



---

---

## Wpływ parametrów realizacji procesu pirolizy na reaktywność koksów spalanych w atmosferze O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>

AUTOR: Krzysztof Czajka<sup>a,\*</sup>

REKOMENDOWANE PRZEZ: Wiesław Rybak<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Zakład Inżynierii i Technologii Energetycznych, Instytut Techniki Ciepłej i Mechaniki Płynów, Politechnika Wrocławska

\* Adres do korespondencji: krzysztof.czajka@pwr.edu.pl, tel. 71 320 21 56

---

### STRESZCZENIE

W niniejszej pracy zaprezentowano badania poświęcone pirolizie paliw węglowych. Wykonane analizy miały na celu wyjaśnić wpływ warunków przeprowadzenia pirolizy (szybkości nagrzewania, temperatury przeprowadzenia procesu, czasu przebywania ziaren paliwa w wysokiej temperaturze), na właściwości fizykochemiczne koksów spalanych w atmosferze O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>. Badania przeprowadzono dla koksów uzyskanych z węgla brunatnego Turów, węgla kamiennego Janina oraz węgla antracytowego. Koksy wytworzono w warunkach wolnej (0,5 K/s) i szybkiej (10<sup>4</sup> K/s) pirolizy, na stanowisku termowagi i pieca opadowego. Analizowanymi właściwościami fizykochemicznymi koksów były między innymi temperatura maksymalnej reaktywności koksu, maksymalna reaktywność koksu oraz wielkość, struktura i dostępności układu porowatego.

**SŁOWA KLUCZOWE:** *piroliza, oxy-fuel, paliwa węglowe, mechanizm spalania, koks*

---

### 1. WPROWADZENIE

Paliwami węglowymi znajdującymi zastosowanie w energetyce zawodowej są głównie węgle kamienne, brunatne i antracytowe. W skali świata, paliwa te stanowią podstawowe źródło energii elektrycznej oraz, drugie po gazie ziemny, źródło energii cieplnej wytwarzanej w elektrociepłowniach i ciepłowniach. Zgodnie z badaniami zwartymi w raporcie [1], w roku 2010, około 40,5% energii elektrycznej oraz 38,7% ciepła pochodziło z konwersji energii chemicznej zawartej w paliwach węglowych. W warunkach polskich, udział paliw węglowych w rynku energii jest zdecydowanie wyższy niż średnia światowa. W roku 2012, niemal 90% energii elektrycznej [2] i około 80% energii cieplnej [3] uzyskano w wyniku użytkowania tychże paliw.

W celu konwersji energii chemicznej, zawartej w paliwach węglowych, do postaci ciepła i energii elektrycznej, paliwa te poddaje się między innymi procesom: kokso-

wania, spalania oraz zgazowania. Jednym z najważniejszych etapów wchodzącym w skład każdego z wyżej wymienionych procesów jest termiczny rozkład substancji organicznej paliwa, zwany pirolizą lub odgazowaniem. W zależności od jednostki przemysłowej realizującej proces konwersji paliwa, piroliza może trwać od kilku godzin (koksowanie z szybkością nagrzewania  $10^{-1}$ – $10^1$  K/s) do kilkuset milisekund (spalanie i zgazowanie z szybkościami nagrzewania  $10^2$ – $10^6$  K/s).

Mechanizm pirolizy paliw węglowych został szeroko opisany w literaturze [4-8]. Pomimo przeprowadzenia wielu prac, nie ustalono jednego powszechnie akceptowanego mechanizmu pirolizy [9], co jest prawdopodobnie efektem dużej złożoności procesu, na który składają się liczne procesy chemiczne i fizyczne. Studia literaturowe wskazują, że pomimo pewnych niejasności, można wyróżnić trzy charakterystyczne etapy pirolizy:

- W pierwszym etapie paliwo podlega łagodnym przemianom, między innymi pękaniu wiązań wodorowych czy odparowywaniu frakcji lekkich. Etap ten zazwyczaj kończy się wraz z przekroczeniem temperatury 250 °C i nie ma większego wpływu na całość procesu pirolizy.
- Drugi etap nazywany jest odgazowaniem pierwotnym i zachodzi w temperaturach 250–750 °C. Słabsze wiązania alifatyczne łączące związki aromatyczne ulegają rozpadowi, co w efekcie skutkuje powstawaniem mniejszych cząstek. Cząstki zawierające do kilku pierścieni aromatycznych mogą zostać przekształcone w smołę i wydzielone ze struktury. Największe, niepodlegające odparowaniu cząstki, mogą zostać związane na powierzchni ziaren pozostałości koksowej.
- Ostatnim procesem jest odgazowanie wtórne, zaczynające się w momencie, gdy smoła i gazy lekkie (takie jak benzen czy acetylen) podlegają reakcjom wtórnym. W literaturze można spotkać dwuznaczne i sprzeczne ze sobą definicje odgazowania wtórnego [9–12]. W uproszczeniu można przyjąć, że za odgazowanie wtórne uznaje się wszystkie reakcje z udziałem części lotnych, jakie zachodzą poza ziarnami pozostałości koksowej. W szczególności, dotyczy ono formowania się smoły oraz węglowodorów lekkich reagujących w wysokich temperaturach.

