrodki reakcji tworzą się w trakcie odgazowania. Wodorowe wiązania alifatyczne są najbardziej podatne na pękanie i uwalnianie się tego typu wodoru odbywa się z dużą szybkością w niskiej temperaturze odgazowania [87], [88].

Większa zawartość wodoru alifatycznego (obecnego głównie w egzynitach) i w węglach kamiennych, niż w brunatnych oraz większa objętość makroporów powstających w I etapie odgazowania, mogą tłumaczyć występowanie maksimum tylko dla węgla kamiennych.

Podsumowując, właściwa szybkość spalania koksów zmienia się w czasie odgazowania. Warunki pirolizy wpływają na szybkość reakcji utleniania w następujący sposób:

- temperatura, szybkość nagrzewania i czas przebywania ziarn węgla w piecu wpływają na rozwój powierzchni wewnętrznej,
- właściwa szybkość spalania półkoków powstających w początkowym etapie odgazowania w dużym stopniu zależy od stopnia odgazowania, typu węgla wyjściowego, składu substancji mineralnej i dostępności dla utleniacza powierzchni wewnętrznej,
- właściwa szybkość spalania koków powstających w wyższych temperaturach i przy dłuższych czasach przebywania w niewielkim stopniu zależy od powyższych parametrów, głównie zależy od stopnia uporządkowania fazy organicznej,
- tylko wartości  $r_t$  koków wolnej pirolizy pozostają w związku z powierzchnią wewnętrzną  $S_{CO_2}$ ,
- w zależności od stopnia odgazowania, dwa rodzaje wodorowych (alifatyczne i hydroaromatyczne) ośrodków reakcji znajdują się na powierzchni paliwa,
- wzrost temperatury i czasu przebywania powoduje stopniowe ograniczenie katalitycznej roli substancji mineralnej,
- z podstawowych parametrów jakości węgla nie można wyróżnić żadnego uniwersalnego wskaźnika, który charakteryzowałby właściwą szybkość spalania różnych materiałów węglowych.



## 5. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Przedstawiona praca dotyczy zagadnienia określenia szybkości spalania cząstek węgla i materiałów węglowych oraz znalezienia korelacji między szybkością spalania paliwa a jego podstawowymi parametrami, które charakteryzują fazę organiczną, substancję mineralną, strukturę porowatą i budowę petrograficzną. Celem pracy było wyjaśnienie roli czynników, od których zależy szybkość spalania węgla i materiałów węglowych oraz szukanie możliwych wskaźników reaktywności paliwa. W monografii zwrócono szczególną uwagę na wyznaczenie i analizę właściwej (szybkość reakcji na jednostkę powierzchni wewnętrznej - wyeliminowany jest wpływ dyfuzji utleniacza w porach i w warstwie przysciennej cząstki), a nie globalnej kinetyki (szybkość na jednostkę powierzchni zewnętrznej). W pracy przedstawiono metodę wyznaczania szybkości spalania węgla i materiałów węglowych na podstawie doświadczalnie wyznaczonych temperatur zapłonu porowatej cząstki paliwa.

Z badań autora i z danych z literatury [15], [17], [40], [42], [86] nad wpływem stopnia uwęglenia i budowy petrograficznej na zapłon i szybkość spalania wynikało, że ze zwiększaniem się zawartości %C w węglu wyjściowym zmniejszała się jego właściwa szybkość spalania  $r_t$ . Natomiast różnice między  $r_t$  mikrolitotypów wchodzących w skład danego węgla zmniejszały się ze zwiększaniem się stopnia uwęglenia węgla wyjściowego. Wyniki te doprowadziły dodatkowo do następujących wniosków:

1. Właściwa szybkość spalania węgla wyjściowych korelowała liniowo z zawartością %C lub z parametrem P, który łączył w sobie zawartość w danym węglu reaktywnych macieriałów z jego uwęgleniem wyrażonym zawartością węgla pierwiastkowego C. Właściwa szybkość spalania fuzytów, która nie zależała od zmiennych uwęglenia, korelowała liniowo z porowatością.

2. Właściwa szybkość spalania węgla/mikrolitotypów była porównywalna, kiedy zawartość %C była w nich taka sama. Sugeruje to podobny mechanizm chemicznego utleniania indywidualnych mikrolitotypów i węgla wyjściowych. Wyjątkiem były klaryt i witryt, wyodrębnione z węgla gazowo-koksowego oraz klaryt z węgla płomiennego. Właściwe szybkości spalania  $r_t$  tych materiałów były większe niż można by oczekiwać biorąc pod uwagę zawartość w nich węgla pierwiastkowego. Duże wartości  $r_t$  tych prób wyjaśniano dużą zawartością w nich alifatycznych ośrodków reakcji oraz zwiększaniem się dostępności powierzchni w czasie wyznaczania właściwej szybkości spalania. Aby wyjaśnić przyczyny tego zjawiska konieczne są bardziej szczegółowe badania.

