

**ZESZYTY
NAUKOWE
POLITECHNIKI
ŚLĄSKIEJ**

P 3349/81



ENERGETYKA

**Z. 77
GLIWICE
1981**

P. 3349/81

POLITECHNIKA ŚLĄSKA

ZESZYTY NAUKOWE

Nr 691



STEFAN POSTRZEDNIK

**ANALIZA TERMODYNAMICZNA
PROCESU ODGAZOWANIA
PALIW STAŁYCH**

GLIWICE

1981

OPINIODAWCA

Prof. dr hab. inż. Józef Folwarczny

KOLEGIUM REDAKCYJNE

Jan Bandrowski (redaktor naczelny), *Gerard Kosman* (redaktor działu),
Wojciech Mikołajków (sekretarz redakcji)

OPRACOWANIE REDAKCYJNE

Eugenia Mandrak

Wydano za zgodą
Rektora Politechniki Śląskiej

PL ISSN 0372-9796

Dział Wydawnictw Politechniki Śląskiej
ul. Kujawska 2, 44-100 Gliwice

Nakł. 180+85 Ark. wyd. 9,16 Ark. druk. 9,375 Papier offsetowy kl. V 70x100, 70 g
Oddano do druku 25.02.81 Podpis. do druku 6.05.81 Druk ukończ. w czerwcu 1981
Zamówienie 295/81 Cena zł 23,—

Skład, fotokopie, druk i oprawę
wykonano w Zakładzie Graficznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach

SPIS TREŚCI

	Str.
PRZEDMOWA	7
WAŻNIEJSZE OZNACZENIA	9
1. WPROWADZENIE	13
1.1. Uwagi wstępne	13
1.2. Przetwórstwo i uszlachetnianie paliw stałych	14
1.2.1. Współczesne kierunki badań	14
1.2.2. Matematyczne modelowanie w opisie procesów odgazowania węgla	16
1.2.3. Wcześniejse badania własne	18
1.3. Cel oraz zakres pracy	19
1.3.1. Uzasadnienie potrzeby badań	19
1.3.2. Zrealizowane zadania	20
2. ELEMENTARNA PRZEMIANA ODGAZOWANIA WYBRANEJ PORCJI SUBSTANCJI WĘGLOWEJ	23
2.1. Ogólny opis przemiany	23
2.1.1. Fizykochemiczny model przemiany odgazowania węgla .	23
2.1.2. Parametry ilościowe przemiany	25
2.2. Obszar realizacji przemiany odgazowania	27
2.2.1. Zakres temperatury odgazowania	27
2.2.2. Krzywa odgazowania zupełnego	29
2.2.3. Odgazowanie przy skokowej zmianie temperatury	30
2.2.4. Pole realizacji przemian	31
2.3. Przebieg oraz intensywność procesu odgazowania	32
2.3.1. Równanie kinetyki przemiany elementarnej	32
2.3.2. Przebieg przemiany odgazowania	33
2.3.3. Parametry równania kinetyki	36
2.4. Ciepło przemiany odgazowania	38
2.4.1. Metoda analizy zagadnienia	38
2.4.2. Bilans energii przemiany elementarnej	39
2.4.3. Jednostkowe ciepło przemiany	40
2.4.4. Chwilowe zapotrzebowanie ciepła	43

	Str.
2.4.5. Efekty egzo- i endotermiczne	43
2.4.6. Całkowite ciepło przemiany odgazowania	45
2.5. Własności termodynamiczne substratów i produktów przemiany odgazowania	45
2.5.1. Entalpia fizyczna substancji stałej	45
2.5.2. Zmiany wartości opałowej odgazowywanej substancji węglowej	48
2.5.3. Ilość i jakość lotnych produktów odgazowania	50
2.5.4. Entalpia bezwzględna części lotnych	53
2.6. Analiza wybranych przypadków przemiany odgazowania	55
2.6.1. Funkcje i parametry modelu	55
2.6.2. Generacja substancji lotnych	56
2.6.3. Efekty i parametry termiczne przemiany	59
2.6.4. Analiza wyników obliczeń	64
3. MODEL MATEMATYCZNY PROCESU ODGAZOWANIA WĘGLA W KOMORZE BATERII KOKSOWNICZEJ	67
3.1. Ogólny opis przedmiotu badań	67
3.1.1. Charakterystyczne cechy procesu makroskalowego	67
3.1.2. Metoda rozwiązywania zagadnienia	69
3.2. Rozpływ generowanej we wsadzie substancji lotnej	71
3.2.1. Czynniki warunkujące przepływ substancji gazowej przez wsad	71
3.2.2. Bilans substancji elementu różnicowego wsadu	72
3.2.3. Funkcje rozpływu substancji lotnych	73
3.3. Transport energii w obrębie układu	76
3.3.1. Przekazywanie ciepła w układzie	76
3.3.2. Bilans energii elementu różnicowego	79
3.3.3. Własności termiczne wsadu i ściany grzewczej	81
3.4. Elementy uzupełniające model	83
3.4.1. Zjawiska towarzyszące procesowi odgazowania	83
3.4.2. Produkty koksowania	84
3.5. Rozwiązanie zagadnienia czasowo-brzegowego	86
3.5.1. Warunki brzegowe i czasowe problemu	86
3.5.2. Rozwiązanie układu równań różnicowych	89
3.5.3. Program i realizacja obliczeń na EMC	91
3.6. Wykorzystanie modelu w analizie procesu odgazowania	93
3.6.1. Główne czynniki warunkujące przebieg procesu	93
3.6.2. Przykład uzyskanego rozwiązania	94

	Str.
3.6.3. Kierunki cząstkowych oddziaływań parametrów procesu	106
3.6.4. Funkcje wpływowe oraz określenie oddziaływań sumarycznych	113
3.6.5. Analiza charakterystycznych odcinków czasowych cyklu	116
3.6.6. Znaczenie doboru parametrów konstrukcyjnych układu	119
3.6.7. Zagadnienie wydajności procesu koksowania	120
3.6.8. Intensyfikacja procesu odgazowania węgla a jakość uzyskanego koksu	121
3.7. Ogólna ocena przydatności i wiarygodności utworzonego modelu	124
3.7.1. Wyniki przeprowadzonych analiz i obliczeń w świetle znanych informacji o procesie	124
3.7.2. Przewidywane kierunki przyszłych badań	126
4. PODSUMOWANIE I WNIOSKI	129
5. LITERATURA	133
6. STRESZCZENIA	143

PRZEDMOWA

W niniejszej pracy przedstawione zostały rezultaty dziesięcioletniego okresu dociekań jej autora, dotyczących procesów przetwarzania paliw stałych na drodze odgazowania, a tym samym pozyskiwania nowych, uszlachetnionych ich gatunków.

Bogate tradycje i osiągnięcia naukowe Instytutu Techniki Ciepłej Politechniki Śląskiej w Gliwicach, doświadczenia w zakresie wszechstronnych badań i analiz termodynamicznych procesów różnych technologii, stwarzały dogodny klimat i możliwości realizacji tego tematu badań.

Wzbogacenie treści pracy i przyspieszenie jej realizacji stały się możliwe dzięki przyznaniu przez Deutscher Akademischer Austauschdienst (DAAD, D-5300 Bonn 2) autorowi pracy zagranicznego stypendium naukowego. Roczny staż naukowy z tym związany autor odbył w Technische Universität Clausthal (RFN) w roku akad. 1978/79. Konsultacje naukowe przeprowadzone w: Institut für Wärmetechnik und Industrieofenbau, Institut für Chemische Technologie und Brennstofftechnik (T.U. Clausthal) i skorzystanie ze środków technicznych tych jednostek pozwoliły na uzupełnienie opracowywanego modelu, znaczne zwiększenie zakresu badań oraz wykonanie kompletu obliczeń numerycznych. Korzystano również z danych udostępnionych przez Bergbau-forschung GmbH Essen, a także z informacji i wskazówek naukowych uzyskanych w Technische Universität Berlin W. - Institut für Chemieingenieur-technik.

Od 1977 roku tematyka tej pracy wchodzi w zakres badań naukowych, realizowanych w Instytucie Techniki Ciepłej Politechniki Śląskiej w Gliwicach, w ramach rozwiązywania problemu międzyresortowego MNSzWiT - badań podstawowych MR-I-10: "Optymalizacja procesów termodynamicznych i przepływowych".

Tym wszystkim, którzy okazywali swoje zainteresowanie oraz życzliwość przy wykonywaniu przedstawionej pracy, składam gorące słowa podziękowania.

WAŻNIEJSZE OZNACZENIA

- litery:

- A, B - podobszary układu (wsadu),
- A - zawartość substancji mineralnej (popiołu),
- a - stosunek energii akumulowanej w ścianie,
- B - głębokość komory koksowania,
- b - średni gradient temperatury we wsadzie,
- c - szybkość wzrostu temperatury,
- c_p, c - właściwa pojemność cieplna,
- C_c - stała promieniowania ciała czarnego,
- d - symbol różniczki,
- E - ilość energii,
- f, F() - zależność funkcyjna,
- (Fo) - liczba Fouriera,
- g - udział wagowy (gramowy),
- g - względna ilość substancji,
- G - ilość substancji,
- H - wysokość komory koksowania,
- i - entalpia właściwa,
- I - entalpia substancji,
- k - współczynnik szybkości przemiany,
- K - współrzędna geometryczna środka komory,
- ΔK - połowa szerokości komory,
- l - numer kolejny elementu różnicowego,
- m, n - liczba parametrów i zmiennych,
- M - liczba elementów różnicowych ściany,
- N - liczba elementów różnicowych wsadu,
- p - ciśnienie,
- p - wykładnik potęgowy,
- P - pojemność cieplna substancji,
- P - względna ilość produktu,
- \dot{P} - wydajność procesu,
- (pl) - iloczyn ciśnienia cząstkowego i grubości warstwy,
- q - ciepło jednostkowe,
- Q - ilość ciepła,
- r - entalpia parowania,
- R - opór przewodzenia,

S, (ΔS)	- współrzędna (grubość ściany),
t, T	- temperatura ($^{\circ}\text{C}$, K),
U	- funkcja rozplywu substancji,
v_{daf}	- normowa zawartość części lotnych,
w	- zawartość wilgoci,
w_d	- wartość opałowa substancji,
x	- współrzędna geometryczna,
X	- stopień odgazowania,
Y	- stopień zawartości substancji lotnych,
Y	- udział gramowy składnika,
z	- udział molowy składnika,
Z	- stosunek odgazowania,
Z	- zbiór wielkości,
α	- współczynnik wnikania ciepła,
Δ	- różnica, przyrost wielkości,
Δx	- grubość warstwy,
ε	- emisyjność,
θ	- temperatura względna,
λ	- współczynnik przewodzenia ciepła,
ρ	- gęstość,
φ	- czynnik w funkcji rozplywu substancji,
τ	- czas,

- indeksy dotyczące:

A, B	- podobieństw układu,
c	- całości cyklu,
ch	- części chemicznej,
d	- części doprowadzonej,
daf	- stanu suchego i bezpopiołowego,
e	- końca zakresu temperatury,
e	- wartości efektywnej,
E	- wartości ekstremalnej,
f	- części fizycznej,
g, G	- gazu koksowniczego (oczyszczonego),
i	- i-tego punktu, elementu,
k	- kolejnego składnika,
k	- końca stanu plastycznego,
k	- kondensatu,
k	- części konwekcyjnej,
K	- kanału spalinyowego,
l, L	- substancji lotnych,
m	- maksimum plastyczności,

M	- wartości średniej,
n	- stanu normalnego,
naw	- procesu nawilżenia (kondensacji),
o	- stanu początkowego,
odp	- procesu odparowania,
ot	- otoczenia,
p	- początku stanu plastycznego,
p	- substancji odparowanej,
pl	- stanu plastycznego,
q	- ciepła jednostkowego,
r	- części radiacyjnej,
s	- substancji palnej,
s	- stanu nasycenia,
S	- ściany,
t	- smoły,
T	- temperatury,
u	- układu,
v	- jednostki objętości,
w	- części wyprowadzonej,
w	- wilgoci,
W	- wasdu,
x	- miejsce o współrzędnej x ,
Z	- stosunku odgazowania,
τ	- czasu trwania procesu,
τ'	- chwili τ ,
0, 1, 2	- wskazanego miejsca w układzie,

1. WPROWADZENIE

1.1. Uwagi wstępne

Przedmiotem zainteresowań autora pracy są zjawiska występujące w urządzeniach, gdzie pod wpływem doprowadzania energii termicznej zachodzą przemiany fizykochemiczne substancji zawartej w układzie. Rozwiązania dotyczą przypadków, gdy substratem jest ciało stałe, porowate (złóże usypane), a produktami - opuszczające układ substancje lotne oraz pozostająca w układzie reszta w stanie stałym. Typowym przykładem obiektu, w którym zachodzą wspomniane wyżej procesy termochemiczne, jest bateria koksoownicza [50, 130, 192]^{x)}. Produktami realizowanego tam procesu odgazowania węgla kamiennego są substancje lotne oraz koks [47, 92, 172].

Zagadnieniom związanym z przebiegiem procesu odgazowania węgla poświęcono już bardzo wiele prac, badań eksperymentalnych, jak i rozważań teoretycznych. Śledząc ten obszerny zbiór publikacji (którego nie sposób tutaj wymienić w komplecie), zauważyć można, że zakres prac wyraźnie bywa rozgraniczony na dwie odrębne grupy metodyczno-tematyczne. Pierwsza grupa prac dotyczy laboratoryjnych badań procesu odgazowania, zachodzącego w obrębie bardzo małej porcji paliwa (rzędu 1 g), przy ściśle programowanym przebiegu niektórych parametrów procesu, np. zmian temperatury próbki [8, 27, 36, 53, 81]. Badać można wtedy zmiany stopnia odgazowania [37, 119, 176], ilość i jakość pozyskiwanych produktów [23, 56, 88, 175], a także wyznaczać parametry kinetyki procesu odgazowania [8, 27, 58, 61, 95].

Stosuje się różne metody eksperymentalne badań (np. grawimetryczne [1, 61, 93], wolumetryczne [58, 96, 175]), a na podstawie uzyskanych wyników opracowywane są odpowiednie algorytmy obliczeniowe [53, 54, 57, 64, 94]. Z uwagi na swoje rozmiary, tego typu proces będzie nazywany w dalszym ciągu procesem mikroskalowym, zaś sama przemiana - elementarną przemianą odgazowania.

W skali technicznej odgazowanie węgla realizowane jest w znacznie większych rozmiarach, w dużej objętości wsadu; używane będzie w związku z tym określenie - proces makroskalowy. Liczne obserwacje i badania eksperymentalne tego procesu (druga grupa prac) dostarczają danych, na podstawie których opracowywane są odpowiednie zależności funkcyjne, będące zazwyczaj aproksymacjami wielkości statystycznych [17, 74, 98, 124, 147].

^{x)} Liczby podane w nawiasach [...] odnoszą się do odpowiedniej pozycji w wykazie literatury (s. 133).

Zakres badanych zależności jest bardzo szeroki - począwszy od: analizy parametrów surowcowych i technologicznych procesu [55, 93, 148, 180], doboru poziomu temperatur w układzie [18, 22, 186], czasu trwania cyklu [6, 75, 181, 190] itp., a skończywszy na prognozowaniu jakości uzyskanych produktów (głównie koksu) [7, 19, 32, 143, 147, 155]. Takie ujęcie problemu powoduje, że algorytmy obliczeń, wyznaczone przy badaniu procesu mikroskalowego, nie są wykorzystane bezpośrednio w opisie procesu makroskalowego. Brak tego powiązania spowodował powstanie pewnej luki tematycznej, na skutek niespójności całej teorii procesu.

Model matematyczny makroskalowego procesu odgazowania węgla wymaga uwzględnienia, oprócz właściwego procesu odgazowania, szeregu zjawisk towarzyszących - występujących w obrębie układu.

Pozostaje więc do rozwiązania odpowiednie czasowo-przestrzenne zagadnienie, którego jednym z elementów składowych jest proces mikroskalowy, zachodzący w różnych chwilach trwania cyklu, w innym miejscu wsadu, z intensywnością odpowiadającą lokalno-chwilowym warunkom fizykochemicznym substancji odgazowywanej. Koncepcja takiego ujęcia zagadnienia leży u podstaw niniejszej pracy, w ramach której utworzono model matematyczny procesu makroskalowego (rozdział 3), a jednym z głównych jego składników jest matematyczny opis elementarnej przemiany odgazowania (rozdział 2). Pełne rozwiązanie tego problemu posiada duże znaczenie teoretyczno-poznawcze, pozwala także na uzyskanie wyników o czysto praktycznym zastosowaniu.

1.2. Przetwórstwo i uszlachetnianie paliw stałych

1.2.1. Współczesne kierunki badań

Odgazowanie paliw stałych, poprzez ich ogrzewanie w urządzeniach komorowych, należy już dzisiaj do sposobów tradycyjnych, ale jednocześnie najbardziej powszechnych [15, 135, 142, 192]. Aktualnie, najważniejsze dla gospodarki narodowej zagadnienia w tym zakresie dotyczą produkcji koksu metalurgicznego (w dalszej kolejności także koksu opałowego, gazu koksowniczego).

W największym skrócie sytuacja może być scharakteryzowana następująco: nowoczesne, budowane coraz większe jednostki wielkich pieców wymagają zastosowania koksu metalurgicznego o wyższej jakości [32, 51, 76, 80, 142, 162].

Również współczesne tendencje stosowania tutaj paliw zastępczych [157, 193] przyczyniają się do zmniejszenia zużycia koksu na tonę produkowanej surowki, ale za to, ten niezbędny koks musi być najwyższej jakości.

Wymagane jest, aby [60, 162, 169] :

- wskaźnik wytrzymałości koksu $M40 > 75\%$,
- wskaźnik ścieralności koksu $M10 > 10\%$.

Na jakość uzyskanego koksu decydujący wpływ mają:

- parametry surowcowe, charakteryzujące gatunek użytej mieszanki węglowej,
- parametry technologiczne, określające sposób realizacji i prowadzenia procesu.

W zakresie surowców - niekorzystna sytuacja nie będzie prawdopodobnie ulegać poprawie z uwagi na to, że dobrej jakości węgla koksujących wydobywa się coraz mniej, są jednocześnie coraz droższe [6, 10, 19, 103, 144, 151]. Powstaje więc problem, aby z węgla gorszej jakości móc uzyskać koks o możliwie najlepszych wskaźnikach jakościowych. Możliwości w tym zakresie dotyczyć mogą przede wszystkim właściwego doboru parametrów technologicznych procesu [20, 155].

Drugą istotną sprawą, decydującą o kosztach wytwarzania koksu, jest wydajność procesu. Znaczenie podstawowe mają te czynniki wzrostu wydajności procesu, które nie powodują jednocześnie pogorszenia jakości produkowanego koksu [2, 7, 12, 18, 33, 128, 168]. Nie bez znaczenia są również takie sprawy, jak: wielkość zużycia ciepła do odgazowania, ilość i jakość produktów lotnych [75, 111, 150, 163, 184]. Wśród szeregu czynników wzrostu wydajności procesu i jakości uzyskanych produktów, na uwagę zasługują przede wszystkim:

a) intensyfikacja ogrzewania wsadu w komorze, przez:

- podwyższenie temperatury w kanałach spalinowych [18, 32, 128, 166, 186],
- zastosowanie lepszych materiałów do budowy ścian grzewczych [63, 70, 112] (charakteryzujących się: wyższymi wartościami współczynnika przewodzenia ciepła, odpornością na wysokie temperatury, większą wytrzymałością mechaniczną), co przyczynia się do łatwiejszego przekazywania ciepła od spalin do wsadu, a pozwala także na znaczne zmniejszenie grubości ścian [113, 134, 177],
- właściwy dobór szerokości komór [78, 133, 145, 152, 156, 178],

b) wstępne osuszanie i podgrzewanie wsadu węglowego [12, 25, 100, 114, 135, 143, 189, 191],

c) system programowanego ogrzewania baterii [15, 136, 155, 187].

Prace naukowo-badawcze, dotyczące tych zagadnień, nabrały istotnego znaczenia w skali światowej. Związane jest to ze wzrastającym zapotrzebowaniem na koks metalurgiczny wysokiej jakości z jednej strony oraz stałym deficytem wysokogatunkowych węgla koksujących, ze strony drugiej [124, 151, 167]. Wzrasta również popyt na koks opałowy, co wiąże się z zagadnieniami ochrony naturalnego środowiska człowieka [10, 39, 123].

Powyższe problemy znalazły także odpowiednie miejsce w ramach przedstawionego modelu i uzyskanego rozwiązania.

Poważnym źródłem oszczędności energii w zakresie analizowanego procesu jest zastosowanie technologii suchego gaszenia koksu [105]. Najlepszym rozwiązaniem będzie połączenie technologii osuszania i podgrzewania wstępnego wsadu z suchym gaszeniem koksu [47, 101, 192].

1.2.2. Matematyczne modelowanie w opisie procesów odgazowania węgla

Niezbędnym narzędziem, umożliwiającym przeprowadzenie kompleksowej analizy złożonego procesu technologicznego (jakim jest także proces odgazowania węgla), jest odpowiedni model matematyczny zjawisk tam występujących, uwzględniający ich wzajemne rozwiązania i uzależnienia. Z uwagi na liczne trudności (natury technicznej, finansowej), napotymane przy wykonywaniu doświadczeń w tym zakresie, odpowiedni model matematyczny procesu odgrywa ważną rolę w rozwiązaniu zagadnienia. Jednymi z pierwszych były matematyczne modele procesu mikroskalowego [27, 36, 81, 93], przedstawiające między innymi:

- mechanizm przemiany odgazowania [46, 57, 64, 176],
- zależności kinetyczne procesu [53, 58, 61, 95, 119],
- wydajność podstawowych produktów [37, 54, 66, 82],
- skład chemiczny pozyskiwanych substancji lotnych [56, 65, 84, 88],
- zmiany parametrów kalorycznych [44, 83, 108, 122],
- wpływ poziomu i szybkości wzrostu temperatury na przebieg procesu [46, 53, 90, 106] i inne.

Tematyka prac [88, 96, 116, 175] obejmowała analizę tzw. różniczkowych parametrów przemiany odgazowania, wyznaczono np. różniczkowy skład produktów lotnych.

Matematyczne modelowanie procesu makroskalowego jest zagadnieniem znacznie trudniejszym, ale jednocześnie stanowi ważny element poznania naukowego procesu. Pozwala jednocześnie rozwiązywać szereg problemów projektowych i technologicznych, sterowania i regulacji urządzeń przemysłu koksowniczego [15, 107, 155].

Tworzenie odpowiednich algorytmów obliczeniowych modelu odbywa się zazwyczaj dwiema metodami:

- a) eksperymentalno-statystyczną,
- b) pełnego opisu matematycznego podstawowych zjawisk zachodzących w obrębie układu.

Metoda pierwsza polega na wyznaczeniu, na bazie zebranych danych doświadczalnych, odpowiednich aproksymacji funkcyjnych, stanowiących zależności pomiędzy interesującymi wielkościami i parametrami procesu [17, 74, 147]. Istotne znaczenie w realizacji procesu makroskalowego posiadają wielkości dotyczące [31, 34, 45, 75, 87, 148, 182]:

- ilości pozyskiwanych produktów odgazowania,
- wydajności procesu (czas trwania cyklu),

- jakości kokeu (wskaźniki mechaniczne, chemiczne),
- zużycia gazu opałowego,
- wymaganej intensywności ogrzewania wsadu i inne.

Rozwiązania tej grupy (pkt "a") dotyczą:

- związków pomiędzy parametrami wyznaczonymi w procesie mikroskalowym a odpowiednimi wielkościami procesu makroskalowego [19, 20, 79, 99, 151, 182, 184],
- wpływu wybranych parametrów surowcowych i technologicznych procesu makroskalowego na wyznaczane funkcje procesu [16, 20, 38, 49, 71, 123, 171].

Największą trudność stanowi tutaj właściwy dobór zbioru parametrów określających (zmiennych niezależnych), a także związane z tym odpowiednie planowanie eksperymentu [26, 69, 149]. Ważna grupa wyznaczonych tą metodą algorytmów dotyczy tzw. prognozowania jakości kokeu metalurgicznego oraz ilości pozyskiwanych produktów [31, 50, 74, 76, 128]. Warto zwrócić szczególną uwagę na opracowane w ostatnim czasie algorytmy Simonisa [147, 148, 149, 151], którym, chociaż w poszczególnych wypadkach wymagają wprowadzenia odpowiednich korekt i poprawek obliczeniowych [60, 77, 124, 182], przypisuje się duże znaczenie, z uwagi na możliwości jednoczesnego uwzględnienia wpływu parametrów surowcowych wsadu (v^{daf} - normowa zawartość części lotnych węgla, G - liczba koksowalności) i technologicznych (M_g - sumaryczne odchylenie, K - parametr warunków koksowania), na badane funkcje procesu. Parametry (v^{daf} , G) określa się bezpośrednio przez pomiar odpowiednich wielkości, względnie pośrednio poprzez analizę petrograficzną węgla [98, 129].

Reasumując, należy stwierdzić, że metoda eksperymentalno-statystyczna pozwala na opracowanie algorytmów obliczeniowych, dających stosunkowo dobre wyniki szczegółowe, lecz nie zawsze umożliwiające wyciągnięcie ogólniejszych wniosków o samym procesie.

Druga z metod polega na ujęciu wszystkich ważniejszych zjawisk fizyko-chemicznych, zachodzących w obrębie układu, przy uwzględnieniu wzajemnych wpływów i uwarunkowań. Obecny stan rozwoju techniki komputerowej umożliwia już uzyskanie rozwiązań tego typu zagadnień. Dlatego też od pewnego czasu sygnalizowana jest w literaturze [10, 107] potrzeba budowania tego typu modeli. Podejmowane są liczne próby rozwiązania zagadnienia [30, 62, 73, 120, 132, 161], w ramach których wyznacza się przede wszystkim czasowo-przestrzenne pole temperatury w obrębie wsadu i ściany grzewczej. Modele te można określić jako "modele fizyczne", będące rozwiązaniem matematyczno-fizycznego zagadnienia brzegowego przewodzenia ciepła w bryle wsadu. Efekty energetyczne zachodzących tam przemian chemicznych wsadu są uwzględniane przez wewnętrzne objętościowe źródła ciepła [73, 118, 131], o wydajności założonej odgórnie [62, 138, 174]. Oprócz rozwiązań numerycznych tego zagadnienia spotyka się również rozwiązania analityczne [120, 146, 196], które jednak zostały wyznaczone przy znacznych założeniach

upraszczających, niezbędnych w tej metodzie rozwiązywania zagadnień [43]. Znaczny postęp w zakresie matematycznego modelowania procesu odgazowania uzyska się, po opracowaniu modelu o cechach fizyczno-chemicznych, wierniej opisujących istotne elementy zjawisk fizycznych i chemicznych tam zachodzących.

1.2.3. Wcześniejsze badania własne

W Instytucie Techniki Ciepłej Politechniki Śląskiej realizowane są od szeregu lat prace naukowo-badawcze, dotyczące procesów uszlachetniania paliw stałych. W pierwszym etapie badania były prowadzone metodami doświadczalno-analitycznymi, przy użyciu aparatu statystyki matematycznej. Wykonywane prace dotyczyły:

- koksów niemetalurgicznych (opałowych), badania wykonywane były w latach od 1969 do 1973, a następnie
- koksów metalurgicznych, w latach od 1974 do 1977.

W ramach badań nad ustaleniem techniczno-ekonomicznych warunków produkcji koksu niemetalurgicznego przeanalizowano między innymi wpływy: jakości wsadu, czasu koksowania, uziarnienia, zawartości wilgoci i popiołu na przydatność opałową koksu niemetalurgicznego [39, 123].