W warunkach atmosfery inertyjnej (np. w azocie), poddanie pirolizie paliw węglowych może prowadzić do utraty do 75% masy paliwa. W przypadku przeprowadzenia procesu pirolizy w atmosferze dwutlenku węgla, przy wystarczająco długim czasie przebywania ziaren paliwa w wysokiej temperaturze, dochodzi do całkowitego odgazowania substancji organicznej paliwa [13]. Proces pirolizy w obecności dwutlenku węgla budzi obecnie duże zainteresowanie ze względu na możliwość spalania paliw węglowych w atmosferze  $O_2/CO_2$ , zwanej atmosferą tlenową bądź atmosferą oxy-fuel. Realizacja procesu spalania w atmosferze tlenowej prowadzi do obniżenia strumienia spalin o około 80% i ponad 5-cio krotnego zateżenia udziału  $CO_2$  w spalinach, co obniża koszty ich sekwestracji i umożliwia spalanie paliw węglowych z „zerową” emisją  $CO_2$  do atmosfery.

Tematyka spalania w atmosferze  $O_2/CO_2$  jest intensywnie rozwijana, a wyniki badań są szeroko komentowane w literaturze [14–18]. Zagadnieniami, którym poświęca się szczególną uwagę są między innymi mechanizm spalania, emisja związków szkodliwych czy zagrożenia związane z zużłowaniem i popieleniem powierzchni ogrzewalnych. Prowadzone prace mają na celu optymalizację procesu spalania poprzez zapewnienie maksymalnej sprawności kotła przy jednoczesnej, niskiej emisji związków szkodliwych.

Jedną z metod poprawy sprawności instalacji spalania oxy-fuel może być ograniczenie straty niedopału. Strata ta jest wynikiem niecałkowitego spalania paliwa i prowadzi do wzrostu zawartości niespalonych stałych części palnych w żużlu i w lotnym popiele. Kwestia niecałkowitego spalania pyłu węglowego wydaje się szczególnie istotna dla jednostek oxy-spalania pyłowego, w przypadku których niedopał w paliwie może być następstwem między innymi spadku reaktywności koksu w wyniku jego wypalania [19] oraz niespalaniem elementarnego węgla zawartego w ziarnach pozostałości koksowej w wyniku zbyt szybkiego nagrzewania (ok.  $10^4$  K/s) [20].

Niniejsza praca ma na celu odpowiedzieć na pytanie, jak warunki przeprowadzenia pirolizy wpływają na reaktywność uzyskanych koksów, a w efekcie na poziom ich niedopału. Przedstawione poniżej badania obejmują analizę wpływu szybkości nagrzewania, temperatury prowadzenia procesu oraz czasu przebywania ziaren paliwa w wysokiej temperaturze na właściwości fizykochemiczne koksów uzyskanych z paliw węglowych, spalanych w atmosferze  $O_2/CO_2$ .

## 2. PROCEDURA I MATERIAŁ BADAWCZY

Analizom poddano trzy paliwa węglowe: węgiel brunatny Turów, węgiel kamienny Janina oraz węgiel antracytowy. Paliwa wysuszone, rozdrobniono oraz rozfrakcjonowano, w celu uzyskania frakcji analitycznej poniżej  $200\mu m$ . Oznaczeń właściwości fizykochemicznych dokonano zgodnie z procedurą opisaną w pracy [21]. Wyniki uzyskanych analiz przedstawiono w tabelach 1 i 2.

Tabela 1. Analiza techniczna i kaloryczność analizowanych paliw (stan analityczny)

| Lp. | Paliwo                 | W<br>% | A<br>% | V<br>% | FC<br>% | FR*  | $Q_i$<br>MJ/kg |
|-----|------------------------|--------|--------|--------|---------|------|----------------|
| 1   | węgiel brunatny Turów  | 10,6   | 39,5   | 30,1   | 19,8    | 0,66 | 11,6           |
| 2   | węgiel kamienny Janina | 3,1    | 8,6    | 32,7   | 55,6    | 1,70 | 24,7           |
| 3   | węgiel antracytowy     | 1,7    | 3,1    | 4,9    | 90,3    | 18,4 | 33,2           |

\* FR=FC/V

Tabela 2. Analiza elementarna analizowanych paliw (stan analityczny)

| Lp. | Paliwo                 | C<br>% | H<br>% | N<br>% | S<br>% | O<br>% |
|-----|------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 1   | węgiel brunatny Turów  | 32,1   | 3,8    | 0,5    | 0,8    | 12,7   |
| 2   | węgiel kamienny Janina | 75,7   | 4,3    | 1,2    | 1,2    | 5,9    |
| 3   | węgiel antracytowy     | 89,0   | 3,5    | 1,2    | 0,5    | 1,0    |