3. Szybkość spalania węgla wyjściowych jest wypadkową właściwych szybkości spalania poszczególnych mikrolitotypów wchodzących w skład danego węgla.

Badania nad wpływem warunków odgazowania węgla (temperatura, czas i szybkość nagrzewania) na własności fizykochemiczne kokсів i ich strukturę porowatą potwierdziły znane z literatury ([4], [10], [21], [22], [30], [45]) ogólne fakty, że warunki nagrzewania węgla wpływają na ilość powstającego koksu oraz rozwój, jakość i dostępność powierzchni wewnętrznej w następujący sposób:

1. Ilość koksu powstająca w czasie odgazowania maleje ze wzrostem temperatury i czasu nagrzewania i jest mniejsza  $Q$ -razy (gdzie parametr  $Q$  definiowany jest jako stosunek ilości części lotnych, która faktycznie odgazowała z węgla w warunkach eksperymentu do ilości części lotnych oznaczonej wg analizy standardowej) w warunkach szybkiego nagrzewania niż wolnego.

2. W węglu brunatnym nie obserwowano znacznych zmian w rozkładzie porów w czasie odgazowania. Nagrzewanie węgla kamiennych ma duży wpływ na rozbudowę struktury makroporów, która w rezultacie stanowi 80% całkowitej objętości porów. Również w przypadku węgla kamiennych szybkość nagrzewania ma większy wpływ na rozkład porów. Powierzchnia właściwa oznaczona w  $\text{CO}_2$  dla wszystkich badanych węgla szybko zwiększa się w czasie I etapu odgazowania i ustala się w czasie dalszego nagrzewania. Jeśli chodzi o węgle kamienne, to w warunkach wolnego nagrzewania wartości powierzchni oznaczonej w  $\text{CO}_2$  przechodzą, na skutek porządkowania się struktury organicznej, przez maksimum wartości ze zwiększaniem się temperatury odgazowania.

Z badań nad wpływem nagrzewania na zmiany temperatury zapłonu i właściwą szybkość spalania wynikały następujące wnioski:

1. W warunkach wolnego nagrzewania, podobnie jak to zaobserwowali wcześniej Blake i inni [6] oraz ostatnio Suuberg i inni [79], właściwa szybkość spalania kokсів systematycznie obniżała się z temperaturą pirolizy.

2. Przebieg zmian temperatury zapłonu i właściwej szybkości spalania w czasie szybkiego nagrzewania ma bardziej złożony, niż dotąd zakładano, wpływ na wymienione parametry. Ma on wyraźnie dwuetapowy charakter, ściśle związany z etapami odgazowania węgla. Temperatury zapłonu kokсів początkowo obniżają się, a następnie rosną z temperaturą i czasem odgazowania, są niższe w warunkach szybkiego nagrzewania niż wolnego. Takie zmiany temperatury zapłonu wynikają ze zmian porowatości i właściwych szybkości spalania półkokсів i kokсів w czasie nagrzewania. Właściwa szybkość spalania półkokсів otrzymanych z węgla kamiennych osiąga maksimum wartości przed drugim etapem odgazowania. Podobne wyniki badań obserwowali równolegle, w tym samym czasie, również inni autorzy [27], [83]. W niniejszej pracy występowanie maksimów w zależności właściwej szybkości spalania karbonizatów od temperatury i czasu

odgazowania wyjaśniano powiększaniem się w czasie odgazowania objętości porów i dostępności powierzchni wewnętrznej oraz udziałem w reagowaniu alifatycznych ośrodków reakcji i tlenowych grup funkcyjnych. Właściwe szybkości spalania półkoksów i koksów otrzymanych z węgla brunatnych zmniejszały się systematycznie z czasem odgazowania i były większe od właściwych szybkości spalania węgla kamiennych. Dwuetapowy charakter zmian właściwej szybkości spalania jest ściśle związany z etapami odgazowania i oznacza, że szybkość spalania węgla w czasie spalania musi być badana i określana w różnych stanach jego konwersji.

3. Ze wzrostem temperatury i czasu odgazowania własności koksów coraz bardziej odbiegają od własności węgla wyjściowych. Struktura atomowa fazy organicznej w czasie nagrzewania w kokсах systematycznie porządkuje się, co powoduje ustalanie się wartości właściwej szybkości spalania koksów.

Podczas badania korelacji między własnościami węgla wyjściowych, półkoksów i koksów a właściwą szybkością spalania i temperaturą ustalono, że:

1. Właściwa szybkość spalania węgla wyjściowych i półkoksów, które powstają w czasie I etapu odgazowania zależy w kolejności według znaczenia od stopnia uwęglenia węgla wyjściowego, stopnia i szybkości odgazowania (przede wszystkim wodoru alifatycznego i tlenowych grup funkcyjnych), dostępności powierzchni wewnętrznej oraz katalitycznego oddziaływania substancji mineralnej. Obserwowane wysokie wartości właściwej szybkości spalania węgla brunatnych wynikają więc z dużego nieuporządkowania w nich fazy organicznej, dużej zawartości substancji lotnych oraz katalitycznego oddziaływania substancji mineralnej - głównie CaO.