W zakresie prac nad prognozowaniem jakości koksu metalurgicznego i racjonalnym doбором składników mieszanki węglowej, realizowanym wspólnie z Instytutem Chemicznej Przeróbki Węgla w Zabrze, przeprowadzono matematyczną analizę parametrów determinujących jakość wytwarzanego koksu metalurgicznego [60, 124]. Potrzeba takich badań wynikała i związana była bezpośrednio z uruchamianiem produkcji wysokogatunkowego koksu metalurgicznego dla Huty Katowice w Zakładach Koksowniczych Zdzieszowice. Podstawą do przeprowadzenia wszelkich analiz matematycznych był obszerny materiał doświadczalny, uzyskany w oparciu o przeprowadzone próby koksowania w skali laboratoryjnej oraz technicznej (próby ruchowe). Dokonano sprawdzenia przydatności gotowych metod obliczeniowych (algorytmów: W. Simonisa - dla systemu zasypowego [77] oraz E. Falka dla systemu ubijanego [124]) prognozowania jakości koksu metalurgicznego, po czym adaptowano odpowiednie algorytmy obliczeniowe do polskich warunków koksowania i krajowej bazy surowcowej, poprzez opracowanie odpowiedniego systemu funkcyjnych poprawek korekcyjnych [76, 77, 124]. Do innych ciekawszych osiągnięć tych prac zaliczyć należy [60, 76, 124]:

- opracowanie algorytmu, "simplex" dla trójskładnikowej mieszanki wsadowej,
- wykorzystanie metod analizy petrograficznej węgla do oceny jakości koksu,
- analiza cząstkowa wpływu parametrów mieszanki wsadowej i procesu koksowania na wskaźniki jakości koksu,

- wyznaczenie korelacji pomiędzy wynikami prac w skali laboratoryjnej a próbami ruchowymi.

Zebrałe doświadczenia i bogaty materiał eksperymentalny pozwalają na dokonanie pewnych uogólnień, ujęcie matematyczne całości procesu koksowania, wyznaczenie przyczynowo-skutkowych związków i funkcji procesu, a następnie ustalenie praktycznych wskazówek odnośnie do możliwości wzrostu wydajności procesu, poprawy jakości pozyskiwanych produktów. Powstało w związku z tym szereg oryginalnych opracowań, dotyczących zarówno procesu mikroskalowego [119, 122, 125], jak i makroskalowego [40, 118, 120, 121]. Na uwagę zasługują systematyczne badania przebiegu elementarnej przemiany odgazowania różnych gatunków węgla [119, 124, 125], zmian normalnej entalpii chemicznej substancji poddanej procesowi odgazowania [122, 125], a uzyskane wyniki pozwoliły na opracowanie odpowiednich zależności funkcyjnych. Rozwiązano zagadnienie przepływu substancji lotnych przez odgazowywany wsad węglowy [121], przy uwzględnieniu objętościowych i powierzchniowych źródeł substancji oraz różnym położeniu warstwy plastycznej. Kilka prac dotyczy analizy pola temperatury w obrębie elementu układu [118, 120, 125], przy czym w ramach pracy [120] rozwiązano początkowo-brzegowe zagadnienie przepływu ciepła, przy uwzględnieniu różnych stanów działania układu (stan nieustalony - faza rozruchowa, stan cykliczny nieustalony, stan pseudoustalony). Wspomniane rozwiązania uzyskane zostały przy wykorzystaniu oryginalnych metod analitycznych. Stanowią one elementy przygotowawcze bądź składowe opracowanego modelu matematycznego.

1.3. Cel oraz zakres pracy

1.3.1. Uzasadnienie potrzeby badań

Kompleksowy model matematyczny procesu odgazowania węgla powinien w swojej treści zawierać elementy opisu wszystkich ważniejszych zjawisk występujących w układzie zarówno fizycznych, jak i chemicznych. Oprócz zagadnień termokinetycznych uwzględnić należy zależności kinetyki chemicznej przemiany odgazowania. Mechanizm przebiegu procesu mikroskalowego musi mieć odpowiedni wpływ na opis i analizę ilościową czasowo-przestrzennego procesu makroskalowego.

W punktach poprzednich pracy wskazano już na liczne niedostatki dotychczasowych rozwiązań. Spośród wielu można by podać jeszcze przykład następujący: scharakteryzowanie warunków koksowania w baterii koksowniczej za pomocą tylko jednego parametru (K) w modelu jest niewystarczające. Wielkość ta zdefiniowana [147, 149] jako $K = Q(\Delta K)^2/\tau_c$ winna być zastąpiona liczbą Fouriera (Fo)_c = $(\lambda/c)/K$, dotyczącą całego cyklu. Parametr (K) nie jest bowiem liczbą kryterialną procesu [48, 110, 154]. Przedstawione w pracach [118, 120] analityczne rozwiązanie pola temperatury w wymiennikach ciepła typu "bateria koksownicza", podane w układzie wielkości wzglę-

dnych (bezwymiarowych), wskazuje, że minimalna ilość liczb kryterialnych determinujących to zagadnienie początkowo-brzegowe jest znacznie większa od jedności.

Przedstawiony w tej pracy model matematyczny jest niezbędnym narzędziem lepszego poznania procesu odgazowania węgla i stanowi jednocześnie pewne zamknięcie dotychczasowych badań procesu koksowania węgla.

1.3.2. Zrealizowane zadania

Utworzenie modelu matematycznego procesu odgazowania węgla stało się możliwe po rozwiązaniu szeregu zadań i problemów dotyczących:

a) procesu mikroskalowego, obejmującego:

- opracowanie fizykochemicznego modelu elementarnej przemiany odgazowania,
- analizę obszaru realizacji przemiany,
- badania przebiegu oraz intensywności procesu,
- model oraz parametry kinetyki przemiany,
- zapotrzebowanie ciepła,
- badanie, analizę oraz wyznaczenie algorytmów określających własności termodynamiczne substratów i produktów,
- wykonanie przykładowych obliczeń numerycznych i analizę uzyskanych wyników,

b) procesu makroskalowego, uwzględniającego:

- wyodrębnienie istotnych czynników fizykochemicznych determinujących przebieg procesu,
- opracowanie metody rozwiązania zagadnienia,
- model numeryczny generacji i rozplywu substancji lotnej we wsadzie,
- zagadnienie transportu energii w obrębie układu,
- matematyczny opis przebiegu zjawisk towarzyszących procesowi odgazowania,
- wyznaczenie ilości i jakości produktów koksowania,
- algorytm i program rozwiązania zagadnienia czasowo-brzegowego,
- realizację obliczeń numerycznych.

Przedstawiono także sposób wykorzystania modelu w analizie procesu makroskalowego oraz dokonano krytycznego spojrzenia na całość uzyskanego rozwiązania.

W modelu wykorzystuje się wiele empirycznych zależności funkcyjnych. Współczynniki odpowiednich równań aproksymacyjnych wyznaczano metodą najmniejszych kwadratów [26, 69]. Analizę dokładności uzyskanych zależności przeprowadzono w ten sposób, że wyznaczono dystrybuantę rozkładu odchylek względnych dla wartości parametrów zbioru punktów danych oraz obliczonych za pomocą wyznaczonej funkcji. Za miarę dokładności aproksymacji przyjęto tę wartość odchyłki względnej, dla której błędy większe od niej występują

z prawdopodobieństwem 5%, przy czym maksymalna wartość odchyłki nie powinna przekraczać podwójnej wartości ustalonej miary dokładności.

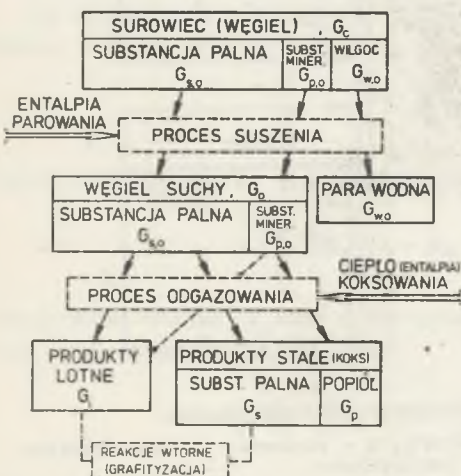
Rozdział 2 pracy zawiera rozwiązania zadań związanych z procesem mikroskalowym, zaś modelowi matematycznemu procesu makroskalowego poświęcono rozdział 3 pracy.

2. ELEMENTARNA PRZEMIANA ODGAZOWANIA WYBRANEJ PORCJI SUBSTANCJI WĘGLOWEJ

2.1. Ogólny opis przemiany

2.1.1. Fizykochemiczny model przemiany odgazowania węgla

Przyjęty cel oraz ustalony zakres pracy nie wymagają zbytniego wgłębiania się w szczegóły mechanizmu przemian chemicznych (i tak dotąd jeszcze nierozpoznanych), zachodzących przy odgazowaniu węgla. Z tego względu przyjęty zostanie dalej pewien fenomenologiczny model przemiany odgazowania. Odgazowanie substancji stałej w ośrodku beztlenowym objawia się zew-



Rys. 2.1. Schemat przebiegu procesu odgazowania

nętrnie generacją pewnej ilości substancji gazowych (lotnych), co pociąga za sobą zmniejszenie ilości substancji pozostającej w stanie stałym. Ze zjawiskiem tym związane są bezpośrednio wielkość pochłoniętego (doprowadzonego) ciepła [17, 83, 89, 99], zmiany parametrów termicznych (temperatury) substancji [36, 55], określona ilość i jakość substratów i produktów przemiany [27, 37, 57, 66, 140]. Dla elementarnej porcji surowca przemiana chemiczna odgazowania przebiega według schematu [8, 65, 82, 119] przedstawionego na rys. 2.1.

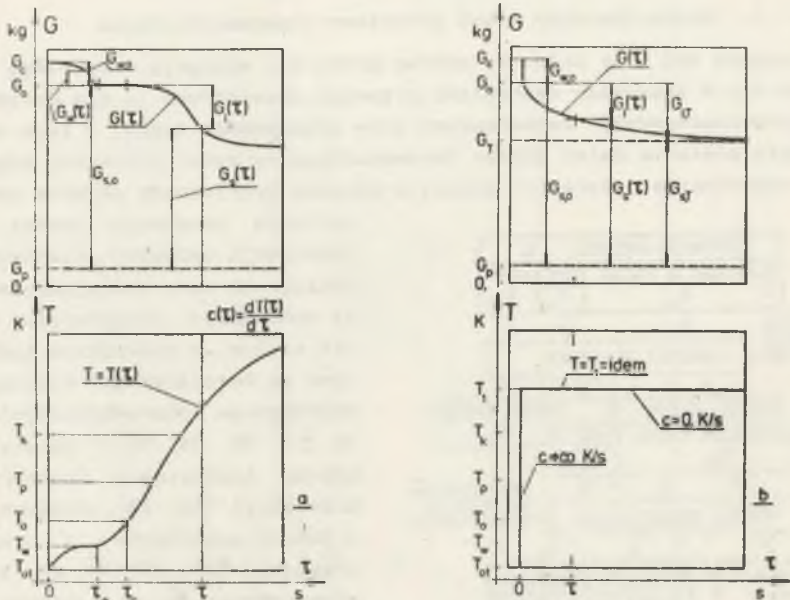
Ponieważ istotne dla rozważań są chwilowe stany przemiany, dlatego też nazwanie substratu przemiany "węglem", a produktu stałego "koksem", ma znaczenie umowne. W elementarnej porcji substancji pomija się zależność dowolnej wielkości (np. temperatury) od współrzędnej geometrycznej.

W przypadku stosowania metod różnicowych rozwiązywania problemu (rozdział 3), elementarna ilość substancji zawarta jest w objętości elementu różnicowego.

W obrębie substancji stałej uczestniczącej w procesie wyróżnić się będzie następujące składniki [52, 115, 129, 144]:

- substancję palną (podlegającą rozkładowi), G_s , kg,
- substancję mineralną (popiół), G_p , kg,
- wilgoć G_w , kg.

W pierwszej fazie ogrzewania, w zakresie temperatur $T_{ot} < T \leq T_s$, następuje odparowanie wilgoci, zaś począwszy od temperatury $T \geq T_o > T_s$ rozpoczyna się właściwy proces odgazowania. Z tego względu jego matematyczny opis odniesiony będzie do suchej substancji węgla G_o . Generowane części lotne posiadają bardzo złożony, dotąd stosunkowo słabo rozpoznany, a ponadto zmieniający się wraz z postępem przemiany odgazowania - skład chemiczny [10, 24, 37, 56, 84, 94].



Rys. 2.2. Parametry ilościowe przemiany odgazowania

a - dowolna, niemalejąca zmiana temperatury, b - skokowa zmiana temperatury - odgazowanie jednostkowe)

Na rys. 2.2 przedstawiono poglądowo charakter zmian ilości substancji uczestniczących w procesie odgazowania węgla, na tle zmian temperatury układu, w zależności od czasu trwania przemiany [93, 119, 125].

Funkcje ilości substancji $G(\tau)$, temperatury $T(\tau)$ oraz ilości odprowadzanego ciepła $Q(\tau)$ są wzajemnie uzależnione od siebie. Zależność ta jest opisana równaniami: bilansu substancji, bilansu energii oraz kinetyki przemiany.

2.1.2. Parametry ilościowe przemiany

Zasada zachowania ilości substancji w procesach chemicznych [110, 158] pozwala na określenie ilościowych zależności związanych z zachodzącą przemianą odgazowania węgla. Zgodnie z rys. 2.2a dla stanu początkowego (przy $T = T_{ot}$) całkowita ilość substancji wynosi

$$G_c = G_o + G_{w,o}. \quad (2.1)$$

zaś ilość substancji suchej

$$G_o = G_{s,o} + G_{p,o} \quad (2.2)$$

nie ulega zmianie do chwili osiągnięcia temperatury początku odgazowania $T_{ot} \leq T < T_o$, podczas gdy z układu usuwana jest wilgoć $0 \leq G_w(\tau) \leq G_{w,o}$ - szczególnie intensywnie w pobliżu temperatury $T \approx T_w < T_o$.

Po osiągnięciu temperatury T_o rozpoczyna się właściwy proces odgazowania, a wtedy przy $T > T_o$

$$G(\tau) = G_s(\tau) + G_o(\tau). \quad (2.3)$$

Ilość wydzielonych do danej chwili τ substancji lotnych wynosi

$$G_1(\tau) = G_{s,o} - G_s(\tau), \quad (2.4)$$

gdzie podstawiając $G_s(\tau)$ z równania (2.3) oraz $G_{s,o}$ z (2.2) uzyskuje się (przy założeniu $G_p \neq \text{idem}$)

$$G_1(\tau) = [G_o - G(\tau)] + [G_p(\tau) - G_{p,o}]. \quad (2.5)$$

Równanie (2.5) pozwala na bezpośrednie wyznaczenie ilości produktów lotnych metodą wagową [1, 65, 94].

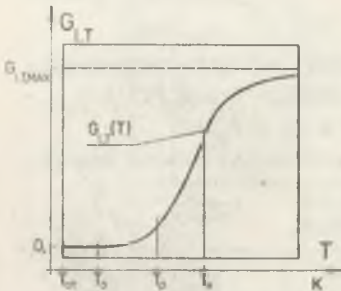
Składnik dotyczący ilości substancji mineralnej $[G_p(\tau) - G_{p,o}]$ można oszacować na podstawie danych statystycznych [47, 50, 144], względnie przyjmując $G_p = \text{idem}$ [10, 92], co oznacza, że produkty lotne rozkładu substancji mineralnej ujmowane są ilościowo razem z lotnymi produktami odgazowania substancji palnej. Postać funkcji $G(\tau)$ oraz związanych z nią bezpośrednio $G_1(\tau)$, $G_s(\tau)$ zależą, dla danego gatunku węgla, od warunków termicznych, jakie panują w układzie [27, 36, 83, 106] - zagadnienie to omówione zostało w dalszych punktach rozdziału. Szczególną uwagę należy zwrócić na dwa charakterystyczne stany graniczne (asymptotyczne) odgazowania, które proponuje się nazwać odgazowaniem zupełnym oraz odgazowaniem całkowitym [119, 125]. Stany te najłatwiej opisać oraz osiągnąć poprzez

realizację jednostkowego (tzw. izotermicznego) procesu odgazowania w ośrodku o stałej temperaturze T_1 . Przebieg takiego procesu przedstawiono na rys. 2.2b. Po dostatecznie długim czasie odgazowania osiąga się pewien stan graniczny, nazwany odgazowaniem zupełnym. Charakterystyczne wielkości dotyczące tego stanu to: $G_{s,T}$, $G_{l,T}$, przy czym

$$G_{s,T} = G_T - G_{p,T}, \quad (2.6)$$

zależnie

$$G_{l,T} = G_{s,0} - G_{s,T} = (G_{s,0} + G_{p,T}) - G_T \approx G_0 - G_T. \quad (2.7)$$



Rys. 2.3. Krzywa odgazowania zupełnego

Funkcję (2.7) $G_{l,T} = F_{l,T}(T)$ wyznacza się eksperymentalnie dla różnych temperatur, w odniesieniu do danego gatunku węgla [46, 96]. Uzyskuje się wtedy, charakterystyczną dla danego gatunku węgla, krzywą odgazowania zupełnego - rys. 2.3.

Krzywa ta osiąga, przy dostatecznie wysokich temperaturach, inny stan asymptotyczny, nazwany odgazowaniem całkowitym. Wartości asymptoty $G_{l,T,max}$ (względnie odpowiednio $G_{s,T,min}$) mają raczej tylko charakter obliczeniowy (punkty niewłaściwe). Jeżeli teraz proces odgazowania będzie zachodził w temperaturze zmieniającej się według dowolnej, niemalejącej funkcji $T = T(\tau)$ - rys. 2.2, wówczas dla każdej chwili τ , odgazowanie nie może przekroczyć stanu odgazowania zupełnego, tzn.

$$G_s(\tau) \geq G_{s,T} = T(\tau), \quad G_l(\tau) \leq G_{l,T} = T(\tau). \quad (2.8)$$

Stwierdzenie to ma istotne znaczenie przy matematycznym sformułowaniu równań kinetyki odgazowania (pkt 2.3). Przebieg przemiany odgazowania i jej charakterystyczne parametry zostaną opisane za pomocą wielkości względnych (bezwymiarowych), zdefiniowanych następująco:

- stosunek odgazowania Z

$$Z(\tau) = \frac{df}{G_{s,0}} \frac{G_l(\tau)}{G_{s,0}}, \quad Z \geq 0 \quad (2.9)$$

skąd po podstawieniu (2.5) uzyskuje się

$$Z(\tau) = \frac{G_{s,o} - G_s(\tau)}{G_{s,o}} = \frac{G_o - G(\tau)}{G_{s,o}} = \frac{G_{p,o} - G_p(\tau)}{G_{s,o}}. \quad (2.10)$$

Dla stanu odgazowania zupełnego używać należy stosunku odgazowania zupełnego Z_T

$$Z_T \stackrel{\text{df}}{=} \frac{G_{1,T}}{G_{s,o}} = 1 - \frac{G_{s,T}}{G_{s,o}} = \frac{G_o - G_T}{G_{s,o}} = \frac{G_{p,o} - G_{p,T}}{G_{s,o}}. \quad (2.11)$$

Jego maksymalna wartość Z_o dotyczy stanu odgazowania całkowitego

$$Z_o \stackrel{\text{df}}{=} \frac{G_{1,T,\max}}{G_{s,o}} = \frac{G_{s,o} - G_{s,T,\min}}{G_{s,o}}, \quad (2.12)$$

- stopień odgazowania x

$$x(\tau) \stackrel{\text{df}}{=} \frac{G_1(\tau)}{G_{1,T,\max}} = \frac{G_{s,o} - G_s(\tau)}{G_{s,o} - G_{s,T,\min}} = \frac{Z(\tau)}{Z_o}. \quad (2.13)$$

przy czym

$$0 < x(\tau) < 1.$$

- stopień zawartości substancji lotnych (dla odgazowania izotermicznego)

$$Y(\tau) \stackrel{\text{df}}{=} \frac{G_{1,T} - G_1(\tau)}{G_{1,T}} = \frac{G_{s,o} - G_{s,T}}{G_{s,o} - G_{s,T}} = \frac{Z_T - Z(\tau)}{Z_T} \\ 0 < Y < 1, \quad T = \text{idem}. \quad (2.14)$$

Wielkości te przyczyniają się do znacznego uproszczenia prowadzonej analizy i zapisu zależności.

2.2. Obazar realizacji przemiany odgazowania

2.2.1. Zakres temperatury odgazowania

Ze względu na zakres temperatury odgazowania wyodrębnia się trzy pod-obazary:

- zakres przedplastyczny (odgazowanie pierwotne) dla temperatury $T_0 \leq T \leq T_p$,
- obszar plastyczności węgla: $T_p < T \leq T_k$, a w nim temperatura T_m maksimum plastyczności,
- zakres poplastyczny (odgazowanie wtórne) $T_e \geq T > T_k$.

Analiza danych literaturowych [8, 66, 79, 126, 130, 176] dotyczących pomiarów wartości temperatur charakterystycznych: T_0 , T_p , T_m , T_k , pozwoliła na opracowanie odpowiednich zależności matematycznych, służących do przybliżonego określania tych wielkości [26, 69, 124, 125]:

- temperatura początku odgazowania

$$T_0 = 404,82 - 3,281 (v^{daf}), \text{ K} \quad (2.15)$$

- temperatura początku plastyczności

$$T_p = 818,4 - 975,2 (v^{daf}) + 1250,1 (v^{daf})^2, \text{ K} \quad (2.16)$$

- temperatura maksimum plastyczności

$$T_m = 813,8 - 291,7 (v^{daf}), \text{ K} \quad (2.17)$$

- temperatura końca plastyczności

$$T_k = 752,5 + 370,8 (v^{daf}) - 1041,7 (v^{daf})^2, \text{ K} \quad (2.18)$$

z błędem aproksymacji ca 5,6%.

Zakres plastyczności węgla ΔT_{pl} jest określony jako

$$\Delta T_{pl} \stackrel{df}{=} T_k - T_p, \quad (2.19)$$

gdzie po wstawieniu równań (2.16) i (2.18) uzyskuje się

$$\Delta T_{pl} = -65,9 + 1346,0 (v^{daf}) - 2291,8 (v^{daf})^2, \text{ K} \quad (2.20)$$

Przedział temperatury ΔT_{pl} osiąga swoją wartość maksymalną przy

$$(v^{daf})_E = 29,37\%.$$

która wynosi

$$(\Delta T_{pl})_E = 131,7 \text{ K}.$$

W powyższych wzorach wskaźnik normowy [129] zawartości części lotnych paliwa (v^{daf}) podstawiać należy w postaci ułamkowej (nie w procentach).

Warunkiem określającym koniec odgazowania jest zazwyczaj [19, 31, 47] maksymalna temperatura T_e , K, którą przyjmuje się na poziomie $< 1\ 500$ K. W przypadku analizy procesu odgazowania, realizowanego w dużej objętości np. w komorze baterii koksowniczej, można stosować inne kryteria [73, 108], np. średni gradient temperatury w komorze (pkt 3.5).

2.2.2. Krzywa odgazowania zupełnego

Parametry odgazowania zupełnego i całkowitego wyznaczono dokonując analizy wyników przeprowadzonych eksperymentów. Badaniom poddano wybraną gatunki węgla kamiennego o różnych zawartościach części lotnych (v^{daf}), w zakresie od 15 do 36% [60, 119, 125]. Uzyskane tą drogą wartości, uzupełnione następnie licznymi danymi literaturowymi [8, 36, 37, 46, 54, 57, 61, 65, 82, 88, 94, 95], pozwoliły na opracowanie zależności do obliczania stosunku odgazowania zupełnego Z_T (równania (2.7), (2.11)), według następującego algorytmu:

- dla zakresu przedplastycznego, $T_0 \leq T < T_p$:

$$Z_T = a_0 (T - T_0), \quad 0 \leq Z < Z_{Tp}, \quad (2.21)$$

gdzie współczynnik

$$a_0 = [2,0269 - 13,9752 (v^{daf}) + 51,1879 (v^{daf})^2] 10^{-4} \quad (2.22)$$

a temperaturę początku odgazowania T_0 obliczyć można z równania (2.15),

- dla zakresu poplastycznego, $T_e \geq T > T_k$

$$Z_T = Z_0 \exp \left[- \frac{a_2 Z}{T - T_0} \right]. \quad (2.23)$$

$$Z_{Tk} < Z < Z_0,$$

gdzie:

$$a_2 = 200 [3,5914 + 0,0165 (v^{daf})] \ln [0,9219 + 0,9848 (v^{daf})] \quad (2.24)$$

$$Z_0 = 0,968 (v^{daf}) [1 + 1,068 (v^{daf})]. \quad (2.25)$$

Ostatni czynnik Z_0 jest stosunkiem odgazowania całkowitego. Jest to obliczeniowa wartość (asymptotyczna i maksymalna) stosunku odgazowania zupełnego, $\lim_{T \rightarrow \infty} Z_T = Z_0$.

- dla obszaru plastycznego węgla, $T_p < T < T_k$

$$Z_T = Z_{Tp} + a_p(T - T_p), \quad (2.26)$$

przy czym

$$Z_{Tp} \leq Z_T \leq Z_{Tk},$$

gdzie

$$a_p = \frac{Z_{Tk} - Z_{Tp}}{T_k - T_p}, \quad (2.27)$$

zaś Z_{Tk} oraz Z_{Tp} oblicza się odpowiednio z równań (2.23) oraz (2.21), czyli:

$$Z_{Tp} = a_o(T_p - T_o),$$

$$Z_{Tk} = Z_o \exp \left[- \frac{a_z}{T_k - T_o} \right], \quad (2.28)$$

przy czym względny błąd powyższych aproksymacji nie przekracza 8,6%.

Temperatury charakterystyczne obszaru plastycznego (T_p , T_m , T_k), występujące w powyższych równaniach, mogą być wyznaczone doświadczalnie, względnie oszacowane za pomocą równań (2.16), (2.17), (2.18).

Krzywą odgazowania zupełnego należy ostatecznie traktować jako przemianę odgazowania paliwa, przebiegającą z nieskończenie małą szybkością ($c \approx 0$ K/s) wzrostu temperatury próbki. Wtedy w każdej chwili w układzie występuje pewnego rodzaju stan równowagowy. Praktycznie o takim przebiegu procesu można mówić wtedy, gdy szybkość wzrostu temperatury $c < 0,01$ K/s, [54, 56, 81].

2.2.3. Odgazowanie przy skokowej zmianie temperatury

Proces odgazowania przy skokowej zmianie temperatury będzie nazywany odgazowaniem jednostkowym. Zmiany temperatury wybranej porcji odgazowywanego paliwa w tym procesie opisuje funkcja

$$T(\tau) = T_o + i(\tau)[T_1 - T_o], \quad \tau > 0. \quad (2.29)$$

Zgodnie z rys. 2.2a wyodrębnia się tutaj dwa etapy przemiany:

- etap chwili początkowej $\tau = 0$, kiedy z bardzo dużą szybkością (teoretycznie $c \rightarrow \infty$ K/s) następuje wzrost temperatury o wartość $\Delta T = T_1 - T_o$, przy czym poszczególne parametry wynoszą: $Z = 0$, $X = 0$, $Y = 1$,

- stop odgazowania izotermicznego, $\tau > 0$, wtedy $c = 0 \text{ K/s}$, $T = T_1 =$
 = idem, a wielkości $Z(\tau)$, $X(\tau)$, $Y(\tau)$ zmieniają się wraz z upływem
 czasu, osiągając wartości graniczne:

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} Z(\tau) = Z_{T=T_1}, \quad \lim_{\tau \rightarrow \infty} X(\tau) = X_{T=T_1} = \frac{Z_{T=T_1}}{Z_0} \quad (2.30)$$

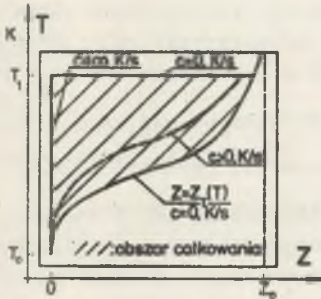
$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} Y(\tau) = 0.$$

Funkcje $Z(\tau)$, $X(\tau)$, $Y(\tau)$ mogą być określone analitycznie w oparciu o
 zależności podane w punkcie 2.3. Przebieg odgazowania jednostkowego jest
 jakościowo krańcowo odmiennym przypadkiem odgazowania zupełnego (pkt
 2.2.2).