Na potrzeby badań wybrano paliwa węglowe o zróżnicowanej charakterystyce. Analizowane węgle zawierały od 19,8% (węgiel brunatny) do 90,3% (węgiel antracytowy) stałej części palnej, od 32,1% (węgiel brunatny) do 89,0% (węgiel antracytowy) pierwiastka węgla, a ich wartości opałowe wynosiły 11,6 MJ/kg, 24,7 MJ/kg, 33,2 MJ/kg, dla odpowiednio węgla brunatnego, węgla kamiennego i węgla antracytowego. Wskaźnik paliwowy FR, informujący o relacji pomiędzy udziałem stałej substancji palnej FC a udziałem części lotnych VM, wyniósł od 0,66 (węgiel brunatny) do 18,4 (węgiel antracytowy).

Z wytypowanych paliw węglowych, wytworzono koks w warunkach wolnej ( $0,5 \text{ K/s}$ ) i szybkiej pirolizy ( $10^4 \text{ K/s}$ ), w warunkach atmosfery inertyjnej ( $100\% \text{ N}_2$ ) [21]. Wolną pirolizę przeprowadzono za pomocą termowagi, nagrzewając paliwo do  $950 \text{ }^\circ\text{C}$ , z szybkością nagrzewania równą  $0,5 \text{ K/s}$  i wytrzymując je w tej temperaturze przez kolejne 30 minut. Szybka pirolizę przeprowadzono na stanowisku pieca opadowego, w temperaturach  $750 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  bądź  $950 \text{ }^\circ\text{C}$ , dla czasów przebywania ziaren pozostałości koksowej w wysokiej temperaturze wynoszących 0,13 sekundy, 0,26 sekundy i 0,40 sekundy.

Koks wytworzony w warunkach wolnej i szybkiej pirolizy spalano w tyglu termowagi w atmosferze  $8\% \text{ O}_2/92\% \text{ CO}_2$ . Procedura pomiarowa TGA zakładała nagrzewanie paliwa do  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  i wytrzymanie ich w takiej temperaturze przez 15 minut, w celu usunięcia wilgoci. Następnie, paliwo nagrzewano do temperatury  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ , z szybkością nagrzewania  $30 \text{ }^\circ\text{C/min}$  oraz przetrzymywano je w tej temperaturze przez kolejne 20 minut, w celu przeanalizowania przebiegu procesu spalania.

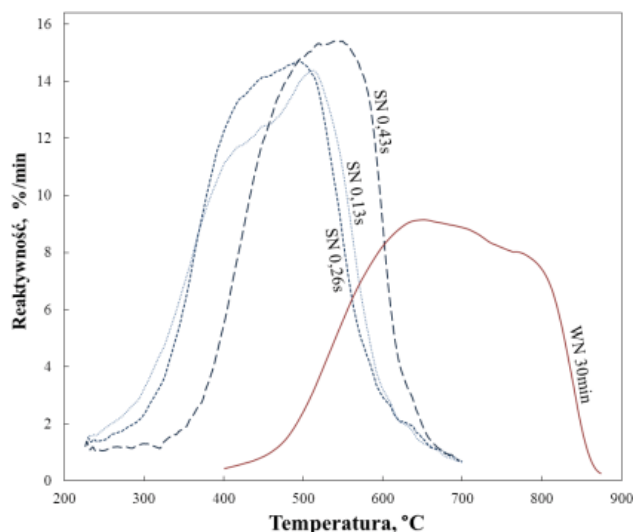
Parametrami służącymi porównaniu właściwości ziaren pozostałości koksowej otrzymanych w czasie wolnego i szybkiego nagrzewania były temperatura początku spalania, temperatura maksymalnej reaktywności koks, maksymalna reaktywność koks oraz wielkość, struktura i dostępność układu porowatego.

### 3. WYNIKI I DYSKUSJA

W celu wyjaśnienia wpływu szybkości pirolizy i czasu przebywania ziaren pozostałości koksowej w wysokiej temperaturze na ich reaktywność, na rysunku 1 przedstawiono profile reaktywności koksów otrzymanych z węgla Turów. Krzywe przedstawione na rysunku 1 dowodzą, iż szybkość nagrzewania w czasie tworzenia ziaren pozostałości koksowej ma znaczący wpływ na ich reaktywność. Maksymalna reaktywność ziaren pozostałości koksowej wytworzonych w czasie wolnego nagrzewania wyniosła  $9,71 \text{ } \%/ \text{min}$ , podczas gdy w przypadku szybkiego nagrzewania była w zakresie  $13,9\text{--}15,5 \text{ } \%/ \text{min}$ . Wolna szybkość nagrzewania prowadziła także do wzrostu, o około  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ , temperatury początku spalania koks oraz wzrostu, o około  $100\text{--}135 \text{ }^\circ\text{C}$ , temperatury maksymalnej reaktywności.