2. Różnice między właściwymi szybkościami spalania materiałów pirolitycznych otrzymanych w wyniku szybkiego nagrzewania nie zależą od wielkości powierzchni właściwej, oznaczonej w  $CO_2$ . Właściwe szybkości spalania koksów wolnej pirolizy zwiększają się wraz ze zwiększaniem się powierzchni właściwej  $S_{CO_2}$ . Świadczy to o porządkowaniu się w nich fazy organicznej oraz może oznaczać, że z utleniaczem reaguje również powierzchnia mikroporów.

3. W zależności od etapu odgazowania w utlenianiu węgla i półkoksów oraz koksów szybkiej i wolnej pirolizy uczestniczą dwa rodzaje wodorowej (alifatycznej i hydroaromatycznej) powierzchni aktywnej.

4. Na właściwą szybkość spalania badanych niskouwęglonych węgla wpływa obecność takich tlenków metali (w kolejności wg ich katalitycznej aktywności) jak: CaO, MgO,  $N_2O$  i  $K_2O$ . Wzrost temperatury i wydłużenie się czasu przebywania oraz zmniejszanie się szybkości nagrzewania

powoduje stopniowe ograniczenie katalitycznego oddziaływania substancji mineralnej. Wniosek ten jest zgodny z wcześniej publikowanymi badaniami innych autorów [17], [36], [50].

Przedstawione w pracy wyniki wykazały, że między tradycyjnymi wskaźnikami jakości węgla (analiza techniczna i elementarna, skład popiołu, własności struktury porowatej, skład petrograficzny) a jego szybkością spalania istnieje związek jedynie w wypadku określonych grup materiałów podobnego pochodzenia, tj. węgla wyjściowych i mikrolitotypów oraz półkoksów i kokсів otrzymanych w tych samych warunkach nagrzewania i spalania. Żadna z wymienionych własności węgla nie była uniwersalnym wskaźnikiem właściwej szybkości spalania wszystkich badanych materiałów węglowych. Należy pamiętać, że wymienione wskaźniki jakości węgla opracowano głównie w celu charakteryzowania węgla ze względu na ich przydatność do produkcji koksu. Tylko ograniczona liczba węgla, zajmujących środkową pozycję w szeregu uwęglenia jest stosowana w koksownictwie. Jak to wynikało z przedstawionych wyników, przydatność wymienionych wskaźników w ocenie zapłonu i właściwej szybkości spalania również węgla niskouwęglonych, głównie stosowanych w energetyce zawodowej, może być niewystarczająca.

Z podsumowania przedstawionych rezultatów badań autora wynika, że potrzebne są nowe badania i testy charakteryzujące węgiel, na podstawie których będzie można wyznaczyć i przewidzieć właściwe szybkości spalania różnych materiałów węglowych. Przedstawiona w pracy analiza sugeruje, że powinny być podjęte takie badania węgla, jak:

- identyfikacja aktywnych ośrodków reakcji na powierzchni fazy organicznej. Z wielu badań wynikało bowiem, że powierzchnia aktywna może być określona przez chemisorpcję tlenu. Zanim jednak zostanie to rozstrzygnięte należy przede wszystkim ustalić metodę pomiaru (ponieważ ilość adsorbowanego tlenu zależy od temperatury i ciśnienia) oraz różnice między katalitycznymi a niekatalitycznymi ośrodkami reakcji. Należy też ustalić, czy istnieje związek między ilością chemisorbowanego tlenu a gęstością katalitycznych i wodorowych ośrodków reakcji;

- identyfikacja grup funkcyjnych i związków wodorowych. Do poznania tych struktur przyczynić się mogą badania spektroskopowe w podczerwieni;

- identyfikacja stopnia grafityzacji (uporządkowania struktury atomowej i krystalograficznej) określonej przez gęstość i strukturę wiązań poprzecznych, wielkość i orientację krystalitów, koncentrację heteroatomów. Takich informacji mogą dostarczyć badania rentgenograficzne, badania spektroskopowe w podczerwieni oraz pomiary pęcznienia [72];

- katalityczne oddziaływanie pierwiastków śladowych i substancji mineralnej.