2.2.4. Pole realizacji przemian

Konkretną przemianę odgazowania węgla charakteryzując odpowiednio zmie-
 nny temperatury T i stosunku odgazowania Z . Każda z tych wielkości jest
 funkcją czasu: $T = T_\tau(\tau)$, $Z = Z_\tau(\tau)$. Można z nich wyrugować czas, np. $\tau =$
 = $\tau(Z)$, a wtedy $T = T_\tau[\tau(Z)]$, czyli ostatecznie $T = T(Z)$. Interesujące
 jest więc rozpatrywanie procesu odgazowania
 w układzie współrzędnych (T, Z) . Obszar re-
 alizacji przemiany odgazowania paliwa sta-
 łego ograniczony jest następującymi liniami
 brzegowymi, dotyczącymi:

- odgazowanie zupełnego (pkt 2.2.2),
- odgazowania jednostkowego (pkt 2.2.3).



Rys. 2.4. Pole realizacji
 przemian odgazowania dane-
 go surowca

Pole to (obszar zakreślony) przedsta-
 wiono na rys. 2.4. Wyznaczenia krzywych od-
 gazowania $Z = Z_\tau(\tau)$, względnie $Z = Z(T)$,
 jest możliwe przy wykorzystaniu równania
 kinetyki przemiany odgazowania (pkt 2.3)
 oraz zdeterminowaniu funkcji zmian tempera-
 tury $T = T_\tau(\tau)$. Funkcja ta może być zadana
 ogólnie (programowane zmiany temperatury), według zależności

$$T(\tau) = T_0 + \int_0^\tau c(\tau') d\tau' \quad (2.31)$$

gdzie $c(\tau)$, K/s - jest programową szybkością zmian temperatury. Typowym
 przypadkiem jest ogrzewanie ze stałą szybkością [27, 53, 57, 58, 65, 95],
 tzn. $c = \text{idem}$, wtedy

$$T(\tau) = T_0 + c \tau. \quad (2.32)$$

Aby uzyskać takie zmiany temperatury, trzeba też odpowiednio przewidywać ilość doprowadzonej do układu energii (pkt. 2.4, 2.6).

2.3. Przebieg oraz intensywność procesu odgazowania

2.3.1. Równanie kinetyki przemiany elementarnej

Zgodnie z przyjętym schematem przemiany chemicznej odgazowania paliwa stałego (pkt 2.1) należy ustalić algorytm określania elementarnej ilości dG_1 substancji lotnej, generowanej w elementarnym odcinku czasu $d\tau$, z substancji stałej o pewnym stosunku odgazowania Z ; pozostającej w danych warunkach termicznych (w temperaturze T). Przeprowadzone obszerne studia literaturowe [8, 27, 56, 58, 65, 96, inne] oraz analizy własne [60, 119, 125] dotyczące tego zagadnienia, pozwoliły na przyjęcie równania wyjściowego w postaci

$$dG_1 = [G_s(\tau) - G_{s,T}]^b k(T) d\tau, \quad (2.33)$$

w którym to równaniu współczynnik szybkości przemiany $k(T)$ określony jest funkcją [81, 93]

$$k(T) = k_0 \exp\left(-\frac{a_k}{T}\right), \quad \frac{1}{s}. \quad (2.34)$$

Występujące w równaniu (2.34) czynniki k_0 , a_k przyjmują wartości charakterystyczne dla danego paliwa (są funkcją np. zawartości części lotnych (v^{daf}) węgla odgazowywanego - pkt 2.3.3).

Przeprowadzone analizy numeryczne, dotyczące wykładnika (b) w równaniu (2.33), wykazały [119, 125], że wykładnik ten przyjmuje, jako najbardziej prawdopodobną, wartość równą jedności. Biorąc to pod uwagę, a także definicje (2.9), (2.11), równanie (2.33) można przedstawić w postaci

$$dZ = -(Z - Z_T) k(T) d\tau. \quad (2.35)$$

Równanie różniczkowe (2.35) rozwiązać należy przy warunku początkowym typu:

$$\text{dla } \tau = \tau_1, \quad Z = Z_1, \quad (\text{np. } \tau = 0, Z = 0). \quad (2.36)$$

Podstawowe równanie kinetyki odgazowania (2.33), (2.35) zostało tak zbudowane, że czyni zadość warunkom i ograniczeniom sformułowanym w punkcie (2.1.2) w postaci nierówności (2.8). Liczne podawane w literaturze [8, 27, 36, 53, 57, 81, 95, 96] równania różniczkowe tego typu nie spełniają powyższych warunków, a tym samym nie ujmują wiernie istotnych cech fizycznych przemiany odgazowania.

Całka równania (2.35) jest całką krzywoliniową, określoną w obszarze realizacji przemiany odgazowania - rys. 2.5, pkt 2.2.4.

Wyznaczenie tej całki jest możliwe po określeniu funkcji $T = T_{\tilde{c}}(\tilde{c})$, np. za pomocą równania (2.31), względnie funkcji odwrotnej $\tilde{c} = \tilde{c}_T(T)$. W pierwszym przypadku uzyskuje się

$$dZ = -(Z - Z_{T=T_{\tilde{c}}(\tilde{c})}) k(T = T_{\tilde{c}}(\tilde{c})) \cdot d\tilde{c}, \quad (2.37)$$

co ostatecznie pozwala wyznaczyć zależność $Z = Z_{\tilde{c}}(\tilde{c})$, a wtedy, mając do dyspozycji funkcję (2.31), uzyskuje się wynik w formie $Z = Z(T)$. Wygodniej jest czasem całkowanie równania (2.35) wykonać bezpośrednio podług temperatury, korzystając ze związku między różniczkami $d\tilde{c}$ oraz dT w postaci

$$dT = c d\tilde{c}, \quad (2.38)$$

co podstawione do (2.35) daje

$$dZ = -(Z - Z_T) \frac{k(T)}{c} dT, \quad (2.39)$$

a wtedy uzyskuje się, po scałkowaniu (2.39), bezpośrednio zależność $Z = Z(T)$, przy zastrzeżeniu, że $c \neq 0$. W przypadku procesu izotermicznego ($c = 0$, $T = \text{idem}$, $dT = 0$) nie można korzystać z (2.39), a jedynie z (2.37).

2.3.2. Przebieg przemiany odgazowania

W pierwszym rzędzie należy dokonać analizy możliwości całkowania równania (2.35), względnie jego odmian (2.37), (2.39), wzdłuż skrajnych linii brzegowych obszaru - rys. 2.4. Dla odgazowania jednostkowego (punkt 2.2.3), szybkość zmian temperatury jest funkcją "delta" Diraca [29, 48]

$$c(\tilde{c}) = \delta(\tilde{c}) (T_1 - T_0), \quad (2.40)$$

a wtedy dla:

- etapu chwili początkowej ($\tilde{c} = 0$): szybkość $c \rightarrow \infty$, K/s, z (2.39) wynika, że $dZ = 0$, a tym samym przemiana jest linią ($Z = \text{idem}$) równoległą do osi temperatury, w zakresie temperatury od T_0 do T_1 .
- etapu odgazowania izotermicznego ($\tilde{c} > 0$): szybkość $c = 0$, K/s, $T = T_1 = \text{idem}$, $dT = 0$, a w równaniu (2.37) dodatkowo $Z_{T=T_1} = \text{idem}$, $k(T = T_1) = \text{idem}$ i jego całka wyraża się

$$\ln(Z - Z_{T_1}) = k(T_1) \tilde{c} + \text{stała}, \quad (2.41)$$

a po uwzględnieniu warunku początkowego (2.36)

$$\ln \frac{Z_T - Z}{Z_{T_1} - Z} = -k(T_1) \tau \quad (2.42)$$

Funkcję $Z = Z(\tau)$, przy $T = T_1 = \text{idem}$, można także zapisać za pomocą stopnia $Y(\tau)$ zawartości substancji lotnych, (równanie (2.14)), uzyskując

$$Y(\tau) = \exp [-k(T) \tau], \quad T = T_1 = \text{idem}. \quad (2.43)$$

Stosunek odgazowania $Z(\tau)$ jest funkcją rosnącą wraz z upływem czasu τ osiagającą wartość asymptotyczną Z_{T_1} . Stopień $Y(\tau)$ maleje wtedy od jedności do zera.

Dla przemiany odgazowanie zupełnego (pkt 2.2.2), w dowolnej chwili ma miejsce równość $Z(\tau) = Z_T$. Elementarną zmianę stosunku odgazowania dZ oblicza się nie z równania (2.35), lecz bezpośrednio jako

$$dZ = dZ_T = \left(\frac{dZ_T}{dT} \right) dT. \quad (2.44)$$

Pochodną $\left(\frac{dZ_T}{dT} \right)$ w poszczególnych obszarach wyznacza się w oparciu o równania (2.21), (2.23), (2.26):

$$\text{ - dla } T_0 \leq T < T_p, \quad \left(\frac{dZ_T}{dT} \right) = a_0. \quad (2.45)$$

$$\text{ - dla } T_p \leq T < T_k, \quad \left(\frac{dZ_T}{dT} \right) = a_p. \quad (2.46)$$

$$\text{ - dla } T_k < T < T_0, \quad \left(\frac{dZ_T}{dT} \right) = \frac{Z_0 a_Z}{(T - T_0)^2} \exp\left(-\frac{a_Z}{T - T_0}\right). \quad (2.47)$$

Całkową zmianę stosunku odgazowania

$$\Delta Z_{1-2} = Z_2 - Z_1, \quad \text{ze czas } \Delta \tau_{1-2} = \tau_2 - \tau_1,$$

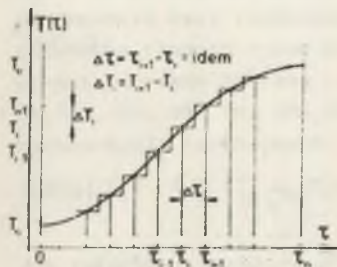
w którym temperatura substancji zmieniła się według dowolnej funkcji $T = T_\tau(\tau)$, w zakresie od T_1 do T_2 , wyznacza się przez całkowanie równania (2.37) lub równania (2.39). Przyrosty ΔZ_{1-2} wyrażają się wtedy wzorami:

$$\Delta Z_{1-2} = - \int_{\tau_1}^{\tau_2} [Z(\tau) - Z_{T=T_\tau(\tau)}] k(T = T_\tau(\tau)) d\tau, \quad (2.48)$$

$$\Delta Z_{1-2} = - \int_{T_1}^{T_2} [Z(T) - Z_T] \frac{k(T)}{c(T)} dT. \quad (2.49)$$

Jeżeli granice całkowania ustalone zostaną jako

$$\tau_1 = 0, \quad \tau_2 = \tau \quad \text{dla (2.48), względnie} \quad T_1 = T_0, \quad T_2 = T$$



Rys. 2.5. Podział różnicowy funkcji temperatury

dla (2.49), wtedy uzyskuje się bezpośrednio zależności $Z = Z_\tau(\tau)$, czy odpowiednio $Z = Z(T)$. Obliczenie całek (2.48) czy też (2.49) na drodze analitycznej jest możliwe tylko w pewnych przypadkach szczególnych ($c = 0$, $c \rightarrow \infty$, $c = \text{idem}$) [27, 36, 81]. W przypadku ogólnym należy skorzystać z metod numerycznych [29, 125, 159]. W tym celu dowolną funkcję zmiany temperatury $T = T(\tau)$ zastępuje się linią "schodkową" - rys. 2.5, która na wybranych odcinkach czasu $\Delta\tau_i = \tau_{i+1} - \tau_i$ jest izotermą $T_i = \text{idem}$ (wartości dyskretne).

Przyjmując stały krok czasowy $\Delta\tau = (\tau_{i+1} - \tau_i) = \text{idem}$, uzyskuje się odpowiednie skoki temperatury $\Delta T_i = T_{i+1} - T_i$, które zazwyczaj nie są sobie równe, tzn. $\Delta T_i \neq \Delta T_{i-1}$. Jeżeli interesujący odcinek czasu został podzielony na "n" kroków czasowych, tzn.

$$\tau = \sum_{i=1}^n \Delta\tau_i = n \Delta\tau, \quad \text{przy} \quad \Delta\tau_i = \Delta\tau = \text{idem}, \quad (2.50)$$

wtedy

$$T = T_0 + \sum_{i=1}^n \Delta T_i \quad (2.51)$$

oraz

$$Z = \sum_{i=1}^n \Delta Z_i. \quad (2.52)$$

Zmiany stosunku odgazowania ΔZ_i obliczać należy jak dla procesu izotermicznego, zachodzącego przy temperaturze T_i i bieżącej wartości stosun-

ku odgazowania Z_1 . Można skorzystać z równania (2.35), po przetransponowaniu go do postaci różnicowej [29, 125, 159]

$$\Delta Z_1 \approx -(Z_1 - Z_{T=T_1}) k(T = T_1) \Delta \tau \quad (2.53)$$

Równanie (2.53), chociaż bardzo dogodne do obliczeń, wprowadza jednak dość istotne ograniczenie kroku czasowego $\Delta \tau$. Zgodnie z uwagami podanymi w punkcie 2.1.2 (nierówności (2.8)) spełniony musi być warunek

$$\Delta Z_1 < (Z_{T=T_1} - Z_1), \quad (2.54)$$

co pociąga za sobą ograniczenie kroku czasowego

$$\Delta \tau_1 < \frac{1}{k(T = T_1)}, \quad \text{czyli} \quad \Delta \tau < \Delta \tau_1. \quad (2.55)$$

To niewygodne ograniczenie można ominąć w sposób następujący: korzysta się z równania (2.42), pisząc go dla chwili τ_1 , a następnie dla chwili $(\tau_1 + \Delta \tau_1)$, czyli:

$$\ln\left(\frac{Z_{T=T_1} - Z_1}{Z_{T=T_1} - Z_{T=T_1}}\right) = -k(T = T_1) \tau_1, \quad (2.56)$$

$$\ln\left(\frac{Z_{T=T_1} - (Z_1 + \Delta Z_1)}{Z_{T=T_1} - Z_{T=T_1}}\right) = -k(T = T_1) (\tau_1 + \Delta \tau). \quad (2.57)$$

Odejmując stronami (2.57) i (2.56) dochodzi się po przekształceniach do zależności

$$\Delta Z_1 = (Z_{T=T_1} - Z_1) \left\{ 1 - \exp[-k(T = T_1) \Delta \tau] \right\} \quad (2.58)$$

która spełnia warunek (2.54), niezależnie od wielkości kroku czasowego $\Delta \tau$.

2.3.3. Parametry równania kinetyki

Poszukiwanymi w tym przypadku parametrami były współczynniki k_0 , a_k występujące w równaniu (2.34). Współczynniki te określa się dokonując analizy wyników eksperymentów, w czasie których wyznaczano funkcje zmian stosunku $Z(\tau)$. Zależność tę można wyznaczyć doświadczalnie metodą bezpośrednią (przez pomiar zmian masy próbki odgazowywanej $G(\tau)$), tzw. metodą wagi termicznej [1, 8, 93, 106], względnie przez pomiar ilości wydzielonych substancji lotnych $G_1(\tau)$, [27, 56, 58, 64].

Ze względu na zmiany temperatury próbki $T(\tau)$ stosowana bywa metoda odgazowania jednostkowego (izotermicznego) - pkt 2.2.3 [46, 56, 81, 119], a także można stosować programowane zmiany temperatury, najczęściej przy stałej szybkości wzrostu temperatury ($c = \text{idem}$) [53, 58, 61].

Równanie (2.43) stwarza, w oparciu o znajomość przebiegu odgazowania izotermicznego, dogodnie możliwości do wyznaczenia wartości współczynnika szybkości przemiany $k(T)$, a tym samym, zgodnie z (2.34), możliwość określenia k_0 oraz a_k . Zagadnienie to było także przedmiotem badań własnych. Za pomocą specjalnego układu pomiarowego [119, 125], działającego na zasadzie wagi termicznej, wykonano systematyczne pomiary przebiegu odgazowania różnych typów węgla, w szerokim zakresie temperatury. Uzyskane wyniki, a także zebrany szeroki materiał danych literaturowych [8, 53, 54, 57, 65, 82, 94, 95, 96, 140], pozwoliły na opracowanie podanych niżej aproksymacji funkcyjnych:

- dla $T_0 \leq T \leq (T_p - 75,0)$,

$$k(T) = k_{01} \exp\left(-\frac{a_{k1}}{T}\right), \quad (2.59)$$

gdzie:

$$k_{01} = -0,3507 + 3,295 (v^{daf}) - 5,9395 (v^{daf})^2, \quad (2.60)$$

$$a_{k1} = -3567,53 + 32041,3 (v^{daf}) - 54260,5 (v^{daf})^2, \quad (2.61)$$

- dla $T_e > T > (T_p + 25,0)$,

$$k(T) = k_{02} \exp\left(-\frac{a_{k2}}{T}\right) \quad (2.62)$$

gdzie:

$$k_{02} = -0,1107 + 2,1862 (v^{daf}) - 2,0396 (v^{daf})^2, \quad (2.63)$$

$$a_{k2} = 2222,4 + 2939,28 (v^{daf}) - 713,05 (v^{daf})^2, \quad (2.64)$$

- dla $(T_p - 75,0) \leq T \leq (T_p + 25,0)$,

$$k(T) = k_1 + a_k [T - (T_p - 75,0)], \quad (2.65)$$

gdzie:

$$a_k = \frac{k_2 - k_1}{100}, \quad (2.66)$$

$$k_1 = k_{01} \exp\left(-\frac{a_{k1}}{T_p - 75,0}\right), \quad (2.67)$$

$$k_2 = k_{01} \exp\left(-\frac{a_{k2}}{T_p + 25,0}\right). \quad (2.68)$$

Temperatury graniczne (T_o , T_p , T_k), występujące w powyższym algorytmie, określać można w oparciu o równania punktu 2.2.1. Należy zauważyć, że ostatecznie wartości współczynników (a_k , k_o) oblicza się w przedstawionym algorytmie, jako wielkości zależne od gatunku węgla (normowej zawartości części lotnych v^{daf}), a także od temperatury. Chociaż błąd uzyskanych aproksymacji funkcyjnych wynosi $\sim 9,1\%$, to jednak dosyć trudno zająć stanowisko odnośnie do dokładności obliczeń całego algorytmu. Na tę dokładność wpływają takie czynniki, jak: przyjęcie postaci równań wyjściowych (2.34), (2.35), dokładność wyników pomiarów, błąd aproksymacji funkcyjnej, przyjęcie liczby parametrów charakteryzujących gatunek węgla (v^{daf}) itp.

Podane w tym rozdziale zależności posiadają tę zaletę, że pozwalają na wyznaczenie chwilowych, całkowitych ilości substancji - zarówno substancji stałej, poddanej procesowi odgazowania, jak również globalnych ilości lotnych produktów odgazowania. Ma to istotne znaczenie przy matematycznym opisie procesu odgazowania, zachodzącego w dużej objętości paliwa (pkt 3). Znane z literatury [27, 36, 54, 58, 65, 95] równania i zależności dotyczące tego zagadnienia stanowią zazwyczaj algorytmy kinetyki dla wybranych składników (nie wszystkich) produktów odgazowania, co jest niewystarczające ze względów wyżej podanych.

2.4. Ciepło przemiany odgazowania

2.4.1. Metoda analizy zagadnienia

Przebieg procesu odgazowania paliw i zmiany temperatury odgazowywanej substancji są ściśle powiązane z intensywnością dostarczenia energii termicznej do układu. Całkowita ilość tej energii (sięgająca wartości ok. $1,6 \text{ MJ/kg}$ [10, 50]), jaka jest niezbędna do wyprodukowania koksu, jest wielkością znaczną. Z tego powodu, możliwie dokładne określenie jednostkowego ciepła przemiany odgazowania paliwa posiada duże znaczenie techniczne. Wielkość jednostkowego ciepła była przedmiotem licznych analiz i badań [17, 75, 83, 99, 164, 172], gdzie stosowano metody doświadczalno-pomiarowe tej wielkości [83, 89, 138], a niekiedy metodę bilansu energii całego procesu [90, 150]. Duże rozbieżności w uzyskiwanych wartościach ciepła reakcji chemicznej [99, 139, 163] (odchylenia większe niż 200%, - toteż wskazują na konieczność udoskonalenia metody badawczej, uwzględnienia wszystkich czynników decydujących o wyniku. Pownego uporządkowania wy-

może również sama definicja ciepła odgazowania (koksowania) [83, 115, 164, 172]. Przyjęty w tej pracy sposób postępowania pozwala na wyznaczenie jednostkowego ciepła odgazowania przy umownej granicy końca procesu (określonej stosunkiem odgazowania Z_0 , temperaturą T_0) oraz różnym przebiegu samej przemiany. Przedstawione poniżej ujęcie tego zagadnienia polega - ogólnie biorąc - na tym, że wychodzi się z różniczkowego (chwilowego) bilansu energii elementarnej przemiany odgazowania. Całkowanie tego równania, według krzywej przebiegu samej przemiany $Z = Z(T)$, prowadzi do wyznaczenia interesujących wielkości całkowitych. Takie ujęcie problemu wskazało na konieczność uwzględnienia nowych parametrów i wielkości charakterystycznych, decydujących o zapotrzebowaniu ciepła i przebiegu procesu odgazowania.

2.4.2. Bilans energii przemiany elementarnej

W oparciu o I zasadę termodynamiki sporządzony zostanie różniczkowy bilans energii elementarnej przemiany odgazowania. Polega to na tym, że rozpatruje się zmiany zachodzące w elemencie czasu $d\tau$, kiedy temperatura układu zmienia się z wartości T o różniczkę dT (do wartości $T + dT$), z układu odpływa wtedy pewna ilość substancji lotnych dG_1 o określonej energii, przyczyniając się do zmiany masy i energii układu. Wszystko to zachodzić może dzięki elementarnej porcji ciepła dQ doprowadzonego do reaktora.

Przy sporządzaniu bilansu energii należy w tym przypadku brać pod uwagę tzw. bezwzględną entalpię substancji uczestniczących w procesie przemiany chemicznej [52, 110, 158]. Bezwzględną entalpię określono w oparciu o normalną entalpię dewaluacji (wartość opałową) substancji.

Wychodząc z różniczkowej formy równania bilansu energii w postaci [110, 158]

$$dH_d = dH_u + dH_w \quad (2.70)$$

gdzie indeksy dotyczą:

d - energii doprowadzonej,

u - energii układu,

w - energii wyprowadzonej,

należy przyjąć zgodnie z rys. 2.6:

$$dH_d = dQ, \quad (2.71)$$

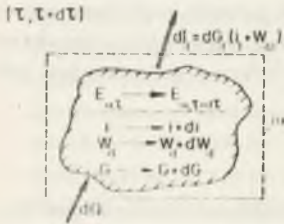
$$dH_w = dG_1 (1 + W_{d,1}), \quad (2.72)$$

$$dH_u = T_{u,0} dG_1 + dH_0 = T_{u,0} dG_1. \quad (2.73)$$

zależ:

$$E_{u,\tau} = G_s (i_s + w_{d,s}) + G_p + i_p. \quad (2.74)$$

$$E_{u,\tau+d\tau} = (G_s + dG_s) [(i_s + di_s) + (w_{d,s} + dw_{d,s})] + G_p (i_p + di_p). \quad (2.75)$$



Rys. 2.6. Model do chwilowego bilansu energii

Pomiędzy ilością wydzielonych substancji lotnych a zmianą masy układu istnieje związek

$$dG_s = -dG_l. \quad (2.76)$$

wynikający z równania (2.4).

Elementarnej przemianie odgazowania towarzyszą zmiany: wartości opałowej substancji palnej (o wartość $dw_{d,s}$), jej entalpii fizycznej (di_s) i entalpii substancji mineralnej (di_p).

Podstawiając równania od (2.71) do (2.76) w równaniu (2.70) uzyskuje się po uporządkowaniu

$$dQ = G_s (di_s + dw_{d,s}) + G_p di_p + dG_l [(i_l - i_s) + (w_{d,l} - w_{d,s})]. \quad (2.77)$$

Równanie (2.77) posiada fundamentalne znaczenie do rozwiązania zagadnienia ciepła przemiany odgazowania.

2.4.3. Jednostkowe ciepło przemiany

Elementarne ciepło przemiany dQ wygodnie jest odnieść do początkowej ilości substancji odgazowywanej G_0 , określonej równaniem (2.2). Definiując wielkość

$$dq = \frac{dQ}{G_0}, \quad (2.78)$$

a następnie uwzględniając w niej związki:

$$G_s = (1 - A_0)(1 - Z)G_0, \quad (2.79)$$

$$G_p = A_0 G_0. \quad (2.80)$$

$$dG_1 = (1 - A_0)G_0 dZ, \quad (2.81)$$

wynikające z definicji wielkości podanych w punkcie 2.1, uzyskuje się zależność

$$dq = (1 - A_0) \left\{ \left[(1 - Z)(di_s + dw_{d,s}) + \frac{A_0}{1 - A_0} di_p \right] + \left[(i_1 - i_s) + (w_{d,1} - w_{d,s}) \right] dZ \right\}. \quad (2.82)$$

Zmiany entalpii fizycznych wynoszą:

$$di_s = c_s dT, \text{ dla substancji pólnej,} \quad (2.83)$$

$$di_p = c_A dT, \text{ dla substancji mineralnej.} \quad (2.84)$$

Podany w punkcie 2.5.2 algorytm do obliczania bieżącej wartości entalpii chemicznej $w_{d,s}$ substancji pólnej, dostarcza zależności ostatecznej w formie

$$w_{d,s} = f_w(Z) w_{d,0}, \quad (2.85)$$

a wtedy

$$dw_{d,s} = w_{d,0} f'_w(Z) dZ. \quad (2.86)$$

Wstawiając równania (2.83) do (2.86) w równaniu (2.82) uzyskuje się po uporządkowaniu

$$dq = (1 - A_0) \left\{ \left[(1 - Z)c_s + \frac{A_0}{1 - A_0} c_A \right] dT + \left[(1 - Z)w_{d,0} f'_w(Z) + (i_1 - i_s) + (w_{d,1} - w_{d,s}) \right] dZ \right\}. \quad (2.87)$$

Równanie (2.87) jest tak zbudowane, że wyodrębnić w nim można dwa charakterystyczne składniki

$$dq = dq_T + dq_Z \quad (2.88)$$

gdzie:

$$dq_T = (1 - A_0) \left[(1 - Z)c_s + \frac{A_0}{1 - A_0} c_A \right] dT, \quad (2.89)$$

$$dq_Z = (1 - A_0) \left[(1 - Z) w_{d,0} f'_W(Z) + (i_1 - i_s) + (w_{d,1} - w_{d,s}) \right] dZ. \quad (2.90)$$

Pierwszy z tych składników dq_T związany jest bezpośrednio ze zmianą temperatury układu dT , a drugi dq_Z - uzależniony jest od postępu przemiany odgazowania, czyli zmiany stosunku odgazowania dZ .