Na podstawie pomiarów można stwierdzić, iż przy wysokich szybkościach nagrzewania ( $10^4 \text{ K/s}$ ), czas przebywania ziaren paliwa w wysokiej temperaturze, wpływał na profil reaktywności otrzymanych ziaren pozostałości koksowej. Im dłużej paliwo przebywało w wysokiej temperaturze, tym wyższa była temperatura początku

spalania wytworzonego koksu (od 250 °C do 350 °C). Na podstawie uzyskanych wyników, nie można jednoznacznie określić, jaka była zależność pomiędzy czasem przebywania ziaren pozostałości koksovej w wysokiej temperaturze na ich maksymalną reaktywnością. Wyniki uzyskane dla trzech analizowanych przypadków mieściły się w zakresie 13,9–15,0 %/min.



Rys. 1. Porównanie wpływu szybkości pirolizy i czasu przebywania w temperaturze 950 °C na reaktywność kokсів otrzymanych z węgla Turów

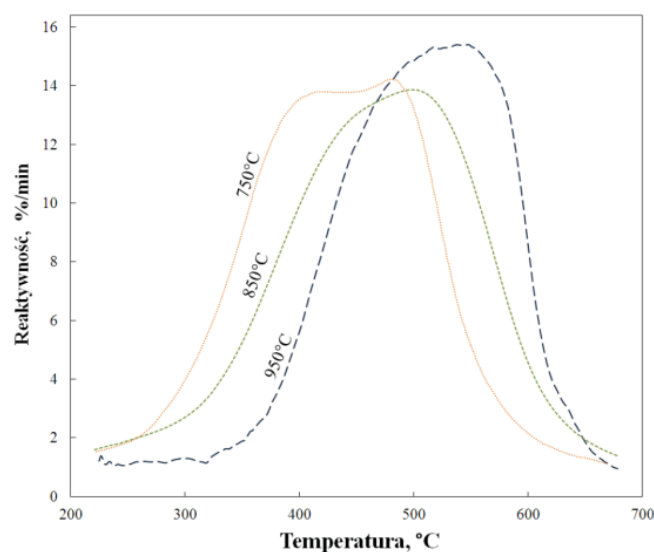
\*SN 0,13s – oznaczenie ziaren pozostałości koksovej uzyskanych w czasie szybkiego nagrzewania (SN), dla czasu przebywania paliwa w wysokiej temperaturze wynoszącego 0,13s,

\*\*WN – oznaczenie ziaren pozostałości koksovej uzyskanych w czasie wolnego nagrzewania

W literaturze nie odnaleziono publikacji opisujących jak warunki tworzenia kokсів wpływają na reaktywność ich spalania w atmosferze  $O_2/CO_2$ , z tego względu uzyskane wyniki porównano z obserwacjami poczynionymi dla kokсів spalanych w atmosferze powietrza [8, 22–25]. Wyniki uzyskane dla warunków wolnej pirolizy stoją w zgodzie z tymi prezentowanymi w literaturze. W pracy [24] dowiedziono, że piroliza przeprowadzona dla węgla bitumicznego, z szybkością nagrzewania 20 K/min, prowadziła do uzyskania koksu o maksymalnej reaktywności równej około 8,5 %/min, osiągniętej w temperaturze około 630 °C. Wyniki uzyskane dla kokсів wytworzonych w warunkach szybkiej pirolizy są zbieżne z tymi prezentowanymi w pracy [8, 25], ale mogą wydawać się sprzeczne z obserwacjami zawartymi w [24]. W pracy [24] stwierdzono, iż temperatura maksymalnej reaktywności oraz maksymalna reaktywność paliwa jest podobna zarówno dla kokсів uzyskanych w warunkach wolnej, jak i szybkiej pirolizy. Rozbieżności pomiędzy obserwacjami zawartymi w tejże pracy a wynikami niniejszych badań, mogą być tłumaczone warunkami tworzenia kokсів w warunkach szybkiej pirolizy, w tym zdecydowanie dłuższym czasem

przebywania paliwa w wysokiej temperaturze (5 sekund, wobec 0,13–0,43 sekund zastosowanych na potrzeby niniejszej pracy). Na podstawie obserwacji przedstawionych wcześniej, uważa się, iż wydłużenie czasu przebywania paliwa w wysokiej temperaturze z 0,13–0,43 sekundy do 5 sekund prowadziło do uzyskania koksu ulegającego spalaniu w wyższych temperaturach.

W celu sprawdzenia wpływu temperatury pirolizy paliwa na reaktywność ziaren pozostałości koksowej uzyskanych w jej wyniku, na rysunku 2 porównano profile reaktywności uzyskane dla warunków szybkiego nagrzewania węgla Turów.