## LITERATURA

- [1] ABDEL-SAMED A.K., HAMPARTSOUMIAN E., FARAG T.M., WILLIAMS A., Variation of char reactivity during simultaneous devolatilization and combustion of coals in a drop-tube reactor, *Fuel*, 1990, 69, s. 1029-2036.
- [2] ARIS R., *The mathematical theory of diffusion and reaction in permeable catalysts*, Clarendon Press, Oxford 1975.
- [3] ARTHUR J.A. Reactions between carbon and oxygen, *Trans. Faraday Soc.*, 1951, 47, s. 164-178.
- [4] BADZIOCH S., HAWKSLEY P.G.W., Kinetics of thermal decomposition of pulverized coal particles, *Ind. Engng Chem. Process Des. and Develop.*, 1970, 9, s. 521-530.
- [5] BEST P.E., SOLOMON P.R., SERIO M.A., SUUBERG E.M., The relationship between char reactivity and physical and chemical structure features, *ACS Div. of Fuel Chem. Preprints*, 1987, 32, s. 138-146.
- [6] BLAKE J.H., BOPP G.P., JONES J.F., MILLER M.G., TAMBO W., Aspects of the reactivity of porous carbons with carbon dioxide, *Fuel*, 1967, 46, s. 115-125.
- [7] BROOKS P.J., ESSENHIGH R.H., Variation of ignition temperatures of fuel particles in vitiated oxygen atmospheres: determination of reaction mechanism, *Twenty first symposium (Inter.) on Combustion, Comb. Inst., Pittsburg 1986*, s. 293-302.
- [8] BROWN B.W., SMOOT L.D., HEDMAN P.O., Effect of coal type on entrained gasification, *Fuel*, 1986, 65, s. 673-678.
- [9] CHEN N.K., FAN L.S., ESSENHIGH R.H., Prediction and measurement of ignition temperatures of coal particles, *Twenth Symposium (Inter.) on Combustion, Comb. Inst., Pittsburg 1984*, s. 1513-1521.
- [10] CHICHE P., DURIF S., PREGERMAIN S., Development the internal surface area of coals during carbonization, *Fuel*, 1965, 44, s.5-17.
- [11] CRELLING J.C., SKORUPSKA N.M., MARSH H., Reactivity of coal macerals and lithotypes, *Fuel*, 1988, 67, s. 781-785.
- [12] CRELLING J.C., HIPPO E.J., WOERNER B.A., WEST D.P.Jr., Combustion characteristics of selected whole coals and macerals, *Fuel*, 1992, 71, s. 151-158.
- [13] DERBYSHIRE F., Vitrinite structure: alterations with rank and processing, *Fuel*, 1991, 70, s. 276-284.
- [14] ESSENHIGH R.H., MISRA M.K., SHAW D.W., Ignition of coal particles: a review, *Combustion Flame*, 1989, 77, s. 3-31.
- [15] ESSENHIGH R.H., *Fundamentals of coal combustion, Chemistry of Coal Utilization, Second Supplementary Volume*, New York, John Wiley and Sons 1981, s. 1153-1312.

- [16] FRANK-KAMENETSKII D.A., Diffusion and heat transfer in chemical kinetics, Plenum Press, New York 1969.
- [17] FUNG D.P.L., KIM S.O., Chemical reactivity of Canadian coal-derived chars, Fuel, 1984, 63, s. 1197-1201.
- [18] FURIMSKY E., PALMER A.D., KALKREUTH W., CAMERON D., KOVACIK G., Prediction of coal reactivity during combustion and gasification by using petrographic data, Fuel Processing Tech., 1990, 25, s. 135-151.
- [19] GUPTA R.P., GURURAJAN V.S., LUCAS J.A., WALL T.F., Ignition temperature of pulverized coal particles: experimental techniques and coal-related influences, Combustion Flame, 1990, 79, s. 333-339.
- [20] GUREVIC M.A., OZEROVA C.E., STEPANOV A.M., Kritičeskie usloviya samovosplamnenija poliolidispersnoj gazovzvesi častic tverdogo gorjučego, Fizika Gorenia i Vzryva, 1971, 1, s. 9-19.
- [21] HOWARD J.B., Fundamentals of coal pyrolysis and hydrolysis, Chemistry of Coal Utilization, Second Supplementary Volume, New York, John Wiley and Sons, 1981, s. 665-784.
- [22] JIANG W.D., LEE I.G., YANG R.Y.K., Microstructural variations of lignite, subbituminous and bituminous coals and their high temperature chars, Fuel Processing Tech., 1988, 18, s. 11-23.
- [23] JONES A.R., Scattering of electromagnetic radiation in particulate-laden fluids, Prog. Energy Combust. Sci., 1979, 5, s. 73-96.
- [24] KARCZ H., KORDYLEWSKI W., RYBAK W., Evaluation of kinetics parameters of coal ignition, Fuel, 1980, 59, s. 799-802.
- [25] KARCZ H., KORDYLEWSKI W., RYBAK W., ZEMBRZUSKI M., Hetero- and homogeneous ignition of coal particles, Archiwum Combustionis, 1983, 3, s. 248-258.
- [26] KERKER M., The scattering of light, Academic Press, New York 1969.
- [27] KHAN M.R., Significance of char active surface area for appraising the reactivity of low- and high-temperature chars, Fuel, 1987, 66, s. 1626-1634.
- [28] KORDYLEWSKI W., Teoria wybuchu cieplnego i jej zastosowania, Wyd. PWr., Wrocław 1985.
- [29] KORDYLEWSKI W., KRUCZEK H., RYBAK W., An analysis of critical ignition and extinction diameters of solid particles, Combustion Sci. Technology, 1981, 26, s. 157-160.
- [30] KOTHANDARAMAN G., SIMONS G.A., Evaluation of the pore structure in PSOC 140 Lignite during pyrolysis, Twentieth Symposium (Inter.) on Combustion, Comb. Inst., Pittsburgh, 1984, s. 1523-1529.
- [31] LAURENDEAU N.M., Heterogeneous kinetics of coal char gasification and combustion, Prog. Energy Combust. Sci., 1978, 4, s. 221-270.