Generalnie więc poszukiwać można zmian ciepła jednostkowego jako funkcji

$$q = f_q(T, Z), \quad (2.91)$$

a jego różniczki w formie

$$dq = \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_Z dT + \left(\frac{\partial q}{\partial Z} \right)_T dZ. \quad (2.92)$$

Porównując równania (2.92) oraz (2.87) uzyskuje się związek

$$\left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_Z = (1 - A_0) \left[(1 - Z) c_s + \frac{A_0}{1 - A_0} c_A \right]. \quad (2.93)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial q}{\partial Z} \right)_T &= (1 - A_0) \left[(1 - Z) w_{d,0} f'_W(Z) + (i_1 - i_s) + \right. \\ &\quad \left. + (w_{d,1} - w_{d,s}) \right]. \end{aligned} \quad (2.94)$$

Aby ustalić rodzaj różniczki dq , należy zbadać związek pomiędzy jej pochodnymi mieszanymi:

z (2.93) i (2.94) wyznaczają się:

$$\frac{\partial^2 q}{\partial T \partial Z} = -(1 - A_0) c_s. \quad (2.95)$$

$$\frac{\partial^2 q}{\partial Z \partial T} = -(1 - A_0) c_s + (1 - A_0) \frac{\partial}{\partial T} (i_1 + w_{d,1}). \quad (2.96)$$

Równania (2.95) i (2.96) wskazują, że zachodzi relacja

$$\frac{\partial^2 q}{\partial T \partial Z} \neq \frac{\partial^2 q}{\partial Z \partial T}. \quad (2.97)$$

co świadczy o tym, że różniczka ciepła dq - równanie (2.87) - nie jest różniczką zupełną. Całkowanie równania (2.87) realizowane może być wzdłuż

linii przemiany odgazowania $Z = Z(T)$, opisanej równaniem (2.49), w obrębie obszaru całkowania (pkt 2.2.4. rys 2.4). Uzyskane wyniki, zależnie od drogi całkowania, przedstawiono w punkcie 2.6 tej pracy.

2.4.4. Chwilowe zapotrzebowanie ciepła

Wielkość chwilowego strumienia ciepła jednostkowego, dopływającego do układu, obliczonego jako

$$\dot{q} = \frac{df}{dT} \frac{dq}{dT} \quad (2.98)$$

wyznaczona może być z równania (2.87)

$$\dot{q} = \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_Z \frac{dT}{dT} + \left(\frac{\partial q}{\partial Z} \right)_T \frac{dZ}{dT} \quad (2.99)$$

przy czym pochodne cząstkowe występujące w równaniu (2.99) określone są równaniami (2.93) i (2.94).

Korzystając dodatkowo z (2.38) i (2.39) w równaniu (2.99) uzyskuje się

$$\dot{q} = \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_Z c + \left(\frac{\partial q}{\partial Z} \right)_T (Z_T - Z) k(T) \quad (2.100)$$

Chwilowe zapotrzebowanie ciepła zależy od charakteru funkcji zmian temperatury i stosunku odgazowania paliwa. Równania (2.100), (2.38), (2.39) określają jednoznacznie trzy funkcje $T(\tau)$, $Z(\tau)$, $\dot{q}(\tau)$ powiązane ze sobą i wzajemnie uzależnione. Jeżeli którakolwiek z nich zostanie określona odgórnie, wtedy dwie pozostałe nie mogą być przyjmowane dowolnie. Związek ten ma istotne znaczenie przy zagadnieniu programowania przebiegu odgazowania; chcąc np. zapewnić liniowość zmiany temperatury ($c = \text{idem}$), należy doprowadzić do układu energię, zgodnie z równaniem (2.100), a zmiany stosunku odgazowania określone będą w oparciu o algorytm podany w punkcie 2.3.2.

2.4.5. Efekty egzo- i endotermiczne

Analizując składniki równania (2.87), (w zapisie (2.88)), z uwagi na znak przyjmowanych wartości liczbowych, stwierdzić można, że

$$dq_T = \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_Z dT \geq 0, \quad (2.101)$$

przy czym

$$\left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_Z > 0 \quad \text{oraz} \quad dT \geq 0, \quad (2.102)$$

zaś

$$dq_Z = \left(\frac{\partial q}{\partial Z} \right)_T dZ \leq 0, \quad (2.103)$$

przy czym

$$\left(\frac{\partial q}{\partial Z} \right)_T \leq 0, \quad dZ > 0 \quad (2.104)$$

czyli, że składnik dq_T związany ze zmianą entalpii układu jest dodatni (przy $dT > 0$), zaś pomimo, że $dZ > 0$, to dq_Z może przyjmować różny znak. Dzieje się to tak ze sprawą znaku pochodnej $\left(\frac{\partial q}{\partial Z} \right)_T$. Znak jej analizować można na podstawie wzoru (2.94).

Jeżeli

$$\left(\frac{\partial q}{\partial Z} \right)_T > 0 \quad (2.105)$$

wtedy można mówić o tzw. efektach endotermicznych przemiany, zaś w przypadku gdy

$$\left(\frac{\partial q}{\partial Z} \right)_T < 0 \quad (2.106)$$

w układzie występują efekty egzotermiczne.

Korzystając z tych relacji oraz równania (2.94) ustalić łatwo, że dla efektu endotermicznego

$$w_{d,0} (1 - Z) f'_W(Z) > [(i_s - i_l) + (w_{d,s} - w_{d,l})] \quad (2.107)$$

zaś przypadek

$$w_{d,0} (1 - Z) f'_W(Z) < [(i_s - i_l) + (w_{d,s} - w_{d,l})] \quad (2.108)$$

dotyczy efektów egzotermicznych.

Analiza ilościowa nierówności (2.107) i (2.108) została przedstawiona w punkcie 2.6.

Przekształcając równania (2.92), (2.93), (2.94) wraz z (2.39) do postaci

$$dq = \left[\left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_Z + \left(\frac{\partial q}{\partial Z} \right)_T (Z_T - Z) \frac{k(T)}{c} \right] dT \quad (2.109)$$

analizować można wielkość zapotrzebowania ciepła przemiany na jednostkę temperatury próbki paliwa.

2.4.6. Całkowe ciepło przemiany odgazowania

Operacja całkowania równania różniczkowego (2.87) dokonana może być w obszarze określonym w punkcie (2.2), rys. 2.4, po ustalonych krzywych $Z = Z(T)$. Za pomocą równania (2.109) uzyskuje się wyrażenie

$$q = \int_{T_0}^T \left[\left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_Z + \left(\frac{\partial q}{\partial Z} \right)_{T'} (Z_{T'} - Z) \frac{k(T')}{c} \right] dT'. \quad (2.110)$$

Podobnie jak w równaniu (2.87) również i w (2.110) wyodrębnić można dwa charakterystyczne składniki; wtedy

$$q = q_T + q_Z. \quad (2.111)$$

Zgodnie z treścią wniosków punktu 2.4.4, składnik q_T równania (2.111) nie może być nigdy funkcją malejącą, podczas gdy drugi składnik q_Z może być w pewnym zakresie parametrów funkcją rosnącą, względnie malejącą.

Wartość całkowego ciepła przemiany odgazowania zależy więc zgodnie z (2.110) od:

- temperatury początku T_0 i końca T procesu,
- funkcji szybkości zmian temperatury $c(\tilde{z})$, drogi całkowania, $Z = Z(T)$,
- parametrów charakteryzujących dany gatunek odgazowywanego paliwa.

Do przeprowadzenia analizy ilościowej uzyskanych zależności potrzebna jest znajomość funkcji do obliczenia wszystkich składników równania (2.87). Potrzebne algorytmy przedstawiono w punkcie 2.5, zaś wybrane wyniki przeprowadzonych obliczeń zaprezentowano w punkcie 2.6.

2.5. Własności termodynamiczne substratów i produktów przemiany odgazowania

2.5.1. Entalpia fizyczna substancji stałej

Entalpię fizyczną odgazowywanej substancji stałej oblicza się [52, 110, 158] jako nadwyżkę entalpii bezwzględnej ponad stan odniesienia (parametry normalne T_n, p_n). W tym przypadku jest ona funkcją temperatury

$$i_f(T) = \int_{T_n}^T c_p(T') dT' = c_p \Big|_{T_n}^T (T - T_n), \quad (2.112)$$

gdzie:

$c_p(T)$ - rzeczywiste ciepło właściwe węgla,

$c_p \Big|_{T_n}^T$ - średnia, w zakresie temperatur $(T_n + T)$, właściwa pojemność cieplna węgla.

Wielkości te są uzależnione od zawartości i własności termicznych substancji palnej, substancji mineralnej (popiołu), wilgoci [44, 103, 109, 144, 180, 194].

O ile dla c_p substancji mineralnej (popiołu) oraz wilgoci można przyjąć wartości przybliżone (przeciętne) [3, 42, 50, 52] (wynoszące odpowiednio ok. 950 J/kg K oraz 4,19 kJ/kg K), to ciepło właściwe substancji palnej jest wielkością wymagającą dokładniejszego zdeterminowania, a to głównie ze względu na silne uzależnienie od gatunku paliwa, a także ze względu na fakt, że substancja palna stanowi główny składnik węgla [41]. Analiza obszernych danych literaturowych, dotyczących badania i pomiarów ciepła właściwego substancji palnej węgla [4, 44, 62, 109, 127, 188, 195], pozwoliła na opracowanie następujących zależności do obliczenia tej wielkości [125]:

- dla $t \leq 100^\circ\text{C}$

$$c_p(t) = 1015,32 + 812,26 (v^{\text{daf}}), \quad \text{J/kg K}, \quad (2.113)$$

- dla $100^\circ\text{C} < t \leq 300^\circ\text{C}$

$$c_p(t) = C_0 + C_1 t + C_2 t^2 + C_3 t^3, \quad \text{J/kg K}, \quad (2.114)$$

gdzie:

$$C_0 = 850,0 + 680,0 (v^{\text{daf}}),$$

$$C_1 = 2,644 + 2,115 (v^{\text{daf}}),$$

$$C_2 = 0,519 + 0,408 \cdot 10^{-4} (v^{\text{daf}}),$$

$$C_3 = 0,281 + 0,224 \cdot 10^{-5} (v^{\text{daf}}),$$

(2.115)

- dla $300^\circ\text{C} < t \leq 1100^\circ\text{C}$,

$$c_p(t) = d_0 + d_1 t + d_2 \ln\left(\frac{t}{100} - 2\right), \quad \text{J/kg K}, \quad (2.116)$$

gdzie:

$$\begin{aligned}d_0 &= 1665,05 + 1024,19 (v^{daf}), \\d_1 &= 0,778 (v^{daf}) - 0,311, \\d_2 &= 341,55 - 855,47 (v^{daf}),\end{aligned}\tag{2.117}$$

- dla $t > 1100^\circ\text{C}$,

$$c_p(t) = 2073,0 [1,05 - 0,2 (v^{daf})], \quad \text{J/kg K.} \tag{2.118}$$

W powyższych równaniach parametr (v^{daf}) oznacza normowy parametr zawartości części lotnych węgla [129]. Tak obliczane rzeczywiste ciepło właściwe należy wstawiać bezpośrednio do równań, np.: (2.83), (2.89), (2.93) itd.

Jeżeli trzeba znać wartość entalpii fizycznej substancji palnej wtedy wygodniej jest posługiwać się średnim ciepłem właściwym - równanie (2.112). Równania od (2.113) do (2.118) były podstawą do opracowania następujących formuł średniego ciepła właściwego substancji palnej (dla zakresu temperatur od t_n do t):

- dla $t \leq 100^\circ\text{C}$

$$c_p \Big|_{t_n}^t = 1015,32 + 812,26 (v^{daf}), \quad \text{J/kg K.} \tag{2.119}$$

- dla $100^\circ\text{C} < t \leq 300^\circ\text{C}$

$$\begin{aligned}c_p \Big|_{t_n}^t &= \left[e_0 + e_1 [(t - 10^2) + 1,555 (t^2 - 10^4) + \right. \\&\left. + 2,2 \cdot 10^{-4} (t^3 - 10^6) - 0,825 \cdot 10^{-6} (t^4 - 10^8)] \right] / (t - t_n), \text{ J/kg K,}\end{aligned}\tag{2.120}$$

gdzie:

$$\begin{aligned}e_0 &= (373,15 - T_n) [1015,32 + 812,26 (v^{daf})], \\e_1 &= 850,0 + 680,0 (v^{daf}),\end{aligned}\tag{2.121}$$

- dla $300^{\circ}\text{C} < t \leq 1100^{\circ}\text{C}$,

$$c_p \Big|_{t_n}^t = \left\{ e_2 + e_3 (t - 300) + e_4 (t^2 - 9 \cdot 10^4)/2 + \right. \\ \left. + e_5 \left[(t - 200) \ln\left(\frac{t}{100,0} - 2\right) - (t - 300) \right] \right\} / (t - t_n), \\ \text{J/kg K,} \quad (2.122)$$

gdzie:

$$e_2 = e_0 + e_1 \cdot 323,52 \cdot 10^3, \\ e_3 = 1024,19 (v^{\text{daf}}) + 1665,05, \\ e_4 = 0,778 (v^{\text{daf}}) - 0,311, \\ e_5 = 341,55 - 855,47 (v^{\text{daf}}), \quad (2.123)$$

- dla $t > 1100^{\circ}\text{C}$,

$$c_p \Big|_{t_n}^t = [e_6 + e_7 (t - 1100,0)] / (t - t_n), \quad \text{J/kg K,} \quad (2.124)$$

gdzie:

$$e_6 = e_2 + 800,0 e_3 + 56 \cdot 10^4 e_4 + 1177,5 e_5, \\ e_7 = 2073,0 [1,05 - 0,2 (v^{\text{daf}})]. \quad (2.125)$$

Błąd aproksymacji dla powyższych zależności nie przekracza 10%. Własności węgla zależą nie tylko od zawartości części lotnych [47, 103, 129], dlatego w przypadkach szczególnych należy się liczyć z większymi odstępstwami. Funkcja zmienności właściwej pojemności cieplnej węgla poddawana jest ostatecznie operacji całkowania (równania (2.100), (2.112)), która powoduje zwiększenie dokładności wyniku w stosunku do dokładności funkcji całkowanej.

2.5.2. Zmiany wartości opałowej odgazowywanej substancji węglowej

Wartość opałowa substancji palnej węgla ulega zmianie w czasie zachodzenia procesu odgazowania. Jeżeli bowiem początkowa wartość opałowa węgla surowego wynosiła $w_{d,0}^{\text{daf}}$, kJ/kg, to wartość opałowa uzyskanego z tego węgla koksu jest niższa ($w_{d,k}^{\text{daf}} < w_{d,0}^{\text{daf}}$) nieco [37, 50, 110].

Prowadzona w tej pracy analiza procesu odgazowania wymaga znajomości chwilowej wartości opałowej węgla, odgazowanego w pewnym stopniu (przy określonym stosunku odgazowania Z), a także różniczkowych zmian tej wielkości (równanie (2.82)).

Wyniki przeprowadzonych badań własnych [122, 125] oraz zebrane dane literaturowe [37, 88, 176] pozwoliły na opracowanie matematycznych zależności dotyczących tego zagadnienia. Wyznaczone równanie, pozwalające na obliczenie chwilowej wartości opałowej substancji palnej węgla, przyjmuje postać ogólną

$$w_d^{daf} = w_{d,0}^{daf} f_W(Z), \quad (2.126)$$

gdzie $w_{d,0}^{daf}$, kJ/kg jest wartością opałową węgla surowego (nieodgazowanego), którą można wyznaczyć na drodze pomiarowej [110, 129], względnie oszacować z odpowiedniego równania, np. wg Gumza - równanie (2.141). Funkcja $f_W(Z)$ określona jest według poniższego algorytmu:

- dla $0 \leq Z \leq Z_{Tm}$,

$$f_W(Z) = 1,0 + a_1 Z + a_2 Z^2, \quad (2.127)$$

gdzie:

$$a_1 = -2,0 \frac{Z_{Tm}}{Z_{Tm}^2} a_2,$$

$$a_2 = (1 - f_m) / Z_{Tm}^2, \quad (2.128)$$

$$f_m = 1,0 + 0,012 [(v^{daf}) - 0,141],$$

Z_{Tm} - oblicza się z równania (2.26) dla $T = T_m$ (równanie (2.17)).

- dla $Z_{Tm} \leq Z \leq Z_0$,

$$f_W(Z) = f_m + (a_3 - f_m) \exp(-2,0 \frac{Z_0 - Z}{Z - Z_{Tm}}), \quad (2.129)$$

gdzie:

$$a_3 = 0,915 + 0,172 (v^{daf}), \quad (2.130)$$

Z_0 - wyznacza się z równania (2.25).

W równaniu (2.86) i w następnych, potrzebna jest różniczka zmiany wartości opałowej: pochodną $f'_W(Z)$ wyznaczyć można z równania (2.127) i (2.129);

- dla $0 \leq Z \leq Z_{Tm}$,

$$f'_W(Z) = a_1 + 2a_2Z. \quad (2.131)$$

- dla $Z_{Tm} < Z < Z_0$,

$$f'_W(Z) = 2,0 (a_3 - f_m) \frac{Z_0 - Z_{Tm}}{(Z - Z_{Tm})^2} \exp\left(-\frac{Z_0 - Z}{Z - Z_{Tm}}\right). \quad (2.132)$$

Algorytm opracowano dla zakresu $0,16 < v^{daf} < 0,35$, oszacowany błąd aproksymacji nie przekracza 6,3%.

Funkcja $f_W(Z)$ spełnia warunek brzegowy $f_W(Z) = 1$, dla $Z = 0$ (początek odgazowania). Ponadto jej cechą charakterystyczną jest to, że osiąga wartość maksymalną, równą f_m , przy $Z = Z_{Tm}$ oraz wartość minimalną (asymptotyczną) równą a_3 , osiąganą przy $Z = Z_0$. Co do wartości to zazwyczaj $f_m > 1$ zaś $a_3 < 1$. Oznacza to, że wartość opałowa wzrasta nieznacznie w początkowej fazie odgazowania, a następnie maleje po wystąpieniu stanu maksimum plastyczności węgla. Ponieważ chwilowa wartość stosunku odgazowania Z zależna jest od całej historii zmian temperatury - równanie (2.49), wobec tego i przebieg zmian wartości opałowej węgla zależać będzie od sposobu realizacji procesu.

2.5.3. Ilość i jakość lotnych produktów odgazowania

Ilość wydzielanych, w danej chwili i przy określonych warunkach termicznych, substancji lotnych wynika z praw kinetyki procesu odgazowania (pkt 2.3). W ujęciu globalnym uwzględnia się następujące główne składniki generowanych produktów lotnych [2, 21, 50, 74, 81, 88, 111, 130, 171] :

- gaz koksowniczy (oczyszczony), (g),
- smoła, (t)
- kondensat (benzol, woda amoniakalna, fenole, inne), (k).

Dla matematycznego opisu przebiegu procesu odgazowania istotne są chwilowe (różniczkowe) ilościowo-jakościowe własności tych składników. Stosunkowo liczne źródła literaturowe [8, 21, 27, 35, 57, 84] podają średnie, względnie całkowite wartości parametrów produktów odgazowania. Tematyką nielicznych prac [37, 88, 96, 175] było badanie i określanie chwilowych (różniczkowych) wartości parametrów charakteryzujących ilość i jakość produktów odgazowania. Własności te zależą przede wszystkim od temperatury T , przy jakiej zachodzi odgazowanie, stopnia odgazowania, a także od parametrów charakteryzujących surowiec wejściowy (węgiel) do procesu (zawartość części lotnych v^{daf} węgla, wartość opałowa $w_{d,0}^{daf}$ i inne).

A. Główne składniki lotnych produktów odgazowania

Na podstawie zebranych danych literaturowych [2, 9, 14, 23, 37, 54, 66, 84, 94], dotyczących składu generowanych substancji lotnych, opracowano zależności funkcyjne udziałów gramowych poszczególnych składników:

- udział gramowy smoły

$$g_t(T) = \frac{0,0441}{\left(\frac{T}{1000}\right)^7} \exp \left[-1,4 \left(\frac{T}{T_p} \right)^5 \right]. \quad (2.133)$$

przy czym T_p - jest temperaturą początku stanu plastycznego węgla (można ją wyznaczyć z równania (2.16)).

W tym miejscu funkcja $g_t(T)$ osiąga maksymalną wartość.

- udział gramowy kondensatu

$$g_k(T) = 0,0967 \cdot b_k \left(\frac{T}{1000} \right)^{-5}. \quad (2.134)$$

gdzie

$$b_k = 0,0102 (v^{daf}) + 0,9973, \quad (2.135)$$

- udział gramowy gazu koksowniczego

wyznacza się jako uzupełnienie do jedności

$$g_g(T) = 1,0 - g_t(T) - g_k(T). \quad (2.136)$$

Zależności te określają chwilowy skład wagowy produktów odgazowania.

B. Chwilowy skład gazu koksowniczego

W oczyszczonym gazie koksowniczym wyodrębnią się następujące składniki [14, 21, 28, 50]:

- grupa podstawowa:

wodór	H_2
metan	CH_4
tlenek węgla	CO
dwutlenek węgla	CO_2
tlen	O_2
azot	N_2

- węglowodory wyższe ($C_m H_n$):

etan	$C_2 H_6$
etylen	$C_2 H_4$

propan C_3H_8
propylen C_3H_6

Ważny dla procesu odgazowania zakres temperatury został podzielony na podprzedziały po $\Delta T = 100$ K, począwszy od $T_1 = 373$ K do $T_2 = 1273$ K. W punktach węzłowych tego zakresu chwilowy skład gazu jest taki jak podano w tabelicy 2.1 [10, 36, 88, 96, 175].

Tabela 2.1

Chwilowy, przeciętny skład gazu koksowniczego z₁, %
- temperatury do 500°C

$t, ^\circ C$ Składnik	100	200	300	400	500
H ₂	0,00	0,01	2,37	19,84	27,33
CH ₄	0,00	0,01	28,50	41,00	57,42
CO	0,01	1,98	26,00	5,90	1,58
CO ₂	0,05	23,76	17,54	3,72	0,99
O ₂	20,44	2,60	2,40	1,90	0,80
N ₂	79,50	71,61	22,60	11,69	5,86
C _m H _n	0,00	0,03	0,59	15,95	6,02
w tym:					
C ₂ H ₆	0,00	0,01	0,39	11,96	0,56
C ₂ H ₄	0,00	0,01	0,19	2,00	0,76
C ₃ H ₈ + C ₃ H ₆	0,00	0,01	0,01	1,99	4,70
- temperatury do 1000°C					
$t, ^\circ C$ Składnik	600	700	800	900	1000
H ₂	48,51	69,31	81,78	81,38	80,74
CH ₄	43,56	22,37	7,92	3,76	1,78
CO	4,16	5,54	6,53	9,90	17,04
CO ₂	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
O ₂	0,27	0,57	0,41	0,40	0,39
N ₂	2,06	1,57	3,24	4,52	0,03
C _m H _n	0,93	0,63	0,11	0,03	0,01
w tym:					
C ₂ H ₆	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00
C ₂ H ₄	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00
C ₃ H ₈ + C ₃ H ₆	0,91	0,61	0,09	0,03	0,01

Dla temperatur leżących pomiędzy dwiema temperaturami punktów węzłowych ($T_i - T_{i-1}$), stosować można do określenia udziałów molowych składników gazu koksowniczego pozyskiwanego w danej temperaturze T wzór interpolacyjny Lagrange'a. Przykładowo dla składnika "j"

($j = 1, 2, 3, \dots, 9$), przy $373 \text{ K} \leq T \leq 1273 \text{ K}$:

$$z_j = z_{j,T_i} \frac{T - T_{i-1}}{T_i - T_{i-1}} + z_{j,T_{i-1}} \frac{T - T_i}{T_{i-1} - T_i}, \quad (2.137)$$

dla $T_{i-1} \leq T \leq T_i$,

zaś poza tym zakresem temperatury przyjmuje się taki skład, jak dla najbliższego punktu granicznego.

2.5.4. Entalpia bezwzględna części lotnych

Na bezwzględną entalpię $i(T, p)$ substancji składa się jej normalna entalpia chemiczna $i_{ch,n}$ (zwana w pewnych przypadkach wartością opałową) oraz fizyczna nadwyżka entalpii ponad stan odniesienia (T_n, p_n), tzw. entalpia fizyczna i_f [110, 158]

$$i(T, p) = i_{ch,n} + i_f \Big|_{T_n, p_n}^{T, p}. \quad (2.138)$$

Określenie składników wzoru (2.138) jest sprawą dosyć trudną z uwagi na złożoność i brak pełnego rozeznania związków chemicznych w substancji lotnej. Składniki ($i_{ch,n}, i_f$) bezwzględnej entalpii określono jako wielkości addytywne głównych komponentów, tzn.: gazu koksowniczego, smoły i kondensatu, z wagami podanymi w punkcie 2.5.3. Warto zwrócić uwagę na to, że wraz ze zmianą temperatury zmienia się nie tylko ilość poszczególnych komponentów, ale także ich jakość [14, 129, 140], co musiało być uwzględnione w obliczeniach.

Entalpię bezwzględną czystego gazu koksowniczego określa się w sposób elementarny [52, 110, 158], gdyż stosunkowo dokładnie znany jest skład chemiczny tego roztworu (tablica 2.1). Zasadnicze kłopoty pojawiają się przy obliczeniach dla smoły i kondensatu. Występuje tutaj nierozpoznany bliżej konglomerat związków (np. autorzy pracy [9] wymieniają w smole ponad 70 różnych związków chemicznych).

Zmiany bezwzględnej entalpii smoły i kondensatu, w zależności od temperatury pozyskiwania, analizowano różnymi sposobami [2, 9, 37, 130, 158, 173]:

- przyjmując skład według dwóch grup rodzajów związków,
- określając skład według temperatur wrzenia składników.

Wykonane tymi trzema drogami obliczenia [2, 125] entalpii bezwzględnej substancji lotnych dały wyniki zbliżone do siebie. Ich wartości średnie pozwoliły na opracowanie następujących aproksymacji funkcyjnych:

- normalna entalpia chemiczna generowanych substancji lotnych ($i_{ch,n} = w_{d,1}$),

$$i_{ch,n} = i_o \exp(-a_{ch}/T_{ch}), \quad \text{kJ/kg}, \quad (2.139)$$

gdzie

$$i_o = w_{d,0}^{daf} [-0,01(v^{daf}) + 1,003] + 11,775 \cdot 10^6, \quad (2.140)$$

przy czym:

$w_{d,0}^{daf}$, kJ/kg jest wartością opałową węgla; można ją oszacować, wykorzystując równanie [52],

$$w_{d,0}^{daf} = 34124,1 + 16048,8 (v^{daf}) - 49432,2 (v^{daf})^2, \quad (2.141)$$

dalejszy współczynnik

$$a_{ch} = [-291,667 (v^{daf}) + 813,833] \ln\left(\frac{i_o}{34164,2}\right), \quad (2.142)$$

zaś T_{ch} przyjmuje wartości wg schematu:

a) jeżeli $T < T_I$, wtedy $T_{ch} = T_I$,
przy czym

$$T_I = 1250,1 (v^{daf})^2 - 975,6 (v^{daf}) + 618,2, \quad (2.143)$$

b) jeżeli $T_I < T < T_{II}$, wtedy $T_{ch} = T$,
przy czym

$$T_{II} = -1041,7 (v^{daf})^2 + 370,8 (v^{daf}) + 952,5, \quad (2.144)$$

c) jeżeli $T > T_{II}$, wtedy $T_{ch} = \Delta T_{III}$,
przy czym

$$\Delta T_{III} = \begin{cases} (T_{III} - T), & \text{gdy } (T_{III} - T) > T_{IV} \\ T_{IV}, & \text{gdy } (T_{III} - T) < T_{IV} \end{cases}, \quad (2.145)$$

zaś:

$$T_{III} = 1905,0 + 741,6 (v^{daf}) - 2083,4 (v^{daf})^2,$$

$$T_{IV} = 684,9 - 1080,9 (v^{daf}) + 1385,1 (v^{daf})^2,$$

- entalpie fizyczne części lotnych

jest nadwyżką entalpii przy niezmiennym prawie ciśnieniu ($p \approx p_n$),
jest więc funkcją temperatury

$$i_f(T) = f_0 (T - T_n) \exp(f_1/T), \quad (2.146)$$

gdzie:

$$f_0 = 1401,9 [1,0045 - 0,0182 (v^{daf})], \quad (2.147)$$

$$f_1 = 483,06 - 8,741 (v^{daf}).$$

Temperatura odniesienia T_n jest bliska zazwyczaj temperaturze otoczenia T_{ot} ($T_{ot} \approx T_n = 298 \text{ K}$).