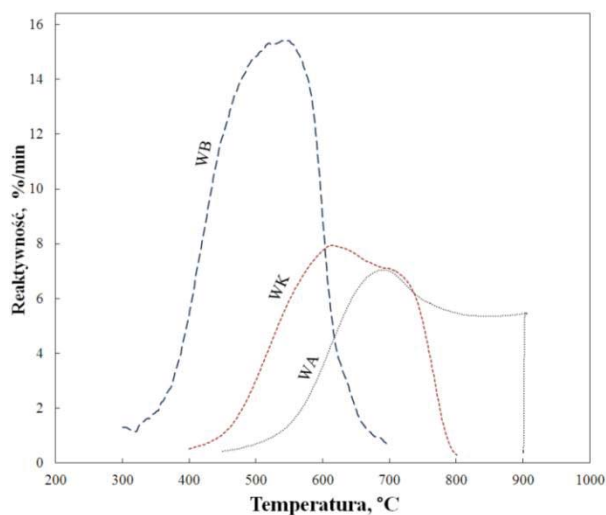


Rys. 2. Porównanie wpływu temperatury pirolizy na reaktywność koksów uzyskanych z węgla Turów

Nie zaobserwowano, jednoznacznej zależności pomiędzy temperaturą przeprowadzenia procesu pirolizy a reaktywnością uzyskanego koksu. Różnice pomiędzy maksymalnymi reaktywnościami zarejestrowanymi dla trzech analizowanych temperatur, z zakresu 750–950 °C, wyniosły 1,2 %/min. Dowiedziono natomiast, że niższa temperatura przeprowadzenia procesu pirolizy, obniżyła temperaturę początku spalania, o około 100 °C, oraz temperaturę maksymalnej reaktywności, o około 70 °C, ale nie wpłynęła na temperaturę końca procesu (700 °C). Uzyskane wyniki nie potwierdziły obserwacji poczynionych dla atmosfery powietrza [8, 26], świadczących, że wzrost temperatury procesu pirolizy prowadzi do obniżenia reaktywności koksu. Uważa się, że brak jednoznacznej zależności pomiędzy reaktywnością koksu a temperaturą procesu pirolizy, może wynikać, między innymi ze zbyt wąskiego zakresu analizowanych temperatur (750–950 °C, wobec 700–1500 °C [8] i 1200–1600 °C [26] analizowanych w literaturze).

W celu porównania wpływu typu paliwa na właściwości uzyskanych ziaren koksowych, na rysunku 3 przedstawiono wyniki analizy termogravimetrycznej przepro-

wadzonej dla koksów otrzymanych z węgla brunatnego Turów, węgla kamiennego Janina i węgla antracytowego. Badania przeprowadzono dla paliw węglowych charakteryzujących się odmiennymi stopniami uwęglenia, zawierających od 32,1% do 89,0% pierwiastka węgla w stanie suchym.



Rys. 3. Porównanie reaktywności ziaren pozostałości koksowej uzyskanych w warunkach szybkiej pirolizy ( $10^4$  K/s) z węgla brunatnego Turów, węgla kamiennego Janina oraz węgla antracytowego

Badania dowiodły, że w przypadku węgla kamiennego i węgla antracytowego, szybka piroliza prowadziła do otrzymania koksów o zbliżonej maksymalnej reaktywności, wynoszącej odpowiednio 7,5 %/min oraz 6,6 %/min. Pomimo pewnych podobieństw pomiędzy profilami reaktywności koksów z węgla kamiennego i węgla antracytowego, zaobserwowano jednakże, że temperatura początku spalania koksów otrzymanego z węgla antracytowego była o około 60 °C wyższa niż w przypadku koksów z węgla kamiennego. Dodatkowo, w przypadku koksów z węgla kamiennego, proces spalania zakończył się w temperaturze o 100 °C, niższej niż w przypadku koksów z węgla antracytowego. Właściwości koksów otrzymanego z węgla brunatnego znacząco odbiegały od tych jakimi charakteryzowały się koks z węgla kamiennego i antracytowego, między innymi koks ten charakteryzował się bardzo wysoką reaktywnością maksymalną, sięgającą 15,0 %/min i ulegał spalaniu w temperaturach 300–700 °C. Obserwowany wpływ stopnia uwęglenia paliwa na reaktywność koksów jest zgodny z wynikami eksperymentu zaprezentowanego w pracy [8].

Przeprowadzone badania dowiodły, że reaktywność ziaren pozostałości koksowej w znacznej mierze zależała od warunków ich tworzenia (szybkości nagrzewania, temperatury procesu pirolizy oraz czasu przebywania ziaren paliwa w wysokiej temperaturze) oraz właściwości paliw z jakich zostały otrzymane. Zaobserwowano, że ziarna pozostałości koksowej uzyskane w warunkach wolnej pirolizy ulegały spalaniu w wyższych temperaturach i charakteryzowały się niższą reaktywnością niż ziarna

pozostałości koksowej otrzymane w warunkach szybkiej pirolizy. Dodatkowo koksy otrzymane z paliw słabiej uwęglonych pozostawały bardziej reaktywne i ulegały spalaniu w niższych temperaturach niż koksy otrzymane z paliw o wyższym stopniu uwęglenia.