- [32] LESTER T.W., SEEKER W.R., MERKLIN J.F., The influence of oxygen and total pressure on the surface oxidation rate of bituminous coal. Eighteenth Symposium (Inter.) on Combustion, Comb. Inst., Pittsburgh 1981, s. 1257-1265.
- [33] LEWIS P.F., SIMONS G.A., Char gasification: Part II. Oxidation results, Combustion Sci. Technology, 1978, 20, s. 117-124.
- [34] MALINOWSKI M.R., HOWERY D.G., Factor analysis in chemistry, Wiley, New York 1980.
- [35] MAZUMDAR B.K., Hydrogen in coal, Fuel, 1972, 51, s. 284-289.
- [36] MC COLLOR D.P., JONES M.L., BENSON S.A., YOUNG B.C., Promotion of char oxidation by inorganic constituents, Twenty Second (Inter.) on Combustion, Comb. Inst., Pittsburgh 1988, s. 59-67.
- [37] MC DONALD K.M., HYDE W.D., HECKER W.C., Low temperature char oxidation kinetics: effect of preparation method, Fuel, 1992, 71, s. 319-323.
- [38] MERZANOV A.G., Thermal explosion and ignition as a method for formal kinetics studies of exothermic reactions in the condensed phase, Combustion Flame, 1967, 11, s. 201-211.
- [39] MITCHELL R.E., MC LEAN W.J., On the temperature and reaction rate of burning pulverized fuels, Nineteenth Symposium (Inter.) on Combustion, Comb. Inst., Pittsburgh 1982, s. 1113-1121.
- [40] MIURA K., HASHIMOTO K., SILVESTON P.L., Factors affecting the reactivity of coal chars during gasification, and indices representing reactivity, Fuel, 1989, 68, s. 1461-1475.
- [41] MIURA K., NAKINO M., SILVESTON P.L., Correlation of gasification reactivities with char properties and pyrolysis conditions using low rank Canadian coals, Fuel, 1990, 69, s. 580-589.
- [42] MORGAN P.A., ROBERTSON S.D., UNSWORTH J.F., Combustion studies by therogravimetric analysis. 1. Coal oxidation, Fuel, 1986, 65, s. 1546-1551.
- [43] NANDI B.N., BROWN T.D., LEE G.K., Inert coal macerals in combustion, Fuel, 1977, 56, s. 125-130.
- [44] NOMURA S., CALLCOTT T.G., Calculation of the ignition sensitivity of dust clouds of varying size distribution, Powder Technology, 1986, 45, s. 145-154.
- [45] NSAKALA N., ESSENHIGH R.H., WALKER P.L.Jr., Characteristics of chars produced from lignites by pyrolysis at 808 °C following rapid heating, Fuel, 1978, 57, s. 605-611.
- [46] PALMER H.B., CULLIS C.F., The formation of carbon from gases, Chemistry and Physics of Carbon, (editor WALKER P.L.Jr.) 1, Marcel Decker, New York 1965, s. 265-325.

- [47] PENNER S.S., WANG C.P., BAHADORI M.Y., Laser diagnostic applied to combustion systems, Twenth Symposium (Inter.) on Combustion, Comb. Inst., Pittsburgh 1984, s. 1149-1176.
- [48] PEREIRA C.J., CARBERRY J.J., VARMA A., Uniqueness criteria for first order catalytic reactions with external transport limitations, Chem. Engng Sci., 1979, 34, s. 249-255.
- [49] RADOVIC L.R., STECZKO K., WALKER P.L.Jr., JENKINS R.G., Combined effects of inorganic constituents and pyrolysis conditions on the gasification reactivity of coal chars, Fuel Processing Tech., 1985, 10, s. 311-326.
- [50] RADOVIC L.R., WALKER P.L.Jr., JENKINS R.G., Importance of carbon active sites in the gasification of coal chars, Fuel, 1983, 62, s. 849-856.
- [51] RADOVIC L.R., WALKER P.L.Jr., JENKINS R.G., Effect of lignite pyrolysis conditions on calcium oxide dispersion and subsequent char reactivity, Fuel, 1983, 62, s. 209-212.
- [52] REUTHER J.J., DALEY R.D., WARCHOL J.J., Coal volatiles combustion - coal pyrolysis analogy, observation of "low" apparent global activation energies, Fuel, 1984, 63, s. 604-605.
- [53] ROBERTS P.T., MORLEY C., Practical use of coal combustion research, Fundamentals of Physical Chemistry of Pulverised Coal Combustion, (editor LAHAYE J., PRADO G.) NATO M. Nijhoff Publishers, 1986, s. 183-195.
- [54] RYBAK W., Intrinsic reactivity of petroleum coke under ignition conditions, Fuel, 1988, 67, s. 1696-1702.
- [55] RYBAK W., Reactivity of heat-treated coals, Fuel Processing Tech., 1988, 19, s. 107-122.
- [56] RYBAK W., Correlation of coal oxidation reactivities with rank and petrographic composition, Polish J. Applied Chemistry (będzie opublikowane w 3-4 numerze 1992 roku).
- [57] RYBAK W., Badania procesu szybkiej pirolizy węgla brunatnego, Politechnika Wrocławska, Inst. Techn. Ciepln. i Mechan. Płynów, Raport 2/88.
- [58] RYBAK W., Charakterystyki zapłonu i spalania węgla kamiennego, Praca doktorska, Raport serii PREPRINTY 60/81, Politechnika Wrocławska
- [59] RYBAK W., Correlation of coal and char oxidation reactivities with their properties and pyrolysis conditions (w przygotowaniu do publikacji).
- [60] RYBAK W., ZEMBRZUSKI M., The combustion reactivity of coal chars, Progress in Astronautics and Aeronautics: Dynamics of Reactive