Przy posługiwaniu się powyższymi zależnościami należy się liczyć z błędem $\sim 12,5\%$.

Równania od (2.139) do (2.147) determinują wspólnie, zgodnie z równaniem (2.138), wielkość chwilowej bezwzględnej entalpii generowanych z węgla substancji lotnych.

2.6. Analiza wybranych przypadków przemiany odgazowania

2.6.1. Funkcje i parametry modelu

Sformułowany w tym rozdziale pracy (punkty od 2.1 do 2.5) model matematyczny elementarnej przemiany odgazowania węgla uwzględnia:

a) jakość odgazowywanego surowca (gatunku węgla), określoną przez:

- normowy indeks zawartości części lotnych, (v^{daf}),
- wartość opałową węgla, ($w_{d,0}^{daf}$),
- zakres temperatur stanu plastycznego, (T_p , T_m , T_k),
- temperaturę początku odgazowania, (T_0),
- zawartość popiołu, (A_0),

b) sposób realizacji odgazowania, określony przez:

- szybkość zmian temperatury, ($c(\tau) = dT/d\tau$),
- zakres temperatury (od początku (T_0) do końca (T_g)).

Model ten dostarcza informacji o:

a) generowanych substancjach lotnych, przez wyznaczenie:

- chwilowej wartości stosunku odgazowania, $(Z(\tau))$,
- intensywności odgazowania, $(dZ/d\tau, dZ/dT)$,
- ilości i jakości uzyskiwanych produktów,

b) zapotrzebowaniu energii, przez wyznaczenie:

- chwilowej wartości ciepła przemiany,
- efektów endo- i egzotermicznych,
- całkowitych efektów i parametrów termicznych przemiany.

Powyższy podział ma znaczenie umowne, gdyż w zależności od sformułowanego zadania, może nastąpić pewne odwrócenie ról niektórych wielkości. Wielkości określane mogą stać się wielkościami określającymi i odwrotnie. Ta możliwość ma istotne znaczenie dla zagadnień kontroli i sterowania przebiegiem procesu odgazowania.

Dla ilustracji przedstawiono dalej (punkty 2.6.2, 2.6.3, 2.6.4) niektóre wyniki przeprowadzonych obliczeń i analiz przebiegu procesu mikroskalowego.

Obliczenia wykonano dla:

- programowych zmian temperatury, określonych równaniem (2.32) przy różnych wartościach szybkości wzrostu temperatury ($c = \text{idem}$),
- różnych gatunków węgla ($v^{\text{daf}} = 20 \pm 30\%$),
- różnych wartości opałowych paliwa ($w_{\text{d},0}^{\text{daf}} = 30 \pm 36 \text{ MJ/kg}$).

Przyjęto początkową zawartość popiołu w węglu równą $A_0 = 7\%$. Rozwiązania dotyczą substancji suchej węgla (pkt 2.1). Całkowania odpowiednich równań różniczkowych dokonano za pomocą metody podanej w punkcie 2.3.2.

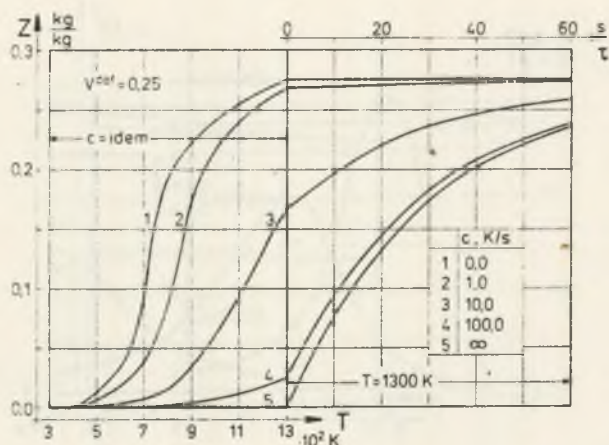
2.6.2. Generacja substancji lotnych

Dla danego gatunku odgazowywanego węgla ($v^{\text{daf}} = \text{idem}$), szybkość wzrostu temperatury próbki ($c = \text{idem}$) posiada decydujący wpływ na intensywność generacji substancji lotnych. Ilustracją tego jest rys. 2.7, na którym przedstawiono chwilowe wartości stosunku odgazowania węgla, dla dwóch etapów odgazowania:

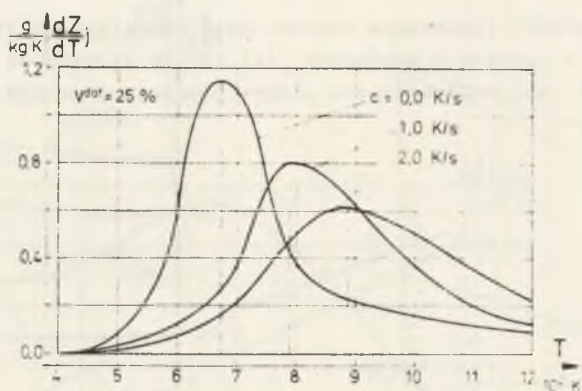
etap I - następuje wzrost temperatury próbki od $T_0 = 300 \text{ K}$ do $T_0 = 1300 \text{ K}$ przy $c = \text{idem}$, $Z = Z(T)$,

etap II - jest procesem izotermicznym (przy $T = 1300 \text{ K}$), przy czym początkowa wartość stosunku odgazowania w tym etapie jest taka, jaka została osiągnięta przy końcu etapu I, $Z = Z(\tau)$.

Skończona szybkość odgazowania (pkt 2.3) powoduje, że w etapie I, pomimo iż dotyczy on tego samego zakresu temperatur (300 - 1300 K) osiągany jest pod koniec różny, w zależności od szybkości wzrostu temperatury ($c = \text{idem}$), stosunek odgazowania węgla - rys. 2.7. O intensywności przebiegu



Rys. 2.7. Stosunek odgazowania węgla

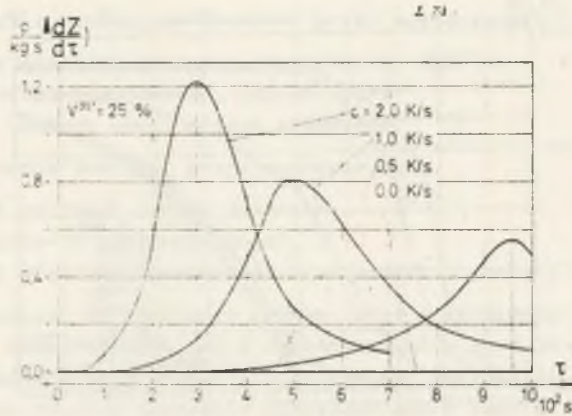


Rys. 2.8. Zmiany stosunku odgazowania względem temperatury

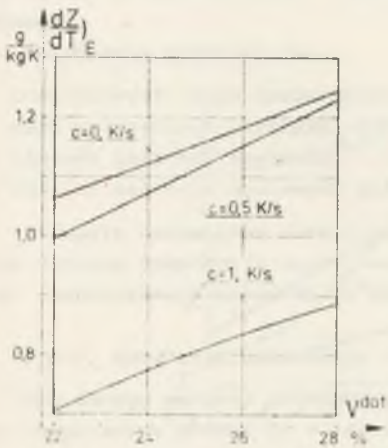
procesu odgazowania informują pochodne dZ/dT , względnie $dZ/d\tau$. Wielkości te, odpowiadające I etapowi na rys. 2.7, przedstawiono na rysunku 2.8 - $(dZ/dT) = f(T)$ oraz na rys. 2.9 - $(dZ/d\tau) = f(\tau)$, dla węgla o $v^{daf} = 25\%$.

Zarówno pochodna (dZ/dT) , jak również $(dZ/d\tau)$ wykazują charakterystyczne ekstrema, lecz:

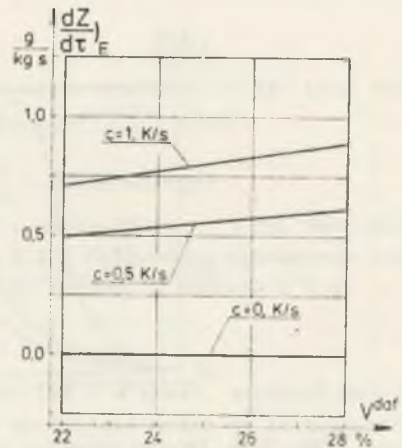
- maksimum pochodnej stosunku odgazowania względem temperatury (dZ/dT) zmniejsza się ze wzrostem szybkości zmian temperatury i ulega przesunięciu w zakres wyższych temperatur,
- maksimum pochodnej stosunku odgazowania względem czasu $(dZ/d\tau)$ zwiększa się ze wzrostem szybkości zmian temperatury i następuje coraz wcześniej.



Rys. 2.9. Zmiany stosunku odgazowania względem czasu

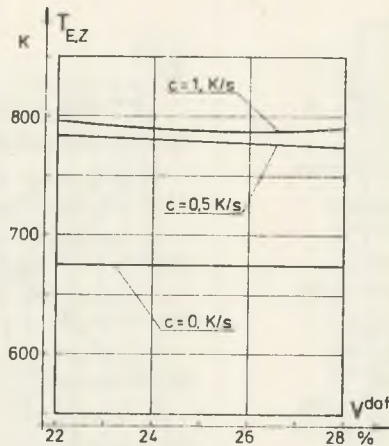


Rys. 2.10. Ekstremalne zmiany stosunku odgazowania względem temperatury



Rys. 2.11. Ekstremalne zmiany stosunku odgazowania względem czasu

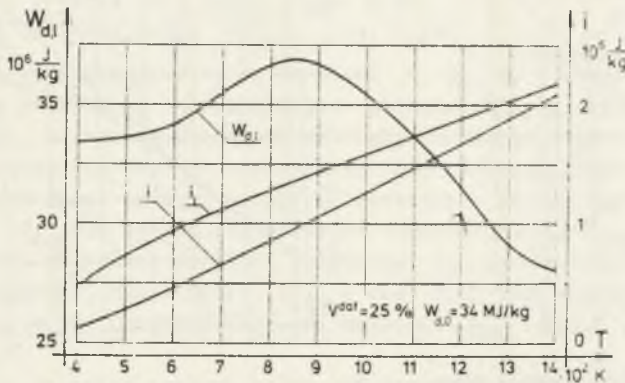
Osiągane wartości ekstremalne krzywych (dZ/dT) oraz (dZ/dV) , w zależności od gatunku węgla (V^{daf}) przedstawiono na rys. 2.10 oraz 2.11. Wzrost zawartości części lotnych węgla (V^{daf}) powoduje przesunięcie w górę charakterystycznych krzywych (dZ/dT) oraz (dZ/dV) . O zakresie temperatury $T_{E,Z}$, w którym mają miejsce największe zmiany stosunku odgazowania względem temperatury (rys. 2.8), informuje rys. 2.12. Na wartości temperatury $T_{E,Z}$ istotny wpływ wywiera szybkość zmian temperatury ($c = idem$), podczas gdy wpływ zawartości części lotnych węgla (V^{daf}) jest mniej znaczący.



Rys. 2.12. Temperature ekstremalnych zmian stosunku odgazowania

2.6.3. Efekty i parametry termiczne przemiany

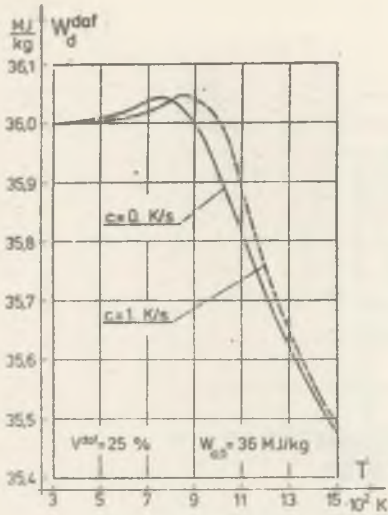
Wartości entalpii bezwzględnej generowanych substancji lotnych ($w_{d,l}$, i_l) oraz entalpii substancji palnej (i), określone w oparciu o zależności punktu 2.5, dla wybranego gatunku węgla, przedstawiono na rys. 2.13.



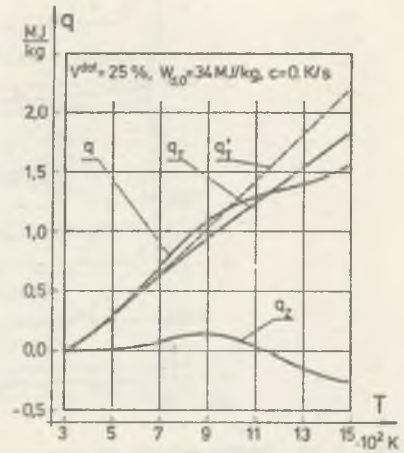
Rys. 2.13. Parametry kaloryczne substancji

Na charakter zmian chwilowej wartości opałowej substancji palnej (w_d^{daf}) istotny wpływ wywiera, zgodnie z rys. 2.14, szybkość wzrostu temperatury ($c = idem$). Zależność tę uzyskano po uwzględnieniu wyznaczonej funkcji $Z = Z(T)$ - rys. 2.7, w równaniu (2.126).

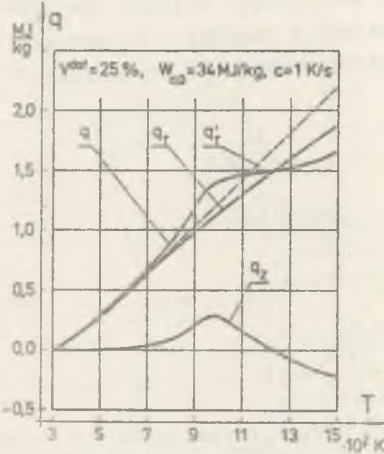
Wyznaczone wyżej funkcje znajdują bezpośrednie zastosowanie przy analizie zapotrzebowania ciepła przemiany odgazowania (pkt 2.4). Całkowite ciepło odgazowania węgla, obliczone w oparciu o równanie (2.110), przedsta-



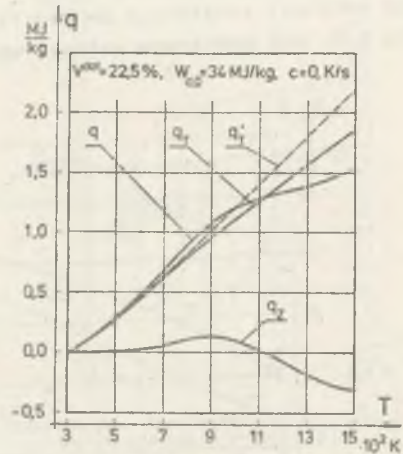
Rys. 2.14. Wartość opałowa substancji palnej



Rys. 2.15. Jednostkowe ciepło odgazowania zupełnego

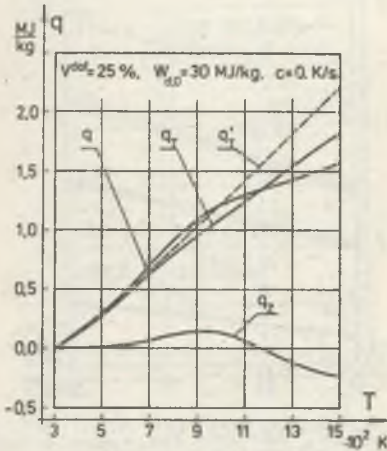


Rys. 2.16. Jednostkowe ciepło odgazowania zupełnego dla węgla o zawartości części lotnych $v_{daf} = 22,5\%$

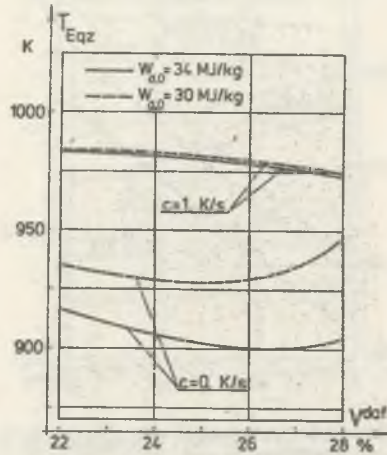


Rys. 2.17. Jednostkowe ciepło odgazowania przy szybkości grzania $c = 1 \text{ K/s}$

wiono na rysunkach od 2.15 do 2.18. Jako obraz podstawowy przyjęto ciepło obliczane po krzywej odgazowania zupełnego (pkt 2.2.2) - rys. 2.15. Dla porównania przedstawiono na kolejnych rysunkach wyniki uzyskane po przyjęciu zmienionych wartości parametrów procesu, co pozwoliło na ustalenie wpływu:



Rys. 2.18. Jednostkowe ciepło odgazowania zupełnego, dla węgla o wartości opałowej $w_{d,0}^{daf} = 30 \text{ MJ/kg}$



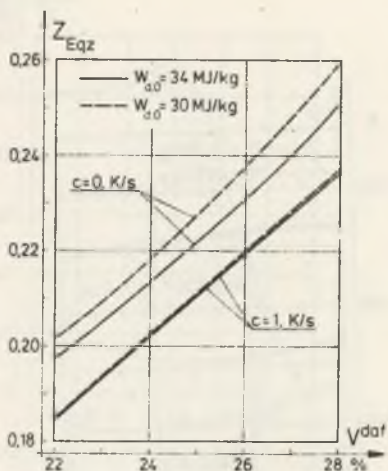
Rys. 2.19. Temperatura ekstremum składnika q_Z

- zawartości części lotnych (v^{daf}) węgla - rys. 2.16,
- szybkości grzania ($c = \text{idem}$) - rys. 2.17,
- wartości opałowej węgla ($w_{d,0}^{daf}$) - rys. 2.18.

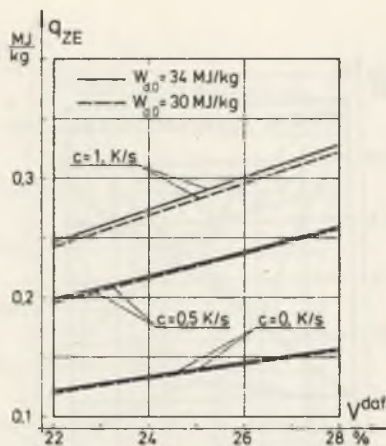
Na rysunkach tych podane są wartości q , q_Z , q_T - związane zależnością (2.111), a ponadto q'_T - odpowiadające grzaniu przy $c = \infty$, K/s, $dZ = 0$. (pkt 2.2.3). Na szczególną uwagę zasługuje przebieg funkcji $q_Z(T)$: rośnie ona od wartości zerowej do maksymalnej dodatniej $q_{Z,E}$ (przy temperaturze T_{EqZ}), a następnie maleje, osiągając wartości - zerową ($q_Z = 0$, przy temperaturze T_{OqZ}) i ujemne dla wyższych temperatur ($T > T_{OqZ}$).

Położenie ekstremum wartości składnika q_Z ustalono przez podanie jego współrzędnych: temperatury T_{EqZ} - rys. 2.19 oraz stosunku odgazowania Z_{EqZ} - rys. 2.20. Osiągane wartości maksimum q_{ZE} można odczytać z rys. 2.21.

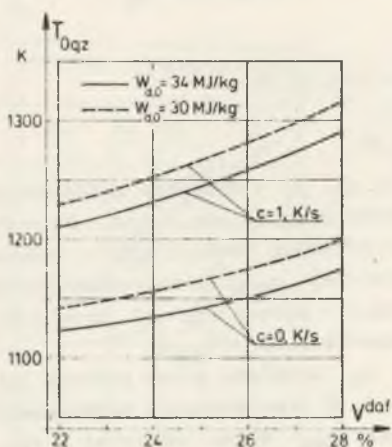
Daje się zauważyć istotny wpływ: zawartości części lotnych ($v_{d,0}^{daf}$) na współrzędne i wartości ekstremum funkcji $q_Z(T)$. Wpływ czynników na temperaturę T_{OqZ} , przy której składnik q_Z osiąga ponownie wartość zerową, został zilustrowany na rys. 2.22. W zależności od gatunku węgla ($v_{d,0}^{daf}$, $w_{d,0}^{daf}$), szybkości grzania ($c = \text{idem}$) oraz temperatury końca procesu, może się okazać, że składnik ciepła q_Z przyjmuje dodatnią względnie ujemną wartość końcową. Dla umownej temperatury końca procesu odgazowania, równej 1400 K, przedstawiono na rys. 2.23 osiągnięte wartości q_{Z14} , a na rys. 2.24 wartości drugiego składnika q_{T14} . Suma wartości q_{Z14} oraz q_{T14} daje, zgodnie z równaniem (2.111), wartości całkowitego ciepła q_{14} przemiany odgazowania - rys. 2.25.



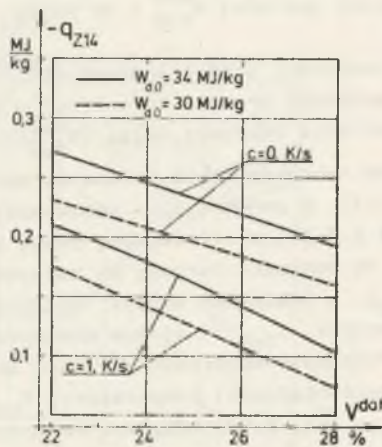
Rys. 2.20. Stosunek odgazowania dla ekstremum składnika q_Z



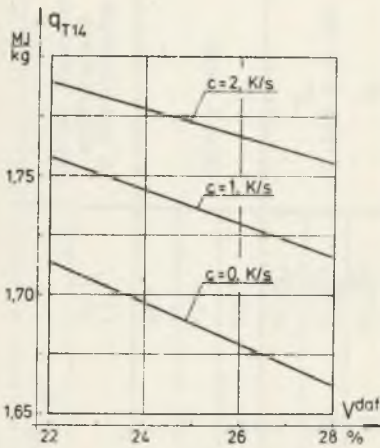
Rys. 2.21. Wartość ekstremum składnika q_Z



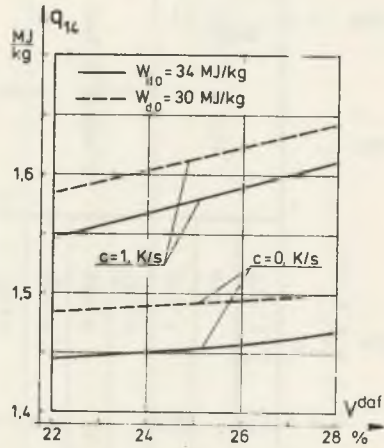
Rys. 2.22. Temperatura zerowych wartości składnika q_Z



Rys. 2.23. Wartości składnika q_Z przy końcu procesu



Rys. 2.24. Wartości składnika q_T przy końcu procesu



Rys. 2.25. Całkowe, jednostkowe ciepło odgazowania dla umownego końca procesu

Na podstawie powyższych ilustracji łatwo ustalić wpływ i kierunek oddziaływań głównych parametrów procesu (v_{daf} , $w_{d,0}^{daf}$, c) względem poszczególnych składników q_Z , q_T , a także całkowitego ciepła q .

Dla węgla o wyższej zawartości części lotnych (v_{daf}), pomimo że składnik q_T przyjmuje mniejsze wartości - rys. 2.24, to jednak całkowite ciepło q - rys. 2.25, wykazuje odmienne tendencje zmian. Dzieje się to tak za sprawą składnika q_Z - rys. 2.23. Istotny jest również wpływ szybkości grzania ($c = idem$). Wzrost wartości tego parametru procesu przyczynia się do zwiększenia obydwu składników q_T oraz q_Z , a tym samym ich sumy q . Z przeprowadzonej analizy wynika, że decydująca jest również wartość opałowa węgla $w_{d,0}^{daf}$ - jej wpływ uwidacznia się w składniku q_Z , a następnie odpowiednio w q .

Badając wartości chwilowego zapotrzebowania ciepła (pkt 2.4.3) w trakcie odgazowania, wyróżnić łatwo dwa charakterystyczne zakresy, w których występują w układzie ujemne względnie dodatnie źródła ciepła - określają je chwilowe wartości składnika q_Z (drugi składnik równania (2.99) lub (2.100)).

W zakresie temperatury $T < T_{EqZ}$ - rys. 2.19, w układzie występują efekty endotermiczne, $(\partial q / \partial Z)_T > 0$, $\dot{q}_Z > 0$. Dla $T > T_{EqZ}$ sytuacja się odwraca i $\dot{q}_Z < 0$, za sprawą zmiany $(\partial q / \partial Z)_T < 0$ (pkt 2.4.4). Dla $T = T_{EqZ}$ uzyskuje się $\dot{q}_Z = 0$. Przez cały czas procesu, chwilowa wartość składnika $\dot{q}_T > 0$. Biorąc pod uwagę sprecyzowane wyżej wartości \dot{q}_Z , można ustalić, że:

- dla $T < T_{EqZ}$,

$$\dot{q} > \dot{q}_T \quad \text{przy} \quad \dot{q}_Z > 0, \quad \dot{q}_T > 0,$$

przy:

$$T = T_{EqZ},$$

$$\dot{q} = \dot{q}_T, \quad \dot{q}_Z = 0, \quad \dot{q}_T > 0,$$

- dla $T > T_{EqZ}$

$$\dot{q} < \dot{q}_T, \quad \text{gdyż} \quad \dot{q}_Z < 0, \quad \dot{q}_T > 0, \quad \text{ale także} \quad \dot{q} > 0.$$

Chwilowe efekty egzotermiczne są niewystarczające, aby przemiana mogła rozwijać się dalej samoczynnie, z uwagi na to, że $\dot{q}_T > |\dot{q}_Z|$. Suma efektów endo- i egzotermicznych w czasie całego odgazowania może być bliska zeru. Nie może to jednak oznaczać, że w związku z tym zagadnienie źródeł ciepła towarzyszących przemianie może być pominięte [81, 161, 164], gdyż o przebiegu odgazowania decydują chwilowe wartości ciepła odgazowania \dot{q} , a więc także chwilowe wartości składników \dot{q}_T oraz \dot{q}_Z .

2.6.4. Analiza wyników obliczeń

Podstawowe parametry i współczynniki opracowanego modelu matematycznego procesu mikroskalowego zostały określone w oparciu o dane pomiarowo-dowodzące (punkty 2.2, 2.3, 2.5). Niezależnie od tego przeprowadzono porównanie wyników obliczeń z wynikami eksperymentów, podanymi w literaturze przedmiotu.

W zakresie rozwiązania zagadnienia generacji substancji lotnych (pkt 2.6.2) uzyskano zbieżne jakościowo zależności z wynikami prac [53, 58, 65, 96]. Kierunek zmian stosunku odgazowania względem temperatury, dla różnych szybkości wzrostu temperatury (rys. 2.8), został potwierdzony doświadczalnie [27, 54, 57, 94]. Zagadnieniem jednostkowego ciepła odgazowania zajmuje się wielu badaczy [10, 83, 89, 99, 139, 164], lecz uzyskane wyniki bardzo często znacznie różnią się między sobą [139, 150].

Świadczyć to może o konieczności uwzględnienia dodatkowych parametrów charakteryzujących proces, a istotnych dla tego zagadnienia. Przede wszystkim wielkością taką winna być z pewnością wartość opałowa węgla w_{daf} , której rola została wyżej przedstawiona.