W celu zrozumienia istoty przemian zachodzących w czasie powstawania ziaren pozostałości koksowej wykonano badania wielkości, struktury i dostępności układu porowatego węgla Turów oraz ziaren jego pozostałości koksowej. Badania miały posłużyć wyjaśnieniu odmiennych właściwości ziaren pozostałości koksowej uzyskanych w warunkach wolnego i szybkiego nagrzewania.

Wyniki badań zawierają wyznaczoną gęstość rzeczywistą (będącą stosunkiem masy do objętości paliwa z pominięciem objętości porów), objętość porów (z podziałem na mikro-, mezo- i makropory), porowatość (będącą objętością porów w jednostce objętości paliwa) oraz powierzchnię porów (wyznaczoną na podstawie izotermy adsorpcji CO<sub>2</sub>). Metodologię pomiarów przedstawiono w pracy [27]. Uzyskane wyniki zaprezentowano w tabeli 3.

Tabela 3. Wyniki badań wielkości, struktury i dostępności układu porowatego węgla brunatnego Turów oraz ziaren pozostałości koksowej z niego otrzymanych

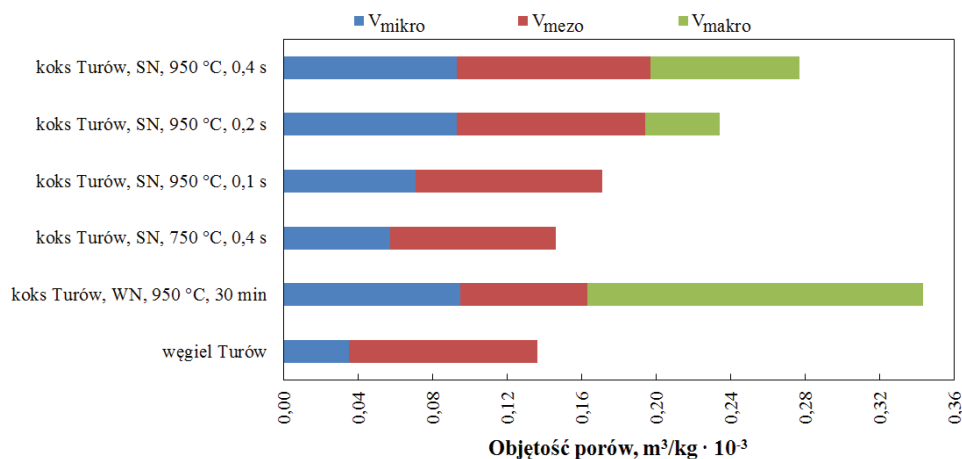
| Lp. | Paliwo             | Gęstość<br>rzeczywista<br>kg/m <sup>3</sup> · 10 <sup>3</sup> | Porowa-<br>tość<br>% | Powierzchnia<br>właściwa w CO <sub>2</sub><br>m <sup>2</sup> /g | Objętość porów,<br>m <sup>3</sup> /kg · 10 <sup>-3</sup> |                   |                    |
|-----|--------------------|---|----------------------|---|--|-------------------|--------------------|
|     |                    |   |                      |   | V <sub>mikro</sub>                                       | V <sub>mezo</sub> | V <sub>makro</sub> |
| 1.  | węgiel Turów       | 1,57  | 9,8                  | 117,4   | 0,035  | 0,101             | -                  |
| 2.  | WN, 950 °C, 30 min | 1,96  | 41,9                 | 262,1   | 0,095  | 0,068             | 0,180              |
| 3.  | SN, 750 °C, 0,4 s  | 1,77  | 19,5                 | 166,8   | 0,057  | 0,089             | -                  |
| 4.  | SN, 950 °C, 0,1 s  | 1,81  | 22,6                 | 209,2   | 0,071  | 0,100             | -                  |
| 5.  | SN, 950 °C, 0,2 s  | 1,93  | 31,8                 | 262,6   | 0,093  | 0,101             | 0,040              |
| 6.  | SN, 950 °C, 0,4 s  | 1,95  | 36,3                 | 266,2   | 0,093  | 0,104             | 0,080              |

Porowatość i gęstość rzeczywista węgla brunatnego Turów była znacznie mniejsza niż któregokolwiek z otrzymanych koksów. Wzrost porowatości w wyniku wolnej pirolizy był ponad 4-krotny, a w wyniku szybkiej od prawie 2-krotnego do ponad 3,5-krotnego. Wzrost gęstości rzeczywistej w wyniku pirolizy wyniósł maksymalnie około 25% (dla przypadku wolnego nagrzewania oraz dla przypadku szybkiego nagrzewania w 950 °C i przy czasie przebywania ziarna w piecu 0,40 sekundy). Dla warunków szybkiego nagrzewania zauważono, że porowatość i gęstość rzeczywista rosły wraz z temperaturą odgazowania i czasem przebywania ziaren w piecu. Otrzymane dane świadczyły o rozwoju struktury porowatej w wyniku pirolizy paliwa.