- Systems, Part II: Heterogeneous Combustion and Application (edited Bowen J.R., Layer J.L., Borisov A.), vol. 113, AIAA, New York 1988, s. 320-333.
- [61] RYBAK W., ZEMBRZUSKI M., Kinetyka szybkiej pirolizy węgla brunatnego, Koks Smoła Gaz, 1988, 33, s. 215-220.
- [62] RYBAK W., KORDYLEWSKI W., Chemical and petrographic aspects of coal reactivity, Proceedings (Inter.) Conference on Structure and Properties of Coals, Wrocław 1991, s. 99-101.
- [63] RYBAK W., ZEMBRZUSKI M., Stanowisko do badania zapłonu pyłu węglowego, P.Wr., Inst. Techn. Ciepln. i Mechan. Płynów, Raport 36/84.
- [64] RYBAK W., LAHAYE J., Formation et destruction de suies dans une flamme sous pression, Convention No 88/237, Lot no 2, CRPCSS, Mulhouse, Fevrier 1990.
- [65] RYBAK W., LAHAYE J., Formation et destruction de suies dans une flamme sous pression, Convention No 88/237, Rapport final, CRPCSS, Mulhouse, Mai 1991.
- [66] RYBAK W., ZEMBRZUSKI M., SMITH I.W., Kinetics of combustion of petroleum coke and sub-bituminous coal char: results of ignition and steady-state techniques, Twenty first Symposium (Inter.) on Combustion, Comb. Inst., Pittsburgh 1986, s. 231-237.
- [67] RYBAK W., KORDYLEWSKI W., KARCZ H., The kinetics of combustion of coal volatiles, Fuel, 1987, 66, s. 139-141.
- [68] RYBAK W., KARCZ H., ZEMBRZUSKI M., Evaluation of intrinsic kinetic parameters of coal combustion, Fuel, 1984, 63, s. 488-493.
- [69] RYBAK W., EHRBURGER-DOLLE F., LAHAYE J., Carbon black oxidation in an ethylene/air premixed flamme, Twentieth Biennial Conference on Carbon, American Carbon Society, University of California, Santa Barbara 1991, s. 446-447.
- [70] RYBAK W. i inni, Badanie charakterystyk spalania odpadów kopalnia-nych, Cement i Gips, 1988, 41, s. 11-14.
- [71] SATTERFIELD L.N., Mass transfer in heterogeneous catalysis, M.I.T. Press, Cambridge 1970.
- [72] SERIO M.A., SOLOMON P.R., BASSILAKIS R., SUUBERG E.M., The effects of minerals and pyrolysis conditions on char gasification rates, ACS Div. of Fuel Chem. Preprints, 1989, 34, s. 9-21.
- [73] SEMENOV N., Zur Theorie des Verbrennungsprozesses, Z. Physik, 1928, s. 571-582.
- [74] SINGER S., Pulverised coal combustion. Recent Developments, Noyes Publications, Park Ridge 1984.
- [75] SMITH I.W., The intrinsic reactivity of carbons to oxygen, Fuel, 1978, 57, s. 409-414.