Podawane w literaturze [62, 73, 83, 138] dane liczbowe dotyczą całkowitego ciepła przemiany odgazowania \dot{q} , a także jego części \dot{q}_Z . Porównanie uzyskanych wyników z tymi danymi przedstawiono w tablicy 2.2. Dane literaturowe są podawane tylko w zależności od zawartości części lotnych wę-

Tablica 2.2

Wybrane parametry odgazowania węgla

Lp.	Parametry termiczne i kaloryczne, odgazowania	Specyfikacja		Gatunek węgla, v^{daf} , %			Zakres wartości spotykanych w literaturze
				22,5 (3)	25,0	27,5 (7)	
1	T_E q Z K	A	a	909	899	897	800 ÷ 1050
			b	976	971	975	
		B		912	903	903	
2	q_Z E MJ/kg	A	a	0,124	0,139	0,154	0,045 ÷ 0,320
			b	0,203	0,227	0,254	
		B		0,138	0,151	0,189	
3	T_O q Z K	A	a	1122	1139	1165	1080 ÷ 1189
			b	1193	1220	1258	
		B		1118	1142	1189	
4	q_Z 14 MJ/kg	A	a	0,274	0,242	0,203	0,050 ÷ 0,350
			b	0,216	0,176	0,129	
		B		0,239	0,201	0,151	
5	q_{14} MJ/kg	A	a	1,436	1,446	1,459	1,100 ÷ 1,850
			b	1,518	1,540	1,566	
		B		1,484	1,524	1,579	

A - wartości wyliczone z modelu, dla $w_{d,0}$ - wg (2.141), a: $c = 10^{-4}$ K/s, b: $c = 0,5$ K/s

B - wartość przeciętna z literatury.

gla (v_{daf}) - pozycja B w tabelicy 2.2. brakuje informacji odnośnie do szybkości wzrostu temperatury oraz wartości opałowej węgla. Aby móc przeprowadzić porównanie z wartościami wyliczonymi za pomocą opracowanego modelu, podano w tabelicy 2.2 wyniki dla dwóch różnych szybkości (a , b), zaś wartość opałową wyznaczono za pomocą równania (2.141). Konfrontacja wyników wskazuje na pełną zgodność jakościową oraz zadowalającą zgodność ilościową (wartości w wierszu B leżą zazwyczaj wewnątrz zakresu wartości pod a , b). Duży rozrzut wartości spotykanych w literaturze (ostatnia kolumna tabelicy 2.2) można wytłumaczyć częściowo wpływami wielkości i parametrów (szybkość wzrostu temperatury, wartość opałowa węgla) uwzględnionych już w przedstawionym modelu matematycznym procesu mikroskalowego.

3. MODEL MATEMATYCZNY PROCESU ODGAZOWANIA WĘGLA W KOMORZE BATERII KOKSOWNICZEJ

3.1. Ogólny opis przedmiotu badań

3.1.1. Charakterystyczne cechy procesu makroskalowego

Metoda komorowa odgazowania węgla jest jedną z najbardziej rozpowszechnionych metod koksowania węgla [50, 92, 115]. Charakterystyczną cechą tego procesu jest między innymi to, że zachodzi on w dużej objętości wsadu (rzędu $30\div 40\text{ m}^3$, około 30 t węgla). Ten makroskalowy proces odgazowania paliwa zawiera w sobie elementy odgazowania mikroskalowego, opisanego w punkcie 2.

Matematyczny opis makroskalowego procesu odgazowania wymaga jednak szerszego ujęcia, z uwagi na jego złożoność, większą ilość występujących współzależności i zjawisk oraz wielowymiarowość zagadnienia. Utworzony winien być czasowo-przestrzenny model matematyczny wszystkich zjawisk tutaj zachodzących, uwzględniający ich wzajemne uzależnienia i jednoczesność występowania.

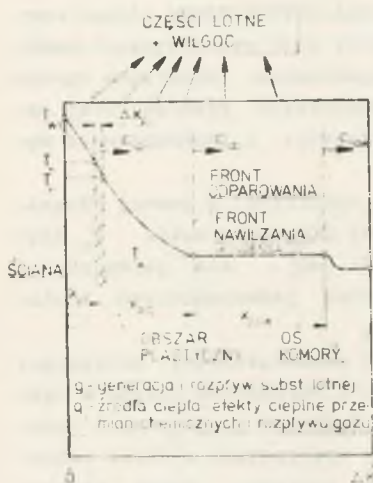
Z uwagi na czas, proces przebiega w sposób cykliczny, o pewnej długości cyklu τ_c [6, 17, 43]. Określenie właściwej długości cyklu τ_c jest sprawą bardzo istotną dla przebiegu procesu [71, 80], ale jednocześnie niełatwą do wyznaczenia [19, 73] z uwagi na brak jednoznacznych kryteriów w tym przedmiocie [31, 62, 165].

Normalnym stanem działania układu jest stan pseudoustalony, polegający na wiernej powtarzalności wszystkich wielkości i parametrów układu w cyklicznym odstępnie czasu (τ_c) [33, 45, 118]. Ze względów praktycznych istotny jest również proces cykliczny nieustalony, występujący w fazie rozruchowej układu, względnie jako stany przejściowe pomiędzy dwoma stanami pseudoustalonymi (spowodowane zakłóceniem, np. zmianą długości cyklu) [2, 120]. Z periodycznego charakteru procesu wynikają warunki czasowe (początku i końca cyklu), jakie muszą być spełnione przez wyznaczone funkcje i parametry układu [118, 120].

Ponieważ czas załadunku komór i wypychania koksu jest znacznie krótszy od czasu samej pirolizy węgla, dlatego przyjęto, że długość cyklu jest tylko nieznaczco większa od czasu koksowania.

Podstawowe, istotne dla opisu przebiegu procesu, zjawiska można ująć w następujące grupy:

- a) przepływ ciepła w układzie, w tym:
- intensywność ogrzewania komory (ilość gazu opałowego, temperatura w kanale, częstość rewersji),
 - pola temperatury w ścianie i wsadzie,
 - wewnętrzne źródła ciepła we wsadzie
- b) fizyczno-chemiczne przemiany wsadu, w tym:
- przebieg suszenia wsadu (odparowanie, kondensacja),
 - źródła substancji lotnych we wsadzie (kinetyka odgazowania, zmiany stosunku odgazowania),
 - generacja i charakterystyka lotnych produktów odgazowania (skład ilościowy i jakościowy, kondensacja, grafityzacja produktów),
- c) transport substancji, w tym:
- przepływ substancji lotnych przez wsad,
 - przemieszczanie się i parametry charakterystycznych frontów (kondensacji, odparowania, warstwy plastycznej).



Rys. 3.1. Ważniejsze zjawiska zachodzące w obrębie wsadu

Wszystkie funkcje opisujące (matematycznie) te zjawiska są zależne od współrzędnej przestrzennej i czasu - rys. 3.1.

Odgazowanie węgla następuje dzięki energii termicznej dostarczanej do wsadu, której źródłem jest energia chemiczna gazu opałowego [34, 87]. Ciepło od spalin do ściany grzewczej przekazywane jest głównie drogą promieniowania, a częściowo także konwekcji [59, 86, 141]. Ściana komory spełnia w zakresie przepływu ciepła w układzie podwójną rolę:

- bezpośrednio uczestniczy w przekazywaniu ciepła od spalin do wsadu,
- stanowi element akumulacji energii termicznej (energia jest akumulowana w końcowej części cyklu, aby w początkowej fazie cyklu następnego być przekazywana do zimnego wsadu).

Warstwa wsadu znajdująca się w bezpośrednim sąsiedztwie ściany nagrzewana jest najwcześniej i najbardziej intensywnie. Pierwszym towarzyszącym temu zjawiskiem jest odparowanie wilgoci wsadu. Para wodna przepływając przez wsad może - w obrębie warstw o niższej temperaturze - ulegać kondensacji. Powstają dwa charakterystyczne fronty: odparowania i kondensacji wilgoci [2, 16, 35].

Substancje lotne odgazowania generowane są w obszarze przedplastycznym, warstwie plastycznej i obszarze poplastycznym wsadu. Częściowej kondensacji mogą również ulegać niektóre składniki produktów odgazowania przedplastycznego [23].

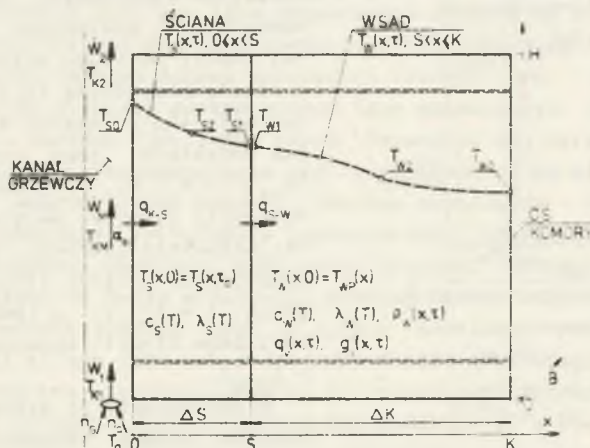
Przesuwająca się warstwa plastyczna, stanowiąc powierzchnię nieprzepuszczalną dla substancji gazowej [79, 126], determinuje między innymi ilościowy i jakościowy rozptył substancji lotnych we wsadzie [22, 72].

Na powierzchni warstw gorącego wsadu następuje rozkład niektórych węglowodorów, np. CH_4 (grafityzacja), osadzający się grafit zmniejsza pozornie stosunek odgazowania.

Nagrzewanie wsadu postępuje wraz ze zjawiskami towarzyszącymi, od ściany w kierunku środka komory, ulegając stopniowemu osłabieniu. W chwili osiągnięcia osi wsadu następuje ponowny wzrost intensywności zachodzenia wszystkich zjawisk [14, 21, 28], a następnie jej spadek trwający aż do końca procesu [74, 116].

3.1.2. Metoda rozwiązania zagadnienia

W opracowaniu matematycznego modelu komorowego procesu odgazowania węgla zastosowano oryginalne analityczne i numeryczne metody obliczeń. Metody analityczne znalazły zastosowanie przy rozwiązaniu niektórych zagadnień szczegółowych, traktowanych oddzielnie [119, 121, 122, 125]. Całościowe rozwiązanie zagadnienia uzyskano natomiast za pomocą metody obliczeń numerycznych [29, 48, 159]. W tej metodzie baterię koksowniczą traktuje się jako układ składający się z pewnej liczby (rzędu 50 szt.) elementów powtarzalnych, identycznych pod względem geometrycznym. Można również przyjąć, że procesy termochemiczne przebiegają podobnie w każdym z elementów [104, 160]. W dalszym ciągu rozważania zostaną ograniczone do takiego pojedynczego elementu układu, przedstawionego na rys. 3.2. W jego skład wchodzi: kanał spalinyowy, ściana grzewcza, komora wsadowa.

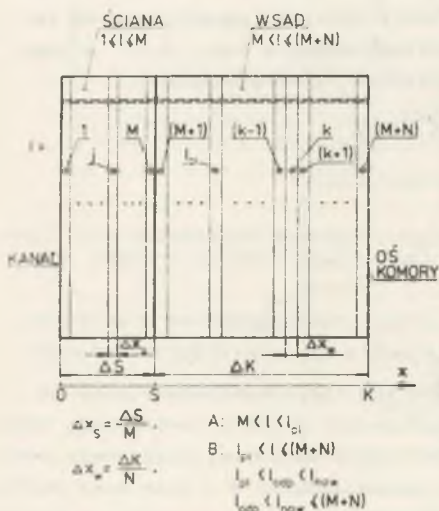


Rys. 3.2. Parametry analizowanego elementu układu

Strumień spalin przepływa w kanale spalinowym wzdłuż wysokości ściany grzewczej. Ściana ta, o grubości (ΔS) i powierzchni ($B \times H$) wykonana jest z wysokotemperaturowych materiałów ceramicznych. Wsad węglowy o przeciętnej szerokości warstwy ($2 \times \Delta K$) i objętości ($2 \times \Delta K \times B \times H$) ogrzewany jest z dwóch stron. Ta przybliżona symetria pozwala na włączenie do elementu układu tylko połowy warstwy wsadu o szerokości (ΔK) i objętości ($\Delta K \times B \times H$), jednej ściany grzewczej oraz połowy kanału spalinowego - rys. 3.2. Na podstawie powyższego oraz faktu, że parametry geometryczne układu przyjmują wartości (B, H) \gg ($\Delta S, \Delta K$) wynika możliwość traktowania zagadnienia w sposób dwuwymiarowy, z uwzględnieniem jednej tylko współrzędnej geometrycznej (x) oraz czasu (τ).

Jednoosiowe (w kierunku osi x) przewodzenie ciepła w komorze baterii koksowniczej zapewnia równomierne, warstwowe przejście węgla w koks, a tym samym dobrą jakość uzyskanego produktu [20, 92, 156]. Przybliżeniu tego przypadku w praktyce sprzyja częsta rewersja kierunku przepływu spalin [91, 137, 181]. Jeżeli na rzeczywistym obiekcie występują nierównomierności w tym zakresie [43, 104], należy odpowiednio zaprojektować układ regulacji ogrzewania ściany (np. poprzez doprowadzenie wtórnego powietrza do dopalania gazu w wyższych partiach kanału spalinowego, zwiększenie długości płomienia itp.), celem dostosowania temperatur do głębokości i wysokości komory [86, 87, 115, 174, 187].

Metoda numeryczna obliczeń wymaga zastosowania podziału różnicowego analizowanego układu. Ustalony podział różnicowy, przedstawiony na rys. 3.3, zgodny jest z przyjętymi założeniami co do geometrycznej jednowymie-



Rys. 3.3. Podział różnicowy układu

rowości zagadnienia. W obrębie ściany wyodrębnia się (M) jednakowej szerokości elementów różnicowych (Δx_s), zaś wsad podzielono na (N) elementów różnicowych (Δx_w). Elementy wsadu, znajdujące się w danej chwili pomiędzy ścianą ($l = M$) a strefą plastyczną ($l = l_{pl}$), oznaczono jako podobzasar A ($M < l < l_{pl}$), zaś pozostałe jako podobzasar B ($l_{pl} < l \leq M + N$). W podobzasarze B występują jeszcze: warstwa, w której aktualnie zachodzi intensywne odparowanie wilgoci (front odparowania $l = l_{odp}$), a także warstwa nawilżana (front kondensacji $l = l_{now}$).

W odniesieniu do elementów różnicowych układu stosowano metodę bilansów elementarnych [48, 159]:

energii (dla ściany i wsadu), substancji (dla wsadu). Dodatkowymi warunkami są związki i zależności wynikające z kinetyki procesu odgazowania, rozplywu substancji gazowej przez złożę usypane (materiał porowaty) [29, 121]. Stosowane na brzegach i granicach podobszarów odpowiednie warunki brzegowe determinowane są charakterem poszczególnych zjawisk; powierzchniami adiabatycznymi są równoległe do siebie płaszczyzny usytuowane: w osi wsadu - dla strumienia ciepła i substancji, w miejscu styku wsadu ze ścianą grzewczą oraz w środku strefy plastyczności - dla strumienia substancji. Warunki początkowe wynikają z periodyczności procesu (ciągłości rozkładu temperatury w ścianie dla końca i początku cyklu).

Kanał spalinowy traktowany jest jako element różnicowy, u podstawy którego następuje spalanie gazu opałowego, a powstałe spaliny płyną w kanale, będącym wymiennikiem ciepła o zmiennej w czasie temperaturze powierzchni ścianki.

3.2. Rozpływ generowanej we wsadzie substancji lotnej

3.2.1. Czynniki warunkujące przepływ substancji gazowej przez wsad

Podczas zachodzenia procesu odgazowania następuje zmiana ilości substancji zawartej w obrębie komory wsadowej (rys. 3.1). Zmiany te są powodowane następującymi czynnikami:

- generacją substancji lotnych,
- wtórną kondensacją względnie grefityzacją produktów odgazowania,
- odparowaniem (względnie kondensacją) wilgoci.

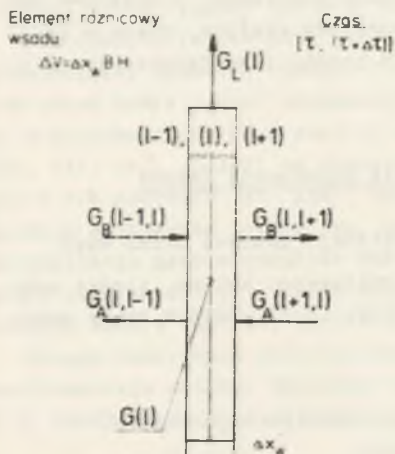
Ta wielość zjawisk powoduje, że w układzie występuje złożone, odrębne zagadnienie rozplywu substancji lotnych przez usypany wsad węglowy, połączony z ich fizyczno-chemicznymi przemianami. Problem rozplywu substancji lotnych traktowany musi być jako zagadnienie zależne od czasu oraz co najmniej dwuwymiarowe pod względem geometrycznym. Przyczyną tego jest czasowo-przestrzenny rozkład źródeł substancji lotnych.

Istotną rolę w opisie matematycznym tego zagadnienia odgrywa przemierzająca się warstwa plastyczna wsadu. Parametry tej warstwy (położenie, grubość, szybkość przemieszczania się) determinowane są między innymi kinetyką pola temperatury we wsadzie. Warstwa plastyczna znajduje się w strefie o najbardziej intensywnie zachodzących przemianach chemicznych wsadu - największej generacji substancji lotnych. Jednocześnie sama stanowi, ze względu na swoją strukturę, granicę prawie nieprzepuszczalną dla substancji lotnych [21, 66, 130]. W ujęciu modelowym traktowana więc będzie z jednej strony jako powierzchniowe źródło substancji, a jednocześnie jako przegroda nieprzepuszczalna dla substancji lotnych.

Warstwa plastyczna dzieli wsad na dwa podobszary: A oraz B (rys. 3.3), przy czym w części A składowa pozioma strumienia substancji ma zwrot przeciwny do osi x (tzw. przepływ na stronę "gorącą" wsadu - G_A), zaś w czę-

ści B kierunek zgodny z osią x (tzw. przepływ na stronę "zimną" wsadu - G_B). Dowolna porcja generowanych substancji lotnych nie przepływa przez wsad pionowo w górę, lecz po trajektorii będącej krzywą przestrzenną, wynikającą z rozwiązania odpowiedniego zagadnienia brzegowego. Przybliżone rozwiązanie analityczne tego zagadnienia zostało przedstawione w pracy [121]. Uzyskane tam wyniki pozwoliły na opracowanie odpowiedniego quasi-dwuwymiarowego algorytmu funkcji rozprzysu substancji, dostosowanego do prowadzonej analizy numerycznej tego modelu.

3.2.2. Bilans substancji elementu różnicowego wsadu



Bilans substancji lotnych

$$G_B(l-1, l) + G_A(l+1, l) + G(l) = G_L(l) + G_B(l, l+1) + G_A(l, l-1)$$

Rys. 3.4. Model do bilansu substancji lotnych

Dla każdego z elementów różnicowych wsadu sporządza się bilans substancji, dotyczący przepływających oraz generowanych we wsadzie substancji lotnych (gazowych). Obejmuje on różnicowy odcinek czasu $\Delta\tau$, pomiędzy dwoma chwilami τ oraz $(\tau + \Delta\tau)$. Główne składniki bilansu zostały zaznaczone na rys. 3.4. Pomijając zmiany akumulacji substancji gazowych w obrębie elementu różnicowego (l) uzyskuje się zależność

$$G_A(l+1) + G_B(l-1) + G(l) = G_L(l) + G_A(l) + G_B(l) \quad (3.1)$$

dla

$$(M + 1) \leq l \leq (M + N),$$

gdzie:

$G_A(l+1)$ - ilość substancji lotnej dopływająca do elementu l z elementu różnicowego (l+1),

$G_B(l-1)$ - ilość substancji lotnej dopływająca do elementu (l) z elementu (l-1),

$G(l)$ - efektywna ilość substancji lotnych generowanych w obrębie elementu (l),

$G_L(l)$ - ilość substancji lotnej opuszczająca wsad w obrębie elementu (l),

$G_A(l)$ - ilość substancji lotnej odpływająca z elementu (l) do elementu (l-1),

$G_B(l)$ - ilość substancji lotnej odpływająca z elementu (l) do elementu (l+1).

Podwójne indeksy (A, l) , (B, l) powyższych wielkości określają miejsce (l) w układzie, z którego substancja odpływa, a także kierunek (A, B, L) przepływu. Ponadto indeksy (A, B) są ściśle związane z oznaczeniami podobszarów układu (A, B) , występujących w obrębie wsadu (pkt. 3.1.2, 3.2.1). Wynikają stąd warunki dodatkowe:

$$\begin{aligned} G_A(l) &= 0 & \text{dla } l > l_{pl} \\ G_B(l) &= 0 & \text{dla } l < l_{pl} \end{aligned} \quad (3.2)$$

a ponadto

$$G_A(l+1) = 0 \quad \text{oraz} \quad G_B(l) = 0$$

$$\text{dla } l \leq M \quad i \quad l = (M + N) \quad (3.3)$$

Na efektywną ilość generowanych substancji lotnych $G(l)$ w obrębie (l) tego elementu różnicowego składają się w głównej mierze części lotne pochodzące bezpośrednio z lokalnej pirolizy węgla (punkty 2.3.2, 2.6.2), a uzupełnione efektami kondensacji i grafityzacji, względnie odparowania i wtórnego odgazowania (pkt 3.4).

Z układu równań typu (3.1) określa się przede wszystkim miejscowe ilości substancji lotnych $G_L(l)$ opuszczające wsad w określonym miejscu (l) za czas $\Delta \tau$. Stwarza to możliwość wyznaczania ilości i analizy jakości uzyskiwanych produktów odgazowania. Dodatkowo energia transportowana razem z przepływającą substancją odgrywa istotną rolę w bilansach energii elementów różnicowych (pkt 3.3.2). Przy uwzględnieniu tego wymagana jest znajomość ilości substancji przepływających z jednego elementu do drugiego (G_A, G_B). Każde z równań (3.1) zawiera więc co najmniej po 2 niewiadome (G_L oraz G_A względnie G_B). Zagadnienie można rozwiązać jednoznacznie za pomocą układu równań bilansowych (3.1), przy wykorzystaniu funkcji rozpiływu substancji lotnych (pkt 3.2.3).

3.2.3. Funkcje rozpiływu substancji lotnych

Aby rozwiązać układ równań (3.1), a tym samym wyznaczyć dla każdego elementu różnicowego interesujące ilości substancji: $G_L(l)$ - opuszczającej wsad w obrębie elementu (l) oraz $G_A(l)$ względnie $G_B(l)$ - przepływającej z elementu (l) do elementów sąsiednich, należy podać dodatkowe warunki wynikające z praw rozpiływu substancji gazowej przez porowate złoża usypane [67, 72, 121, 170].

Dla rozpatrywanego zagadnienia związku te zostaną podane w postaci tzw. funkcji rozpiływu substancji lotnych, będących zależnościami opracowanymi ze względu na zastosowaną numeryczną metodę obliczeń oraz przyjęty układ elementów różnicowych (pkt 3.1.2).

Funkcje rozplywu substancji lotnych zdefiniowano jako:

- dla podobazaru A

$$U_A(l) \stackrel{\text{df}}{=} \frac{G_L(l)}{G_A(l)}, \quad M < l \leq l_{pl}. \quad (3.4)$$

- dla podobazaru B

$$U_B(l) \stackrel{\text{df}}{=} \frac{G_L(l)}{G_B(l)}, \quad l_{pl} < l \leq (M + N). \quad (3.5)$$

Z równań (3.4), (3.5) oraz (3.1) wyznaczyć się ilości substancji opuszczających analizowany element różnicowy (1);

- dla podobazaru A:

$$G_A(l) = \frac{1}{1 + U_A(l)} [G_A(l+1) + G(l)]. \quad (3.6)$$

$$G_L(l) = \frac{U_A(l)}{1 + U_A(l)} [G_A(l+1) + G(l)], \quad (3.7)$$

- dla podobazaru B:

$$G_B(l) = \frac{1}{1 + U_B(l)} [G_B(l-1) + G(l)]. \quad (3.8)$$

$$G_L(l) = \frac{U_B(l)}{1 + U_B(l)} [G_B(l-1) + G(l)]. \quad (3.9)$$

Specjalnego rozważenia wymaga wypływ substancji z warstwy plastycznej ($l = l_{pl}$). Równanie bilansu (3.1) dla tej warstwy przyjmuje postać

$$G_A(l_{pl}) + G_B(l_{pl}) + G_L(l_{pl}) = G(l_{pl}). \quad (3.10)$$

Korzystając z (3.10) i związków (3.4), (3.5) uzyskuje się odpowiednie zależności dla warstwy plastycznej:

$$G_L(l_{pl}) = \frac{G(l_{pl})}{1 + \frac{1}{U_A(l_{pl})} + \frac{1}{U_B(l_{pl})}}. \quad (3.11)$$

$$G_A(l_{pl}) = \frac{G(l_{pl})}{1 + U_A(l_{pl}) + \frac{U_A(l_{pl})}{U_B(l_{pl})}}. \quad (3.12)$$

$$G_B(l_{pl}) = \frac{G(l_{pl})}{1 + U_B(l_{pl}) + \frac{U_B(l_{pl})}{U_A(l_{pl})}} \quad (3.13)$$

Z równania (3.11), (3.12), (3.13) wynika także, że dla warstwy pozostającej w stanie plastycznym obowiązują relacje

$$G_L(l_{pl}) = \frac{1}{2} [G_A(l_{pl}) U_A(l_{pl}) + G_B(l_{pl}) U_B(l_{pl})] \quad (3.14)$$

Algorytm obliczania konkretnych wartości funkcji rozptywu $U_A(l)$, $U_B(l)$, zdefiniowanych równaniami (3.4), (3.5), został opracowany na podstawie rozwiązania analitycznego, przedstawionego w pracy [121] dwuwymiarowego pola rozptywu substancji przez odgazowujący wsad węglowy^{x)}.

W uzyskanych zależnościach:

$$U_A(l) = \varphi_A \left\{ \frac{[l_{pl} - (M + 1)] (l_{pl} - M)}{[1 - (M + 1)]^N} \right\}^{P_A} \quad (3.15)$$

dla $(M + 1) \leq l \leq l_{pl}$ oraz

$$U_B(l) = \varphi_B \left\{ \frac{[(M + N) - l_{pl}]^2}{[(M + N) - 1]^N} \right\}^{P_B} \quad (3.16)$$

dla $l_{pl} \leq l \leq (M + N)$,

uwzględniono także konieczne warunki brzegowe (3.2), (3.3). Równania (3.15), (3.16) wskazują na istotną rolę takich czynników, jak: położenie warstwy plastycznej (l_{pl}), wymiary podobezarów bryły wsadu oraz proporcje geometryczne układu i przyjętego podziału różnicowego $(M + 1) \div l_{pl} \div (M + N)$, P_A , P_B , różna przepuszczalność (współczynnik przepływu substancji [121]) wsadu w podobezarach A i B - współczynniki φ_A , φ_B - w opisie rozptywu generowanych substancji lotnych przez odgazowujący wsad węglowy. Fakt, że warstwa plastyczna jest źródłem substancji lotnych, rozptywających się na

^{x)} Rozwiązano zagadnienie brzegowe - określone równaniami różniczkowymi typu

$$\nabla^2 P + \dot{g}_v / \psi = 0$$

dla poszczególnych podobezarów wsadu (A, B), wraz z odpowiednimi warunkami brzegowymi - dla potencjału źródłowego pola strumienia substancji. Współrzędne wektora strumienia substancji, obliczanego jako

$$\vec{g} = -\psi \text{ grad}(P),$$

wykorzystano następnie bezpośrednio w zależnościach definicyjnych (3.4) oraz (3.5).

stronę "zimną" (G_B), "gorącą" (G_A) i opuszczających wsad (G_L) - a więc opuszczających tylko tę warstwę - ma istotny wpływ na proces przekazywania energii w tym obszarze (wzmocnienie efektów endotermicznych).