W wyniku odgazowania powierzchnia właściwa w CO<sub>2</sub> wzrastała nawet ponad 2-krotnie. Tak znaczący wzrost powierzchni właściwej świadczył o braku wtórnego reagowania części lotnych z powierzchnią porów, która mogłaby prowadzić do re-polimeryzacji i zalepiania się porów.

W celu zobrazowania transformacji struktury porowatej, na rys. 4 przedstawiono zmiany rozkładu objętości porów w zależności od warunków przeprowadzenia pirolizy.





Rys. 4. Objętość porów dla węgla Turów i koksów z niego otrzymanych

Wolna piroliza prowadziła do wzrostu objętości mikroporów (o  $0,060 \text{ m}^3/\text{kg} \cdot 10^{-3}$ ) i spadku objętości mezoporów (o  $0,033 \text{ m}^3/\text{kg} \cdot 10^{-3}$ ). Procesy te były następstwem wydzielaniem części lotnych i smoły, słabo związanych ze strukturą węgla. Na podstawie przeprowadzonych badań można wnioskować, iż uzyskana objętość mezoporów nie podlegałaby dalszemu spadkowi objętości wraz ze wzrostem temperatury, ponieważ proces wydzielania smoły z paliwa zakończył się w temperaturach poniżej  $950 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Objętość struktury porowatej dla szybkiej pirolizy była zdecydowanie mniejsza niż ta zaobserwowana w warunkach wolnej pirolizy. W odróżnieniu od warunków wolnej pirolizy, piroliza z wysoką szybkością nagrzewania prowadziła do utrzymania, bądź nawet powiększenia się powierzchni mezoporów. Zaobserwowane zjawisko było następstwem gwałtownego rozkładu i wydzielania się części substancji organicznej węgla. Na podstawie badań stwierdzono, że koks otrzymany w czasie wolnej pirolizy posiadał strukturę porowatą (porowatość, powierzchnia właściwa, objętość porów) rozwiniętą w stopniu maksymalnym i mógł służyć jako próba odniesienia dla koksów uzyskanych w innych warunkach.

Przedstawione badania świadczą, że na skutek pirolizy otrzymuje się koks o bardziej otwartej i rozwiniętej strukturze porowatej niż węgiel macierzysty. W wyniku pirolizy (zarówno wolnej, jak i szybkiej) zanotowano wzrost gęstości rzeczywistej, powierzchni wewnętrznej oraz objętości porów, co było wynikiem otwierania i rozrastania się porów początkowo niedostępnych. Gęstość rzeczywista ziaren pozostałości koksowej z węgla brunatnego była znacznie mniejsza niż gęstość grafitu ( $2,25 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ ), będącego przykładem możliwie najbardziej uporządkowanej budowy węglowej.

Stopień rozwinięcia struktury porowatej zależał od równowagi pomiędzy procesami rozrostu struktury porowatej w wyniku wydzielania części lotnych i procesu po-

rządkowania się struktury organicznej [27]. Położenie równowagi zależało między innymi od parametrów procesu nagrzewania (temperatury procesu odgazowania, szybkości nagrzewania, czasu przebywania ziaren w wysokiej temperaturze). Uzyskane wyniki znajdują potwierdzenie w literaturze. Obserwacje związane z rozwojem struktury porowatej na skutek termicznego rozkładu paliwa są zbieżne zarówno z wynikami uzyskanymi dla innych węgli brunatnych (np. węgla reńskiego [26]), jak i pozostałych paliw stałych [28-30].

#### 4. PODSUMOWANIE

Analiza wpływu warunków przeprowadzenia pirolizy na właściwości fizykochemiczne koksów otrzymanych z paliw węglowych, w tym ich reaktywność, spalanych w atmosferze  $O_2/CO_2$ , prowadzi do wniosku, że:

- ziarna pozostałości koksowej uzyskane w warunkach wolnej pirolizy charakteryzowały się mniejszą maksymalną reaktywnością i wyższymi temperaturami początku spalania niż ziarna pozostałości koksowej uzyskane w czasie szybkiej pirolizy,
- koksy otrzymywane z paliw słabiej uwęglonych charakteryzowały się wyższą reaktywnością,
- proces pirolizy prowadzi do otrzymania koksów o bardziej otwartej i rozwiniętej strukturze porowatej niż węgiel macierzysty. Stopień rozwinięcia struktury porowatej zależał od parametrów procesu nagrzewania, stąd w celu uzyskania koksów o maksymalnie rozwiniętej strukturze porowatej należało poddać go procesowi wolnej pirolizy.

Przeprowadzone eksperymenty:

- nie dowiodły jednoznacznego wpływu czasu przebywania ziaren pozostałości koksowej w wysokiej temperaturze na maksymalną reaktywność paliwa, ale zaobserwowano, że im dłużej paliwo węglowe podlegało pirolizie, tym mniej reaktywny był wytworzony koks,
- nie potwierdziły zależności, że wraz ze wzrostem temperatury pirolizy, obniża się reaktywność koksów. Dowiodły natomiast, że niższa temperatura przeprowadzenia procesu pirolizy, obniża temperaturę początku spalania i temperaturę maksymalnej reaktywności koksów.