- [76] SMITH I.W., The combustion rates of coal chars: a review, Ninetenth Symposium (Inter.) on Combustion, Comb. Inst., Pittsburgh 1982, s. 1045-1065.
- [77] SMITH I.W., TYLER R.J., Internal burning of pulverized semi-anthracite: The relation between particle structure and reactivity, Fuel, 1972, 51, s. 312-321.
- [78] SMOOT L.D., Modeling of coal-combustion processes, Prog. Energy Combustion Sci., 1984, 10, s. 229-272.
- [79] SUUBERG E.M., WOJTOWICZ M., CALO J.M., Some aspects of the thermal annealing process in a phenolformaldehyde resin char, Carbon, 1989, 27, s. 355-365.
- [80] THOMAS J.M., Introduction to the principles of heterogeneous catalysis, Academic Press, London 1967.
- [81] TOMCZEK J., WÓJCIK J., A method of direct measurement of solid fuel particle ignition temperature, Twenty third Symposium (Inter.) on Combustion, Comb. Inst., Pittsburg 1990, s. 1163-1167.
- [82] TSAI Ch., SCARONI A.W., Pyrolysis and combustion of bituminous coal fractions in an entrained-flow reactor, Energy Fuels, 1987, 1, s. 263-269.
- [83] TSAI Ch., SCARONI A.W., Reactivity of bituminous coal chars during the initial stage of pulverized coal combustion, Fuel, 1987, 66, s. 1400-1406.
- [84] TYLER R.J., Intrinsic reactivity of petroleum coke to oxygen, Fuel, 1986, 65, s. 235-240.
- [85] Van KREVELEN D.W., SCHUYER J., Węgiel, PWN, Warszawa 1959.
- [86] WELLS W.F., SMOOT L.D., Relation between reactivity and structure for coal and chars, Fuel, 1991, 70, s. 454-458.
- [87] WHITE A., DAVIS M.R., JONES S.D., Properties of coal macerals, Fuel, 1989, 68, s. 511-525.
- [88] XIE K., ZHANG Y., LI CH., LING D., Pyrolysis characteristics of macerals separated from a single coal and their artificial mixture, Fuel, 1991, 70, s. 474-479.
- [89] YOUNG B.C., The intrinsic reactivity of chars to oxygen, Proceedings (Inter.) Conference of Coal Science, Verlag Gluckauf, Essen 1981, s. 260-265.
- [90] YOUNG B.C., SMITH I.W., The kinetics of combustion of petroleum coke particles at 1000 to 1800 K: the reaction order, Eighteenth Symposium (Inter.) on Combustion, Comb. Inst., Pittsburgh 1981, s. 1249-1255.

Praca wpłynęła 20.07.1992 r.

Po poprawieniu 21.01.1993 r.

## COMBUSTION RATES OF COALS AND CARBON MATERIALS

The combustion rate and ignition temperature of coals and carbon materials were measured to investigate the effect of rank, petrographic structure, and heat conditions on coal reactivity and ignition temperature. Statistical correlation analysis was used to determine the relationship between: chemical composition of fuel and mineral matter, petrographic structure and pore structure data; and between the above parameters of the fuels, their ignition temperatures and rates of chemical reactions.

Verified by Halina Marciniak

## Spis rzeczy

Ważniejsze oznaczenia .....	3
1. Wstęp .....	4
2. Teoria zapłonu cząstki paliwa stałego i jej zastosowanie do wyznaczania szybkości spalania .....	8
2.1. Elementarna teoria zapłonu cząstki paliwa stałego .....	10
2.2. Warunki krytyczne zapłonu porowatej cząstki paliwa .....	12
2.3. Wyznaczanie wartości stałych kinetycznych i szybkości spalania .....	15
2.3.1. Rola procesów dyfuzji .....	15
2.3.2. Wyznaczenie stałych kinetycznych .....	18
2.3.3. Wyznaczenie właściwych stałych kinetycznych .....	19
2.4. Weryfikacja wartości stałych kinetycznych i szybkości spalania obliczonych na podstawie zapłonu .....	20
2.4.1. Materiał badawczy .....	21
2.4.2. Opis stanowiska i procedury wyznaczania temperatury krytycznej zapłonu .....	21
2.4.3. Wyniki badań i ich dyskusja .....	22
2.5. Omówienie przyjętych założeń .....	30
2.5.1. Wpływ czasu przebywania ziarn pyłu w pionowym piecu na wartość temperatury zapłonu ...	33
2.5.2. Wpływ substancji lotnych na warunki zapłonu cząsteczek paliwa stałego .....	36
3. Wpływ uwęglenia i budowy petrograficznej na warunki zapłonu i szybkość spalania węgla .....	40
3.1. Opis badań .....	41
3.2. Wyniki badań i ich dyskusja .....	43
3.2.1. Temperatura zapłonu .....	43
3.2.2. Szybkość utleniania węgla wyjściowych i mikrolitotypów .....	45
3.3. Korelacja temperatury zapłonu i właściwej szybkości spalania z= składem organicznym, budową petrograficzną i porowatością .....	47
4. Wpływ nagrzewania na własności i szybkość spalania węgla .....	53
4.1. Opis badań .....	54
4.2. Wyniki badań i ich dyskusja .....	58
4.2.1. Wpływ odgazowania na substancję organiczną .....	58
4.2.2. Stopień odgazowania węgla .....	60