3.3. Transport energii w obrębie układu

3.3.1. Przekazywanie ciepła w układzie

Źródłem energii termicznej, potrzebnej do prowadzenia procesu odgazowania wsadu, jest energia chemiczna gazu opałowego. Energia ta wyzwalam jest w czasie spalania gazu w kanałach baterii koksowniczej. Proces spalania powinien być tak organizowany, aby umożliwiał równomierną i dostatecznie szybką realizację odgazowania wsadu. Wskazane jest osiągnięcie możliwie dużej długości płomienia, obejmującego całą wysokość kanału. Rozwój i przebieg spalania gazu w kanale uzależnione są od wielu czynników, jak np.: od ilości i jakości spalanego gazu, podgrzania i stosunku powietrza, a także sposobu jego doprowadzenia, konstrukcji kanału [38, 87, 187] itp. Znajomość intensywności wyzwalam energii, a także jednoczesnego jej odpływu do ściany komory posiadają znaczenie decydujące dla prowadzenia procesu. W miejscu, gdzie reakcje spalania przebiegają najszybciej, energia wyzwalam jest największa i płomień osiąga najwyższą temperaturę [52, 141, 174]. Ekstremum intensywności przekazywanej energii do ściany zazwyczaj nie pokrywa się z maksymalną temperaturą w płomieniu (ta leży nieco niżej). Przepływ ciepła do ściany odbywa się głównie na drodze promieniowania (ok. 90%) a także konwekcji. Strumień wymienianej energii promienistej zależy nie tylko od temperatur płomienia i powierzchni ściany lecz także od miejscowej koncentracji produktów spalania (głównie CO_2 , H_2O , cząstek stałych).

Przeprowadzone badania [137, 141] wykazały, że maksima tych koncentracji i temperatury płomienia występują w różnych miejscach. Chcąc dokładniej ująć to zagadnienie, należałoby opracować specjalny model procesu spalania w kanale, co jednak ze względu na swoją złożoność nie jest zadaniem tej pracy. Ponieważ w układzie rozpatruje się proces równomiernego, warstwowego przebiegu odgazowania wsadu, dlatego należy w modelu uwzględnić średni wzdłuż wysokości, chwilowy strumień energii przekazywanej od płomienia w kanale do ściany grzewczej. Strumień ten wyznaczać się będzie z ekwiwalentnego równania Newtona [59, 154] - rys. 3.2

$$\dot{q}_{K-S} = \alpha_e (T_{KM} - T_{SO}), \quad (3.17)$$

gdzie:

T_{KM} , K - chwilowa, średnia temperatura płomienia w kanale,

T_{SO} , K - chwilowa, średnia temperatura powierzchni (zewnątrznej) ściany grzewczej,

zaś zastępczy współczynnik wnikania ciepła α_e jest sumą

$$\alpha_e = \alpha_r + \alpha_k \quad (3.18)$$

- współczynnika α_r , uwzględniającego przekazywanie energii przez promieniowanie oraz α_k dotyczące konwekcji. Stwierdzone zostało [141, 171], że uzyskuje się dobre wyniki, jeżeli sumaryczny współczynnik α_e wyznacza się dla tego układu według algorytmu Schacka [59], w którym współczynnik α_r oblicza się z równania

$$\alpha_r = \frac{\dot{q}_{H_2O} + \dot{q}_{CO_2}}{(T_{KM} - T_{SO})} \quad (3.19)$$

Składniki licznika prawej strony równania (3.19) wynoszą:

$$\dot{q}_{H_2O} = \xi [2,969 - 0,05522 (p_1)] (p_1)^{0,6}.$$

$$\cdot \left[\left(\frac{T_{KM}}{100} \right)^{2,32 + 0,0297 \sqrt[3]{(p_1)}} - \left(\frac{T_{SO}}{100} \right)^{2,32 + 0,0297 \sqrt[3]{(p_1)}} \right] \quad (3.20)$$

oraz

$$\dot{q}_{CO_2} = \xi 1,653 (p_1)^{0,4} \left[\left(\frac{T_{KM}}{100} \right)^{3,2} - \left(\frac{T_{SO}}{100} \right)^{3,2} \left(\frac{T_{KM}}{T_{SO}} \right)^{0,65} \right], \quad (3.21)$$

gdzie:

- ξ - emisyjność ściany grzewczej,
- p , kPa - ciśnienia cząstkowe składników (odpowiednio H_2O i CO_2),
- l , m - średnia grubość warstwy strefy reakcji.

Wielkości \dot{q}_{H_2O} i \dot{q}_{CO_2} obliczone w oparciu o równania (3.20), (3.21) wyrażone są w W/m^2 . Konwekcyjny współczynnik wnikania ciepła oblicza się za pomocą równania [59]

$$\alpha_k = 5,815 (\bar{w}_0)^{0,8}, \quad W/m^2 K, \quad (3.22)$$

gdzie:

\bar{w}_0 , m/s - średnia normalna prędkość czynnika w kanale.

Wpływ przeciwległej ściany kanału na przejmowanie ciepła uwzględnia się przez zastosowanie czynnika korekcyjnego (w granicach 1,1÷1,3) dla α_e [52, 141].

Zmiany temperatury powierzchni ściany w czasie cyklu powodują, że pomijając nawet wpływ rewersji opalenia [91, 137], całe zagadnienie należy

traktować jako zmienne w czasie. Dla kanału spalinowego, jako pewnego rodzaju wymiennika ciepła, w którym temperatura czynnika grzejącego (gorącego) zmienia się od wartości T_{K1} na początku do T_{K2} na wypływie, zaś ściana komory jest elementem przejmującym ciepło, napisać można uproszczone równanie bilansu energii czynnika w kanale, w postaci (rys. 3.2)

$$\dot{W}_1 T_{K1} = \dot{W}_2 T_{K2} + B H \alpha_0 (T_{KM} - T_{S0}), \quad (3.23)$$

gdzie:

\dot{W} , W/K - pojemność cieplna strumienia spalin.

Z równania (3.23) wyznaczyć można temperaturę spalin T_{K2} u wylotu z kanału, przyjmując jednocześnie, że znana jest wartość temperatury T_{K1} spalin w dolnej części kanału oraz ich średnia temperatura T_{KM} . Temperatura T_{K1} jest bliska temperaturze spalania adiatermicznego [52, 110]. W zależności od układu średnią wartość temperatury czynnika T_{KM} oblicza się różnymi sposobami, np. jako średnią arytmetyczną (A), geometryczną (G), logarytmiczną (L) i inne. Wychodząc z równań definicyjnych tych wielkości średnich rozpatrzyć należy zależności:

$$\Theta_A = \frac{1}{2}(1 + \Theta_K), \text{ dla średniej arytmetycznej,} \quad (3.24)$$

$$\Theta_G = \sqrt{\Theta_K}, \text{ dla średniej geometrycznej,} \quad (3.25)$$

$$\frac{1 - \Theta_K}{\Theta_L - \Theta_S} = \ln \frac{1 - \Theta_S}{\Theta_K - \Theta_S}, \text{ dla średniej logarytmicznej,} \quad (3.26)$$

w których:

$$\Theta_K = \frac{T_{K2}}{T_{K1}}, \quad \Theta_S = \frac{T_{S0}}{T_{K1}}, \quad (3.27)$$

$$\Theta_A = \frac{T_{KA}}{T_{K1}}, \quad \Theta_G = \frac{T_{KG}}{T_{K1}}, \quad \Theta_L = \frac{T_{KL}}{T_{K1}}.$$

Z równań (3.24), (3.25) wynika nierówność $\Theta_A > \Theta_G$, zaś na podstawie (3.26) wnioskuje się, że dla $\Theta_S < \Theta_K$ spełniona jest relacja $\Theta_G > \Theta_L$. Można więc jednocześnie stwierdzić, że dla rozpatrywanego przypadku wymiennika ciepła ($\Theta_S < \Theta_K$), zachodzi związek

$$\Theta_A > \Theta_G > \Theta_L. \quad (3.28)$$

W obliczeniach zdecydowano się na wykorzystanie średniej geometrycznej Θ_G ($T_{KM} = T_{KG}$), leżącej pomiędzy Θ_A i Θ_L - nierówność (3.28). To przy-

jęcie pokrywa się z zaleceniami podawanymi przez różnych autorów [59, 141, 154, 159], przy opisie wymiany ciepła pomiędzy płomieniem a ścianą pieca.

Poprzez równania (3.23) oraz (3.25) na wartość średniej temperatury w kanale wpływają nie tylko temperatury T_{K1} i T_{K2} , lecz także temperatura powierzchni ściany T_{SO} . Z kolei temperatura T_{SO} jest ściśle związana z tym co dzieje się po drugiej stronie ściany (we wsadzie).

Do wyznaczenia pojemności cieplnej strumienia spalin (\dot{W}_1, \dot{W}_2) potrzeba znać ilość i rodzaj gazu opałowego, stosunek powietrza do spalania [52, 110, 157].

W ten sposób w utworzonym modelu matematycznym można realizować ściśle powiązanie zjawisk zachodzących w obrębie wsadu ze sposobem opalania i intensywności ogrzewania baterii, co ma duże znaczenie przy regulacji i sterowaniu przebiegiem procesu.

3.3.2. Bilans energii elementu różnicowego

Bilans ten sporządza się zarówno dla elementów różnicowych wsadu, jak i ściany grzewczej. Obejmuje on odcinek różnicowy czasu $\Delta \tau$, pomiędzy dwoma chwilami τ oraz $\tau + \Delta \tau$.

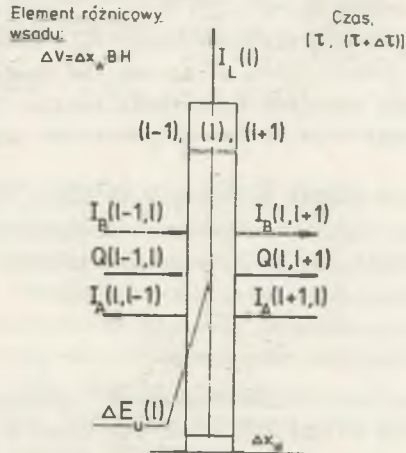
Ze względu na zachodzące w układzie przemiany chemiczne wsadu, należy brać pod uwagę bezwzględne energie (entalpie) substancji uczestniczących w procesie [110, 158] (pkt 2.5). W bilansie energii elementu różnicowego uwzględnić należy przekazywanie energii pomiędzy sąsiednimi elementami, elementem a otoczeniem (u góry ponad wsadem), a także zmianę energii układu. Transport energii pomiędzy sąsiednimi elementami różnicowymi odbywa się drogą przewodzenia ciepła, a także ze strugą przepływającej substancji lotnej. Entalpia strugi części lotnych opuszczającej wsad w obrębie danego elementu różnicowego stanowi istotną pozycję w bilansie.

Stosowany będzie schemat niejawny (tzw. iloraz różnicowy wsteczny, metoda implicite) [29, 48, 159], nie wnoszący dodatkowych ograniczeń kroku czasowego ($\Delta \tau$). W zależności od podobozaru (A względnie B), do którego dany element należy, kierunek przepływu substancji jest różny (pkt 3.2), a w związku z tym na innej pozycji w bilansie energii znajdować się będzie odpowiednia entalpia strugi (w podobozarze A stanowi ona ujemne źródło, a w B dodatnie źródło energii).

Zgodnie z oznaczeniem ilości przepływającej substancji lotnej: G_A oraz G_B (pkt 3.2), oznaczono także odpowiednio jej entalpię bezwzględną - I_A oraz I_B .

Dla elementu różnicowego wsadu (1) główne składniki bilansu energii zaznaczone na rys. 3.5. W równaniu bilansu energii, ujętym w postaci

$$E_d = \Delta E_u + E_w. \quad (3.29)$$



Bilans energii [bezwzględnych]

$$I_B(l-1,l) + I_A(l+1,l) + Q(l-1,l) = \Delta E_U(l) + \\ + I_L(l) + I_B(l,l+1) + I_A(l,l-1) + Q(l,l+1)$$

Rys. 3.5. Model do bilansu energii elementu różnicowego

należy wstawić: w miejscu

- energii doprowadzonej

$$E_d = I_A(l+1) + I_B(l-1) + Q(l-1,l), \quad (3.30)$$

- energii wyprowadzonej

$$E_w = I_A(l) + I_B(l) + I_L(l) + Q(l,l+1), \quad (3.31)$$

- zmiany energii układu

$$\Delta E_U = E_w - E_d', \quad (3.32)$$

przy czym pojedynczym apostrofem oznaczono energię układu w początkowej chwili T .

Poszczególne składniki równań (3.30), (3.31), (3.32) obliczone są według następującego schematu:

$$I_A(l) = G_A(l) [i_{f,L}(l) + w_{d,L}(l)], \quad (3.33)$$

$$I_B(l) = G_B(l) [i_{f,L}(l) + w_{d,L}(l)], \quad (3.34)$$

$$I_L(1) = G_L(1) [i_{f,L}(1) + w_{d,L}(1)] , \quad (3.35)$$

$$E_u = G_w(1) [i_{f,w}(1) + w_{d,w}(1)] , \quad (3.36)$$

$$E'_u = G'_w(1) [i'_{f,w}(1) + w'_{d,w}(1)] , \quad (3.37)$$

gdzie:

i_f - entalpia fizyczna właściwa,

w_d - wartość opałowa substancji.

ześ indeksey dotyczą:

L - substancji lotnych,

W - wsadu (substancji stałej).

Występujące w równaniach (3.33) ÷ (3.37) ilości substancji (G) określa się w oparciu o wyznaczony rozływ substancji lotnych (pkt 3.2), uzupełniony równaniem bilansu substancji fazy stałej wsadu

$$G_w(1) = G'_w(1) - G(1). \quad (3.38)$$

Algorytm obliczania entalpii bezwzględnej substancji lotnych dla produktów odgazowania został podany w punkcie 2.5.4, ześ odgazowywanej substancji stałej w punktach 2.5.1 i 2.5.2. Ostatnie składniki równań (3.30), (3.31), dotyczące ilości przewodzonego ciepła, wyznacza się w oparciu o prawo Fouriera, jako

$$Q(1,1+1) = B \cdot H \cdot \lambda_w(1,1+1) \cdot \frac{T(1) - T(1+1)}{\Delta x_w} \cdot \Delta \tau , \quad (3.39)$$

w którym $\lambda_w(1,1+1)$ oznacza średni dla warstw (1,1+1) efektywny współczynnik przewodzenia ciepła wsadu. Równanie bilansu energii dla elementów różnicowych ściany grzewczej mają podobną strukturę do równań dotyczących wsadu, są jednak znacznie prostsze z uwagi na: brak przepływających substancji lotnych, a więc i transportu energii ze strugą czynnika (ilość substancji pozostaje niezmiennie w objętości elementu różnicowego), brak przemian chemicznych (nie potrzeba używać bezwzględnych entalpii).

3.3.3. Własności termiczne wsadu i ściany grzewczej

Większość algorytmów do obliczania własności termicznych i kalorycznych substancji uczestniczących w procesie odgazowania węgla przedstawiono w punkcie 2.5. Podane niżej zależności dotyczą wyznaczania współczynnika przewodzenia ciepła wsadu (λ_w) i ściany (λ_s) oraz właściwej pojemności cieplnej ściany (c_s). Wielkości te wykorzystywane są bezpośrednio przy sporządzeniu bilansu energii elementów różnicowych.

Wsad węglowy, poddany procesowi odgazowania, jest złożem usypanym [10, 20, 55]. Jego ziarnista struktura wymaga posługiwania się efektywnym współczynnikiem przewodzenia ciepła. Przekazywanie energii pomiędzy ziarnami odbywa się głównie na drodze przewodzenia i konwekcji w niższych temperaturach, zaś w wyższym zakresie temperatur decydujące znaczenie ma promieniowanie. Źródła literaturowe, podające metody określania efektywnego współczynnika przewodzenia ciepła dla materiałów porowatych i usypanych [13, 48, 68, 179], a także publikowane dane dotyczące bezpośrednio pomiaru współczynnika przewodzenia ciepła usypanego wsadu węglowego [3, 5, 11, 42, 62, 85, 117, 188, 194, 195], pozwoliły na opracowanie następujących zależności do obliczenia efektywnego współczynnika przewodzenia ciepła wsadu:

- dla $t < 650^{\circ}\text{C}$

$$\begin{aligned} \lambda_w(t) = & 15,812 \cdot 10^{-2} + 30,012 \cdot 10^{-5} t - \\ & - 31,615 \cdot 10^{-8} t^2 + 54,526 \cdot 10^{-5} \exp\left(\frac{t}{100}\right), \end{aligned} \quad (3.40)$$

- dla $650^{\circ}\text{C} \leq t < 950^{\circ}\text{C}$

$$\begin{aligned} \lambda_w(t) = & -892,11 \cdot 10^{-2} + 27,155 \cdot 10^{-3} t - \\ & - 20,073 \cdot 10^{-6} t^2 + 49,478 \cdot 10^{-5} \exp\left(\frac{t}{100}\right), \end{aligned} \quad (3.41)$$

- dla $t > 950^{\circ}\text{C}$

$$\begin{aligned} \lambda_w(t) = & -828,15 \cdot 10^{-2} + 10,328 \cdot 10^{-6} t^2 + \\ & + 2,012 \cdot 10^{-9} t^3 + 25,567 \cdot 10^{-5} \exp\left(\frac{t}{100}\right). \end{aligned} \quad (3.42)$$

Za pomocą równań (3.40), (3.41), (3.42) oblicza się wartości współczynnika przewodzenia ciepła w W/m K. Dla ściany wykonanej z cegły szamotowej korzystać można z następujących równań [59, 73], opisujących:

- ciepło właściwe

$$c_s(t) = 893,8 + 0,603 t - 0,23 \cdot 10^{-3} t^2, \quad \text{J/kg K}, \quad (3.43)$$

- współczynnik przewodzenia ciepła

$$\lambda_s(t) = 112,65 \cdot 10^{-2} + 64,92 \cdot 10^{-5} t, \quad \text{W/m K}. \quad (3.44)$$

Prowadzone badania nad doбором lepszych materiałów do budowy ściany [70, 112, 113] mają na celu między innymi uzyskanie wyższych wartości współ-

czynnika przewodzenia ciepła, co prowadzić może do znacznej intensyfikacji procesu koksowania węgla.

3.4. Elementy uzupełniające model

3.4.1. Zjawiska towarzyszące procesowi odgazowania

Z właściwym procesem odgazowania wsadu wiąże się bezpośrednio szereg zjawisk towarzyszących, wzajemnie uzależnionych. Do najważniejszych z nich należą:

- a) odparowanie wilgoci,
- b) częściowa kondensacja wilgoci wcześniej odparowanej,
- c) rozkład termiczny niektórych węglowodorów (grafityzacja),
- d) częściowa kondensacja niektórych produktów odgazowania i ich powtórne odparowanie.

Zjawiska a, b, d, występują w podobzearze B wsadu, zaś zjawisko c - w podobzearze A analizowanego układu. Odparowanie oraz powtórna kondensacja wilgoci powodują powstanie pewnych charakterystycznych powierzchni granicznych (frontów), przemieszczających się przez wsad w kierunku osi komory (rys. 3.1). Położenie każdej z tych powierzchni jest związane, w tej metodzie rozwiązania zagadnienia, z pewnym elementem różnicowym (l_{odp} , l_{now}). Intensywne odparowanie, jak i kondensacja wilgoci zachodzą w pobliżu temperatury nasycenia t_s ($\sim 100^\circ\text{C}$). Front odparowania pozostaje w danej warstwie ($l = l_{odp}$), jeżeli: temperatura warstwy osiągnęła odpowiednią wartość ($T \approx T_s$), w warstwie jest jeszcze wilgoć mogąca ulec odparowaniu ($w > 0$), zakończony został proces odparowania w warstwie poprzedniej ($l_{odp} - 1$). Jeżeli spełnione są powyższe warunki, temperatura warstwy pozostaje niezmienniona. Ilość wilgoci, jaka ulega odparowaniu w czasie jednego kroku czasowego $\Delta\tau$, wyznacza się z równania bilansu energii - w przybliżeniu jako

$$\Delta G_p = \frac{1}{r} [Q(l_{odp}-1), l_{odp}) + I_B(l_{odp}-1) - Q(l_{odp}, l_{odp}+1) - I_B(l_{odp})] \quad (3.45)$$

gdzie:

r - entalpia parowania wody, zaś składniki $Q()$ oraz $I_B()$ we wzorze (3.45) wyznacza się według schematu podanego w punkcie 3.3.2, przy uwzględnieniu warunku $T(l_{odp}) = T_s$. Zjawisko odparowania wyprzedza znacznie właściwe czoło odgazowania węgla. Powstała para wodna przepływa przez wsad - częściowo opuszczając go, a częściowo może ulegać kondensacji w elementach następnych ($l = l_{now} > l_{odp}$), przyczyniając się do ich szybszego wstępnego podgrzewania. Oznaczając

ilość pary wodnej dopływającej do elementu (l_{now}) przez $G_p(l_{\text{now}})$, wówczas para ta kondensując się oddaje entalpię parowania w ilości $r \cdot G_p(l_{\text{now}})$. Może również dodatkowo nastąpić pewne schłodzenie powstałego kondensatu. Wilgoć $G_p(l_{\text{now}})$ pozostaje w elemencie. W ten sposób zawilgocenie węgla w tych warstwach, po przejściu frontu kondensacji, zwiększa się [97]. Front nawilżenia znajduje się w miejscu ($l = l_{\text{now}}$), jeżeli: do elementu tego dopływa para wodna z warstwy poprzedniej ($l_{\text{now}} - 1$), temperatura tego elementu nie osiągnęła jeszcze wartości nasycenia ($T < T_g$). W podobny sposób uwzględnia się także kondensację cięższych frakcji produktów odgazowania (głównie smoły). Zjawisko to zachodzi w nieco wyższych temperaturach (około 180°C) [2, 23, 28], co jest oczywistym uproszczeniem.

Na powierzchni gorącego koksu ulegają rozkładowi niektóre węglowodory (np. metan), powstały wodór uchodzi razem z gazem, a węgiel w postaci grafitu osadza się na powierzchni koksu (grafityzacja) [2, 35, 97, 183], przyczyniając się w ten sposób do pozornego spadku stosunku odgazowania paliwa. Proces grafityzacji zachodzi w wyższych temperaturach ($\sim 800^\circ\text{C}$), a ilość produktów tej przemiany określa się przez dokonanie bilansu substancji odpowiednich składników (pkt 3.4.2).

3.4.2. Produkty koksowania

Bezpośrednio uzyskiwanymi produktami odgazowania węgla są substancje uchodzące ze wsadu w postaci gazowej oraz koks. W generowanych produktach lotnych wyodrębnią się pewne grupy głównych składników, podanych i scharakteryzowanych w punkcie 2.5. Z uwagi na zastosowaną metodę różnicową rozwiązania zagadnienia, w odniesieniu do każdego pojedynczego elementu różnicowego wsadu stosuje się, do opisu zachodzącej tam przemiany odgazowania, podstawowe prawa i zależności dotyczące elementarnej przemiany odgazowania wybranej porcji substancji węglowej (rozdz. 2). Dotyczy to przede wszystkim ilości i jakości generowanych części lotnych. Ponieważ w układzie występuje dodatkowo przepływ substancji pomiędzy elementami sąsiednimi (pkt 3.2), dlatego skład substancji wpływającej z elementu będzie nieco inny. Aby go określić, sporządza się bilans substancji każdego ze składników. Bilans ten dla k-tęgo składnika zapisać można w sposób ogólny jako

$$G_d(l) \gamma_{k,d}(l) + G(l) \gamma_k(l) = G_w(l) \gamma_{k,w}(l), \quad (3.46)$$

gdzie:

$G_d(l)$ - ilość substancji dopływającej do elementu (l) z elementów sąsiednich - odpowiednio $G_A(l+1)$, względnie $G_B(l-1)$,

$G_w(l)$ - ilość substancji wpływającej z elementu (l) $G_L(l)$ oraz $G_A(l)$ względnie $G_B(l)$,

$G(l)$ - ilość generowanej substancji lotnej w obrębie elementu różnicowego,

$Y_{k,i}(1)$ - udział gramowy k-tego składnika w odpowiednich (1) produktach odgazowania.

Równanie (3.46) jest słuszne dla przypadku, gdy nie uwzględnia się wtórnych przemian chemicznych produktów odgazowania (np. grafityzacji). Pisząc to równanie dla każdego z elementów różnicowych, wyznacza się rozkład składu produktów odgazowania opuszczających wsad

$$Y_{k,w}(1) = \frac{G_d(1)}{G_w(1)} Y_{k,d}(1) + \frac{G(1)}{G_w(1)} Y_k(1). \quad (3.47)$$

Udziały $Y_k(1)$ w równaniu (3.47) oblicza się według algorytmu podanego w punkcie 2.5, zaś $Y_{k,d}(1)$ zostało wyznaczone wcześniej dla elementu sąsiedniego. Jeżeli na powierzchni koksu następuje rozkład termiczny k-tego składnika roztworu (grafityzacja), wtedy z równania bilansu substancji tego składnika wyznacza się jego ilość ΔG_k , która uległa rozkładowi, przyjmując, że $Y_{k,w}(1) = Y_k(1)$,

$$\Delta G_k(1) = G_d(1) Y_{k,d}(1) - [G_w(1) - G(1)] Y_k(1). \quad (3.48)$$

Na skutek rozkładu k-tego ze składników, powstaje pewna ilość wolnego węgla (grafitu) $\Delta G_C(1)$, osiadającego na powierzchni koksu oraz reszta (głównie wodór) $\Delta G(1)$, która jest uwzględniana w ilości substancji opuszczającej dany element różnicowy. W ten sposób uzyskuje się pełny rozkład ilości substancji wypływającej ze wsadu $G_L(1)$ oraz jej składu $Y_{k,w}(1)$.

Dla samego gazu koksowniczego wyznaczone są dodatkowo udziały molowe wszystkich jego składników $z_1(1)$ (pkt 2.5.3).

Suma wszystkich porcji substancji

$$G_1 = \sum_{l=(M+1)}^{(M+N)} G_L(1), \quad (3.49)$$

$$G_{k,1} = \sum_{l=(M+1)}^{(M+N)} Y_{k,w}(1) G_L(1)$$

pozwalą na określenie wielkości produkcji substancji lotnych za odcinek czasu $\Delta \tau$, a następnie chwilową wydajność procesu, skład chwilowy uzyskiwanych produktów, charakterystyczne parametry (np. chwilową wartość opóźnienia gazu) itp.

Całkując odpowiednio tak wyznaczone wartości chwilowe różnych wielkości, np.:

$$G_c = \int_0^{\tau_c} \dot{G}_1(\tau) d\tau, \quad G_{k,c} = \int_0^{\tau_c} \dot{G}_{k,1} \cdot d\tau, \quad (3.50)$$

wyznacza się interesujące wielkości całkowite (dla części względnie całego cyklu), dotyczące ilości i jakości uzyskiwanych produktów. W punkcie 3.6 przedstawiono niektóre wyniki uzyskane tą drogą.

3.5. Rozwiązania zagadnienia czasowo-brzegowego

3.5.1. Warunki brzegowe i czasowe problemu

Główne funkcje modelu, jakimi są przede wszystkim; chwilowy obraz pola temperatury oraz strumienie przekazywanej w obrębie układu energii, wyznacza się opierając się na algorytmach przedstawionych w punktach 3.2, 3.3. Rozwiązania uzyskuje się dla określonych warunków brzegowych i czasowych. Warunki brzegowe dla zagadnienia rozprężu substancji lotnych zostały sprecyzowane w punkcie 3.2. W odniesieniu do zagadnienia przepływu ciepła przyjmuje się następujące warunki brzegowe [120, 154]:

- na powierzchni zewnętrznej ściany grzewczej warunek brzegowy III rodzaju

$$-\lambda_S \frac{\partial T_S(x, \tau)}{\partial x} \Big|_{x=0} = \alpha_e [T_{KM}(\tau) - T_S(0, \tau)], \quad (3.51)$$

$$0 \leq \tau \leq \tau_c$$

- na granicy ściany i wsadu stosowany jest warunek brzegowy IV rodzaju

$$\lambda_S \frac{\partial T_S(x, \tau)}{\partial x} \Big|_{x=S} = \lambda_W \frac{\partial T_W(x, \tau)}{\partial x} \Big|_{x=S} \quad (3.52)$$

oraz

$$T_S(x, \tau) \Big|_{x=S} = T_W(x, \tau) \Big|_{x=S}, \quad 0 \leq \tau \leq \tau_c, \quad (3.53)$$

jeżeli nie uwzględnia się oporu kontaktowego pomiędzy ścianą i wsadem (w początkowej fazie cyklu). W wyższym zakresie temperatury, na skutek skurczu wsadu [50, 171], pomiędzy ścianą a wsadem powstaje wąska szczelina (w końcowej fazie cyklu).