Wykonane analizy prowadzą do wniosku, że na właściwości fizykochemiczne, w tym reaktywność, koksów spalanych w atmosferach  $O_2/CO_2$ , znaczący wpływ mają zarówno parametry przeprowadzenia procesu pirolizy (szybkość nagrzewania, temperatura przeprowadzenia procesu oraz czas przebywania ziaren paliwa w wysokiej temperaturze), jak i właściwości fizykochemiczne paliw węglowych poddawanych pirolizie. Odpowiednie dobranie parametrów procesu pirolizy, jak i typu paliwa węglowego, może prowadzić do uzyskania koksów wysoce reaktywnych, ulegających spalaniu w niższych temperaturach i w krótszym czasie, obniżając w ten sposób stratę niedopału.



- [16] **Toftegaard M., Brix J., Jensen P., Glarborg P., Jensen A.:** Oxy – fuel combustion of solid fuels, *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 36, 5, 581-625, 2010, DOI: 10.1016/j.peccs.2010.02.001.
- [17] **Moroń W., Babul K., Czajka K., Rybak W.:** Ignition of coal particle suspension in oxy-fuel ( $O_2/CO_2$ ) atmosphere, *Archivum Combustionis*, Vol. 30, 3, 155-166, 2010.
- [18] **Moroń W., Czajka K., Ferens W., Babul K., Szydelko A., Rybak W.:**  $NO_x$  and  $SO_2$  Emission During Oxy-Coal Combustion, *Chemical and Process Engineering*, Vol. 34, 3, 337-346, 2013, DOI: 10.2478/cpe-2013-0027.
- [19] **Nandi B.N., Brown, T.D., Lee G.K.:** Inert coal macerals in combustion, *Fuel.*, Vol. 56, 2, 125-130, 1977, DOI: 10.1016/0016-2361(77)90130-2.
- [20] **Hurt, J., Gibbins, J.R.:** Residual carbon from pulverized coal fired boilers: 1. Size distribution and combustion reactivity, *Fuel*, Vol. 74, 4, 471-480, 1995, DOI: 10.1016/0016-2361(95)98348-I.
- [21] **Czajka K.:** Szybkość spalania węgla i paliw alternatywnych w atmosferze wzbogaconej w tlen, praca doktorska, Wrocław, 2013.
- [22] **Kelebobile L., Sun R., Liao J.:** Fly ash and coal char reactivity from Thermogravimetric (TGA) experiments, *Fuel Processing Technology*, Vol. 92, 1178-1186, 2011, DOI: 10.1016/j.fuproc.2011.01.007.
- [23] **Sima-Ella E., Yuan G., Mays T.:** A simple kinetic analysis to determine the intrinsic reactivity of coal chars, *Fuel*, Vol. 84, 1920-1925, 2005, DOI: 10.1016/j.fuel.2005.03.022.
- [24] **Ciambelli P., Palma V., Russo P., Vaccaro S., Vaiano V.:** The Influence of the devolatilisation rate on the reactivity of chars from a coal, a biomass and their blend, Joint Meeting of The Scandinavian-Nordic and Italian Sections of The Combustion Institute, 2003.
- [25] **Mani T., Murugan P., Abedi J., Mahinpey N.:** Pyrolysis of wheat straw in a thermogravimetric analyzer: Effect of particle size and heating rate on devolatilization and estimation of global kinetics, *Chemical engineering research and design*, Vol. 88, 952-958, 2010, DOI: 10.1016/j.cherd.2010.02.008.
- [26] **Tremel A., Haselsteiner T., Nakonz M., Spliethoff H.:** Coal and char properties in high temperature entrained flow gasification, *Energy*, Vol. 45, 176-182, 2012, DOI: 10.1016/j.energy.2012.02.028.
- [27] **Więcek A.:** Szybkość spalania węgla – wpływ uwęglenia, odgazowania i wypalenia fazy stałej, praca doktorska, Wrocław, 2002.
- [28] **Fu P., Hu S., Xiang J., Sun L., Su S., Wang J.:** Evaluation of the porous structure development of chars from pyrolysis of rice straw: Effects of pyrolysis temperature and heating rate, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 98, 177-183, 2012, DOI: 10.1016/j.jaap.2012.08.005.
- [29] **Bunt J.R., Waanders F.B., Nel A., Dreyer L., van Rensburg P.W.A.:** An understanding of the porosity of residual coal/char/ash samples from an air-blown packed bed reactor operating on inertinite-rich lump coal, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 95, 241-246, 2012, DOI: 10.1016/j.jaap.2012.02.013.
- [30] **Chan M.-L., Jones J.M., Pourkashanian M., Williams A.:** The oxidative reactivity of coal chars in relation to their structure, Vol. 78, 1539-1522, 1999, DOI: 10.1016/S0016-2361(99)00074-5.