4.2.3. Wpływ nagrzewania węgla na budowę fizyczną kokсів	62
4.2.4. Temperatura zapłonu .....	67
4.2.5. Właściwa szybkość spalania węgla wyjściowych i kokсів .....	69
4.3. Korelacja temperatury zapłonu i właściwej szybkości spalania z warunkami pirolizy oraz własnościami węgla wyjściowych i materiałów pirolitycznych .....	72
5. Podsumowanie i wnioski .....	81
Literatura .....	85

### Contents

List of symbols .....	3
1. Introduction .....	4
2. Theory of solid fuel particle ignition and its application to evaluation of combustion rate .....	8
2.1. Elementary theory of solid fuel ignition .....	10
2.2. Critical conditions of ignition of porous particle .....	12
2.3. Evaluation of kinetic parameters and combustion rate .....	15
2.3.1. Role of diffusion processes .....	15
2.3.2. Derivation of kinetic parameters .....	18
2.3.3. Derivation of intrinsic kinetic parameters .....	19
2.4. Verification of kinetic parameters and rate of combustion	20
2.4.1. Samples .....	21
2.4.2. Measurement of the ignition temperature .....	21
2.4.3. Results and discussion .....	22
2.5. Examination of assumptions .....	30
2.5.1. Influence of fuel particle residence time in the vertical furnace on ignition temperature .....	33
2.5.2. Influence of volatile matter on solid fuel particle ignition .....	36
3. Influence of rank and petrographic composition on ignition and combustion rate .....	40
3.1. Description of experiment .....	41
3.2. Results and discussion .....	43
3.2.1. Ignition temperature .....	43
3.2.2. Coal and microlithotype reactivity .....	45
3.3. Correlation of ignition temperature and intrinsic reactivity results with the petrographic, porosity and compositional data .....	47
4. Effect of heat on coal properties and combustion rate .....	53

	95
4.1. Description of experiments .....	54
4.2. Results and discussion .....	58
4.2.1. Influence of devolatilization on organic structure .....	58
4.2.2. Weight loss during pyrolysis .....	60
4.2.3. Effect of coal heating on char physical structure .....	62
4.2.4. Ignition temperature .....	67
4.2.5. Coal and char intrinsic reactivities .....	69
4.3. Correlation of ignition temperature and intrinsic reactivity results with pyrolysis conditions and with coal and char properties .....	72
5. Summary and conclusions .....	81
References .....	85



PRACE NAUKOWE INSTYTUTU TECHNIKI CIEPLNEJ  
I MECHANIKI PŁYNÓW  
(wydane w latach 1989–1992)

- Nr 34, Monografie nr 12, E. Brzuchowski, *Układ współrzędnych równoległych*, Wrocław 1989
- Nr 35, Monografie nr 13, M. Mieczyski, *Druga zasada termodynamiki i jej symetria*, Wrocław 1989
- Nr 36, Monografie nr 14, R. Miller, *Zjawiska katalityczne w procesie utleniania węglowodorów w strefie popłomieniowej*, Wrocław 1989
- Nr 37, Monografie nr 15, K. Szymocha, *Aglomeracja sferyczna węgla*, Wrocław 1989
- Nr 38, Monografie nr 16, E. Bodio, *Możliwości uogólniania charakterystyk skraplarek kriogenicznych Linde-Hampsona działających w systemach otwartych*, Wrocław 1990
- Nr 39, Monografie nr 17, M. Lech, *Metoda radioizotopowa w metrologii przepływu dwufazowego*, Wrocław 1990
- Nr 40, Monografie nr 18, A. Bucewicz, *Termodynamiczna teoria procesów transportowych w porowatych materiałach budowlanych*, Wrocław 1990
- Nr 41, Monografie nr 19, A. Wanik, *Model matematyczny procesów ciepło-przepływowych w piaszczowo-rurowych wymiennikach ciepła*, Wrocław 1991
- Nr 42, Monografie nr 20, Z. Królicki, *Dławienie dwufazowych czynników chłodniczych*, Wrocław 1991
- Nr 43, Monografie nr 21, K. J. Jesionek, *Analiza nieściśliwego przepływu dyfuzyjowego i powstających strat*, Wrocław 1992







BIBLIOTEKA GŁÓWNA

308717L/1

Cena zł 15 000,—

**Subscription should be sent (at any time of the year) to:  
"Ars Polona"**

**Krakowskie Przedmieście 7, 00-068 Warszawa**

**Bank account number: PBK XIII Oddz. W-wa 370044-1195-139-11**

**Zamówienia na prenumeratę można składać:**

**OR PAN, PKiN, 00-901 Warszawa**

**Nr konta bankowego: PBK IX Oddz. W-wa, 370031-4792**

**Wydawnictwa Politechniki Wrocławskiej  
są do nabycia w następujących księgarniach:  
„Politechnika”**

**Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław  
(budynek A-1 PWr.)**

**oraz Wydawnictwa Politechniki Wrocławskiej  
plac Grunwaldzki 13, 50-377 Wrocław  
(budynek D-1 PWr.)**

**ISSN 0324-9387**