Przekazywanie energii pomiędzy tymi dwiema równoległymi powierzchniami odbywa się drogą promieniowania [154, 174]. Ten mechanizm transportu energii jest odpowiedzialny za to, że powstaje skończona różnica temperatury

powierzchni ściany T_{S1} oraz wsadu T_{W1} (rys. 3.2). Warunek (3.53) przyjmuje wtedy postać

$$T_S(x, \tau) \Big|_{x=S} - T_W(x, \tau) \Big|_{x=S} = \Delta T_1(\tau), \quad (3.54)$$

przy czym

$$\Delta T_1 = T_{S1} - T_{W1}. \quad (3.55)$$

Strumień przekazywanego ciepła \dot{q}_1 , określony jedną ze stron warunku (3.52), związany jest z różnicą temperatur ΔT_1 , gdyż [110, 159]

$$\dot{q}_1 = \varepsilon_{1-2} \cdot C_c \left[\left(\frac{T_{S1}}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_{W1}}{100} \right)^4 \right], \quad (3.56)$$

gdzie:

$C_c = 5,67 \text{ W/m}^2 \text{ K}^4$ - stała promieniowania,

$\varepsilon_{1-2} = \frac{1}{\frac{1}{\varepsilon_{W1}} + \frac{1}{\varepsilon_{S1}}}$ - stosunek wymiany energii promienistej, w którym ε oznacza emisyjność odpowiedniej ściany.

Z równań (3.55), (3.56) określa się wielkość różnicy temperatury

$$\Delta T_1 = T_{S1} - 100 \sqrt[4]{\left(\frac{T_{S1}}{100} \right)^4 - \frac{\dot{q}_1}{\varepsilon_{1-2} C_c}} \quad (3.57)$$

oraz tzw. opór styku warstw

$$R_{SW} = \frac{1}{\dot{q}_1} \left[T_{S1} - 100 \sqrt[4]{\left(\frac{T_{S1}}{100} \right)^4 - \frac{\dot{q}_1}{\varepsilon_{1-2} C_c}} \right]. \quad (3.58)$$

Z powyższych zależności wynika, że wielkość różnicy temperatury ΔT_1 pozostaje w związku z wartością jednostkowego strumienia ciepła \dot{q}_1 , przekazywanego ze ściany do wsadu w chwili poprzedzającej bezpośrednio powstanie szczeliny.

W osi komory wsadu uwzględnia się warunek brzegowy II rodzaju (powierzchnia adiabatyczna)

$$\frac{\partial T_W(x, \tau)}{\partial x} \Big|_{x=K} = 0, \quad 0 \leq \tau \leq \tau_c. \quad (3.59)$$

Dostosowanie podanych wyżej warunków brzegowych do wykorzystania w numerycznej, różnicowej metodzie obliczeń, wymaga zastąpienia występujących tam pochodnych odpowiednimi ilorazami różnicowymi [29, 154, 159].

Warunki czasowe dotyczą początku cyklu ($\tau = 0$), jak również jego końca ($\tau = \tau_c$).

Normalnym stanem działania układu jest tzw. stan pseudoustalony (pkt 3.1.1). Jego cechą charakterystyczną jest to, że każdy następny cykl przebiega w sposób identyczny jak poprzedni. Matematycznie uwzględnia się to poprzez dobór odpowiednich warunków początkowych:

- dla ściany

$$T_S(x, \tau) \Big|_{\tau=0} = T_S(x, \tau) \Big|_{\tau=\tau_c}, \quad 0 \leq x \leq S, \quad (3.60)$$

- dla wsadu

$$T_W(x, \tau) \Big|_{\tau=0} = T_{WP}(x), \quad S \leq x \leq K. \quad (3.61)$$

gdzie:

$T_{WP}(x)$ - jest zadana funkcją początkowego rozkładu temperatury we wsadzie (praktycznie przyjęć można $T_{WP} = \text{idem}$).

Końcowy rozkład temperatury we wsadzie $T_W(x, \tau) \Big|_{\tau=\tau_c}$ różni się znacznie od rozkładu początkowego $T_{WP}(x)$ - oznacza to, że funkcja rozkładu temperatury we wsadzie jest nieciągła ze względu na czas τ : nieciągłość występuje w chwili początkowej $\tau = 0$. Wiąże się to bezpośrednio z wymianą ładunku wypełniającego komorę odgazowania. Nieciągłość ta nie występuje, jeżeli chodzi o funkcje rozkładu w ścianie grzewczej. Zakłada się identyczność rozkładu temperatury w ścianie dla początku i końca cyklu (3.60), co jest podstawowym warunkiem czasowym procesu pseudoustalonego.

Dla procesu periodycznego - lecz nieustalonego - warunek (3.60) stosuje się w zmodyfikowanej postaci

$$T_S^{(k)}(x, \tau) \Big|_{\tau=0} = T_S^{(k-1)}(x, \tau) \Big|_{\tau=\tau_c^{(k-1)}}, \quad 0 \leq x \leq S \quad (3.62)$$

uwzględniający ciągłość rozkładu temperatury w ścianie - dla początku k -tego cyklu i końca cyklu poprzedniego ($k-1$).

Długość cyklu τ_c nie jest zazwyczaj wielkością zadana [6, 12, 31, 190], lecz powinna ona być tak dobrana, aby spełnione były pewne dodatkowe kryteria, ważne przede wszystkim dla samego procesu odgazowania [12, 32, 43]. Kryteria te nie zostały jak dotąd jednoznacznie sformułowane [2, 17, 33, 73]: przyjmuje się zazwyczaj warunek osiągnięcia określonej temperatury we wsadzie, np. wartości temperatury T_{WO} w osi wsadu. Rozwiązując równanie

$$T_W(x, \tau) \Big|_{x=K} = T_{WO}. \quad (3.63)$$

ze względu na czas τ , ustala się wartość $\tau = \tau_c$ (pkt 3.6.5). Kryterium takim może być również średni gradient temperatury we wsadzie [75], określony jako $(T_{W1} - T_{W0})/(\Delta K)$, szybkość wzrostu temperatury w osi wsadu przy końcu cyklu itp.

Wydaje się, że kryterium końca procesu (długość cyklu τ_c) powinno mieć charakter pewnej wielkości całkowej, w miejsce wymienionych wyżej chwilowych wielkości charakterystycznych. Kryterium takie powinno uwzględniać wielkości charakterystyczne zarówno dla fizycznych, jak i chemicznych zjawisk procesu odgazowania. Zagadnienie to może być przedmiotem przyszłych analiz.

3.5.2. Rozwiązanie układu równań różnicowych

Ze względu na zastosowaną metodę implicite sporządzenia równań bilansu energii (pkt 3.3.2) uzyskuje się ostatecznie do rozwiązania układ równań algebraicznych, w którym niewiadome są temperatury $T(1)$ poszczególnych elementów różnicowych układu, osiągane po czasie $(\tau + \Delta\tau)$.

Każde z równań ma budowę podobną do ogólnego schematu

$$T(1-1) \frac{1}{R(1)} + T(1) \left[-P(1) - \frac{1}{R(1)} - \frac{1}{R(1+1)} \right] + T(1+1) \frac{1}{R(1+1)} =$$

$$= -P'(1) T'(1) + T_{ot} [P'(1) - P(1)] + E_e(1), \quad (3.64)$$

gdzie:

- wielkości zaopatrzone pojedynczym apostrofem dotyczą chwili τ , zaś pozostałe chwili $(\tau + \Delta\tau)$,

$R(1)$ - opór przewodzenia ciepła pomiędzy elementami różnicowymi, obliczany np. jako $\Delta x / [B H \cdot \lambda(1-1,1) \Delta\tau]$,

$P(1) = G_W(1) c_W(1)$ - pojemność cieplna 1-tego elementu różnicowego układu,

$$E_e(1) = [G_W(1) w_{d,W}(1) - G'_W(1) w'_{d,W}(1)] +$$

$$+ [G_L(1) + G_A(1) + G_B(1)] [i_{f,L}(1) + w_{d,L}(1)] -$$

$$- G_A(1+1) [i_{f,L}(1+1) + w_{d,L}(1+1)] - G_B(1-1) \cdot$$

$$[i_{f,L}(1-1) + w_{d,L}(1-1)], \quad (3.65)$$

- źródła ciepła (nazwa umowna), będąca efektem energetycznym przemian chemicznych wsadu, generacji i rozplywu substancji lotnych,

Jeżeli akurat w danej warstwie znajduje się front odparowania, wówczas po prawej stronie równania (3.64) dochodzi składnik

$$E_{odp}(1) = \Delta G_p(1) [c_w(T_s - T_{ot}) + r_s], \quad (3.66)$$

zaś temperatura $T(1) = T_s$ (pkt 3.4.1).

Składniki (3.65) oraz (3.66) nie występują w równaniach dla ściany ($1 \leq M$).

Charakterystyczna struktura układu równań (3.64) (tzn. taka, że każde z równań zawiera trzy kolejne niewiadome, z wyjątkiem pierwszego i ostatniego równania - które to równania zawierają po dwie niewiadome) pozwala na zastosowanie do jego rozwiązania algorytmu Thomasa [29, 159]. W przypadku jednak, gdy front odparowania nie osiągnął jeszcze osi wsadu, algorytm Thomasa stosuje się dwukrotnie: pierwszy raz dla elementów znajdujących się przed frontem odparowania ($1 < l_{odp}$), a powtórnie w odniesieniu do elementów za frontem ($1 > l_{odp}$). Taki rozdział jest uwarunkowany tym, że wartość temperatury elementu granicznego jest znana $T(l_{odp}) = T_s$. Występujący w układzie równań (3.64) składnik tzw. źródeł ciepła $E_e(1)$ (równanie (3.65)) jest funkcją znacząco zależną od krokowych zmian temperatury elementu $[T(1) - T'(1)]$, a więc także od przyjętego kroku czasowego $\Delta \tau$. Wielkość $E_e(1)$ może przyjmować wartości zarówno dodatnie (w początkowej fazie odgazowania), jak i ujemne (w drugiej części procesu). Metoda ilorazu różnicowego wstecznego jest zawsze zbieżna dla dowolnego kroku czasowego [29, 154, 159]. Jednak przy rozwiązywaniu tego zagadnienia napotkano na pewne trudności obliczeniowe (słaba zbieżność procesu iteracyjnego), po przyjęciu zbyt dużego kroku czasowego $\Delta \tau$. Okazało się, że główną przyczyną tego jest znaczący wpływ składnika $E_e(1) \geq 0$. Jeżeli w układzie występują źródła ciepła będące funkcją tylko czasu, który to przypadek jest najczęściej rozpatrywany w literaturze [29, 154, 159], wówczas przyjęcie wielkości kroku czasowego $\Delta \tau$ nie ma istotnego znaczenia w tym względzie.

Sprawa się nieco komplikuje, gdy źródła ciepła są funkcją przede wszystkim temperatury, która to wielkość jest zresztą wielkością niewiadomą i dopiero właśnie wyznaczana metodą kolejnych przybliżeń. Zastosowano więc w procesie iteracji pewnego rodzaju metodę linearyzacji źródeł ciepła, polegającą na tym, że składnik $E_e(1)$ podzielono na dwie części

$$E_e(1) = \eta \cdot E_e(1) + (1 - \eta) E_e(1), \quad (3.67)$$

a pierwszą z nich włączono w nawias przy $T(1)$ w równaniach (3.64), uzyskując

$$\begin{aligned} \frac{1}{R(1)} T(1-1) + \left[-P(1) - \eta \frac{E_e(1)}{T(1)} - \frac{1}{R(1)} - \frac{1}{R(1+1)} \right] T(1) + \frac{1}{R(1+1)} T(1+1) = \\ = -P'(1) T'(1) + T_{ot} [P'(1) - P(1)] + (1 - \eta) E_e(1). \end{aligned} \quad (3.68)$$

Rozdzielenie składnika $E_0(1)$ na dwie części i przyłączenie poszczególnych części do różnych miejsc równania (3.64) uzasadnione jest tym, że w równaniu (3.65) występują składniki dotyczące zarówno chwili τ , jak i $(\tau + \Delta\tau)$. W ten sposób jakby skorygowane została każda z pojemności cieplnej elementu, przyjmując wartości odpowiednio

$$\left[P(1) + \eta \frac{E_0(1)}{T(1)} \right] \quad \text{oraz} \quad \left[P'(1) - (1 - \eta) \frac{E_0(1)}{T'(1)} \right], \quad (3.69)$$

przy czym

$$E_0(1) \geq 0.$$

Zadowalające efekty uzyskiwano po przyjęciu $\eta = 0.5$.

Chwilowe wartości $E_0(1)$ pozwalają na określenie wydajności lokalnej źródeł ciepła

$$\dot{q}_v(1) = \frac{E_0(1)}{B|H|\Delta x_K|\Delta\tau}. \quad (3.70)$$

ich wartości chwilowych, średnich dla całego wssadu

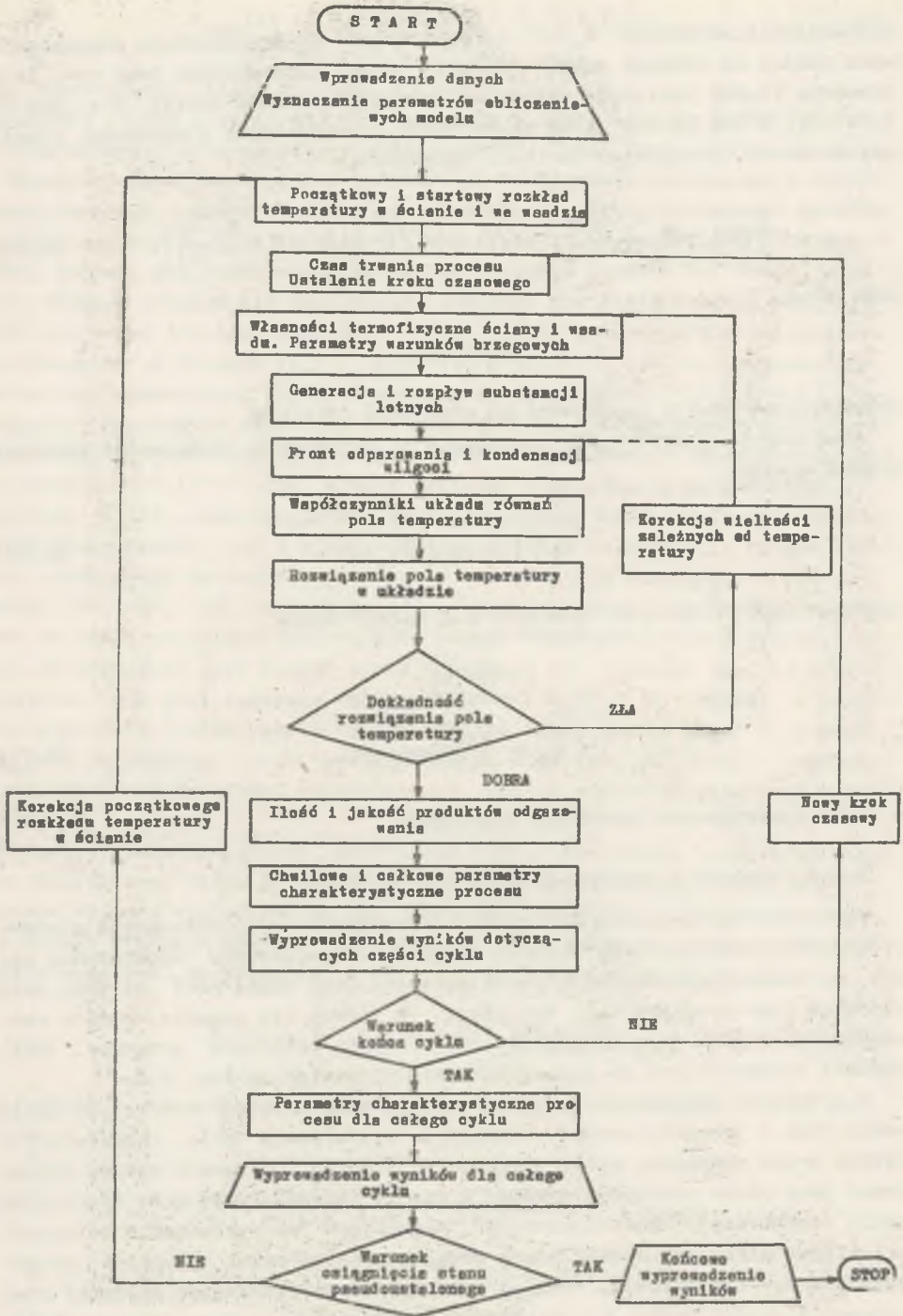
$$\overline{\dot{q}_v} = \frac{\sum_{i=1}^{(M+N)} E_0(i)}{B|H|\Delta x_K|\Delta\tau}. \quad (3.71)$$

a także odpowiednich wielkości całkowych.

3.5.3. Program i realizacja obliczeń na EMC

Wykorzystując omówione w punktach poprzednich pracy ważniejsze elementy składowe modelu matematycznego makroskalowego procesu odgazowania węgla, opracowano odpowiedni program obliczeń (pod nazwą MPK) na EMC. Duża objętość tego programu (ok. 950 linii, 16 stron) nie pozwala na pełne omówienie wszystkich jego szczegółów. Uproszczone struktura programu (MPK) została przedstawiona za pomocą schematu blokowego na rys. 3.6.

W programie występują trzy główne pętle obliczeniowe: iteracyjna pętla wewnętrzna - "temperaturowa", służąca do wyznaczania pola temperatury w każdym kroku czasowym, pętla środkowa - "czasowa", w ramach której wyznaczany jest obraz przebiegu procesu w czasie jednego cyklu oraz iteracyjna pętla zewnętrzna - "periodyczności", polegająca na wyznaczaniu kolejnych przybliżeń stanu pseudoustalonego drogą przejścia przez kolejne periodyczne stany nieustalone. Program może być wykorzystany do obliczeń przy zadanej długości cyklu τ_c , względnie wykorzystaniu innego warunku końca cyklu, np. typu (3.63).



Rys. 3.6. Schemat blokowy programu (MPK)

Ciekawsze możliwości wykorzystania programu do rozwiązywania różnych zadań związanych z analizowanym procesem przedstawiono w punkcie następnym pracy. Program (MPK) napisany został w języku FORTRAN. Większość obliczeń zrealizowana została na EMC TR-440, Telefunken C.G. Konstanz MBH, podczas odbywania stażu naukowego przez autora pracy w Technische Universität Clausthal (RFN). Efektywny czas liczenia jednego cyklu (ok. 20 h) trwał około 300 s. Dla osiągnięcia stanu pseudoustalonego potrzeba było przeliczyć co najwyżej pięć cykli nieustalonych. Jak widać, istnieje więc możliwość badania za pomocą tego programu dowolnych cykli nieustalonych oddzielnie, a także cykli nieustalonych, prowadzących w końcu do stanu pseudoustalonego.

3.6. Wykorzystanie modelu w analizie procesu odgazowania

3.6.1. Główne czynniki warunkujące przebieg procesu

Analizy przebiegu makroskalowego procesu odgazowania węgla dokonano, opierając się na uzyskanych wynikach przeprowadzonych - za pomocą utworzonego modelu i programu (MPK) - wariantowych obliczeń numerycznych. Brane były pod uwagę następujące, istotne dla przebiegu procesu, czynniki:

- a) parametry charakteryzujące jakość użytego surowca [16, 20, 49, 184] :
 - zawartość części lotnych węgla (v_{daf}^{daf} , %),
 - początkowa wartość opałowa węgla ($w_{d,0}^{\text{daf}}$, MJ/kg),
 - początkowa gęstość usypowa wsadu (Q_0 , kg/m³),
 - wilgotność początkowa wsadu (w_0 , %),
- b) parametry technologiczne procesu [55, 114, 186, 190, 191] :
 - czas trwania cyklu (τ_c , s),
 - intensywność ogrzewania baterii (strumień gazu opałowego \dot{n}_G , kmol/s, charakterystyczne temperatury w kanale spalinowym, T_{K1} , T_{KM}),
 - osuszenie i wstępne podgrzanie wsadu ($w = 0\%$, T_{WP} , K),
 - współczynniki przepływu substancji lotnych przez wsad (φ_A , φ_B),
- c) parametry konstrukcyjne układu [63, 70, 78, 133, 134, 152, 156, 177, 178] :
 - średnia szerokość komory wsadowej (ΔK , m),
 - grubość ściany grzewczej (ΔS , m).

Kierunek oddziaływań tych czynników na wybrane wielkości charakterystyczne i funkcje procesu jest różny - zarówno co do wartości bezwzględnych, jak i znaku. Z tego względu same obliczenia numeryczne zostały zorganizowane następująco:

- a) w I grupie - uwzględniono różne wartości (co najmniej trzy) pojedynczych parametrów (spod a, b, c), przy zachowaniu wartości pozostałych,
- b) w II grupie - brane były pod uwagę także różne wartości pojedynczych parametrów, ale jednocześnie wymagane było spełnienie odpowiedniego warunku końca cyklu - równanie (3.63).

Warunkiem końca cyklu w grupie I było zawsze osiągnięcia przyjętej wartości czasu trwania cyklu τ_c . Uzyskane zależności dla wybranych funkcji układu przedstawiono w punkcie 3.6.3. Dzięki temu można było wyznaczyć w dalszej kolejności tzw. współczynniki wpływów cząstkowych (pkt 3.6.4). Jako odniesienie użyto rozwiązania przykładowego, uzyskanego dla podstawowego zbioru danych (pkt 3.6.2). Obliczenia II grupy charakteryzowały się tym, że zmiana wartości jednego z parametrów modelu, towarzyszyła odpowiednia, rekompensująca zmiana wartości innego (najczęściej czasu trwania cyklu τ_c).

Na podstawie tego można było wyciągnąć szereg ważnych wniosków i wskazówek o znaczeniu teoretyczno-poznawczym i praktycznym.

3.6.2. Przykład uzyskanego rozwiązania

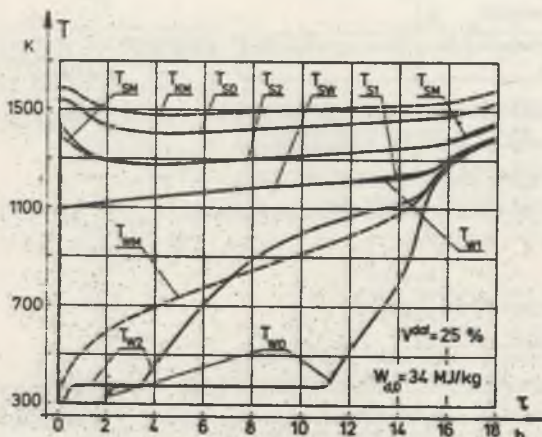
Jako podstawowy zbiór danych do analizy (pkt 3.6.1) przyjęto następujące wartości:

$$v_{daf} = 25\%, \quad w_{d,0}^{daf} = 34 \text{ MJ/kg}, \quad Q_0 = 850 \text{ kg/m}^3, \quad w_0 = 10\%,$$

$$\tau_c = 64\,800 \text{ s (18 h)}, \quad \dot{n}_G = 2,065 \text{ mol/s}, \quad T_{WP} = 300 \text{ K}, \quad \gamma_A = 1,2,$$

$$\varphi_B = 2,4, \quad \Delta K = 0,225 \text{ m}, \quad \Delta S = 0,11 \text{ m}, \quad A_0 = 7\%, \quad B = 14,6 \text{ m},$$

$$H = 5,5 \text{ m}, \quad | \quad p_A = 1,1, \quad p_B = 1,01.$$



Rys. 3.7. Temperatura w układzie w czasie jednego cyklu

K - kanał, spaliny, S - ściana grzewcza, W - wsad

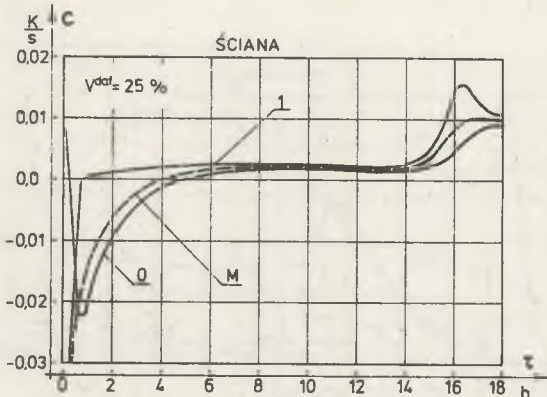
Charakterystyczne funkcje uzyskanego, za pomocą programu obliczeniowego (MPK), rozwiązanie przedstawiono na kolejnych rysunkach. Indeksy w oznaczeniach poszczególnych krzywych dotyczą:

- 0 - osi wsadu (W), względnie powierzchni ściany (S) od strony kanału,
- 1 - powierzchni styku wsadu i ściany,
- 2 - warstwy środkowej - ściany ($x = S/2$), względnie wsadu ($x = S + \Delta K/2$),
- M - wartości średniej wsadu (W) lub ściany (S).

Typowe rozkłady temperatury $T(x, \tau)$ w układzie, w czasie całego cyklu, przedstawiono na rys. 3.7.

Na uwagę zasługują następujące cechy charakterystyczne tych rozkładów:

- zmiany temperatury poszczególnych warstw wsadu w czasie cyklu różnią się znacznie: największe różnice dotyczą krzywych T_{W1} , T_{W0} - warstwa leżąca najbliżej ściany nagrzana zostaje natychmiast i bardzo szybko do pewnej temperatury (~ 100 K), a następnie jest powoli "dogrzewana", zaś warstwa w osi komory zostaje najpierw wstępnie podgrzana [16, 35, 131] (do ok. 373 K, efekt kondensacji wilgoci), a dopiero znacznie później następuje właściwy wzrost jej temperatury,
- znacząca jest czasowa zmiana (~ 100 K) średniej temperatury T_{KM} w kanale spalinowym [132, 141],
- pomiędzy 12 a 16 godziną cyklu wyraźna staje się różnica temperatury ściany T_{S1} i wsadu T_{W1} [160, 174],
- zmiany temperatury warstwy środkowej (T_{W2} , T_{S2}) różnią się znacznie od odpowiednich temperatur średnich (T_{WM} , T_{SM}).



Rys. 3.8. Szybkości zmian temperatury w ścianie

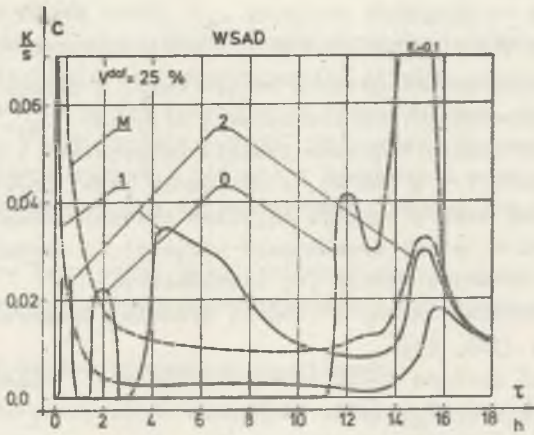
0 - powierzchnia od strony kanału spalinowego, 1 - powierzchnia styku z wsadem, M - wartość średnia

Szybkości zmian temperatury $c(x, \tau)$ w układzie, będące pochodnymi

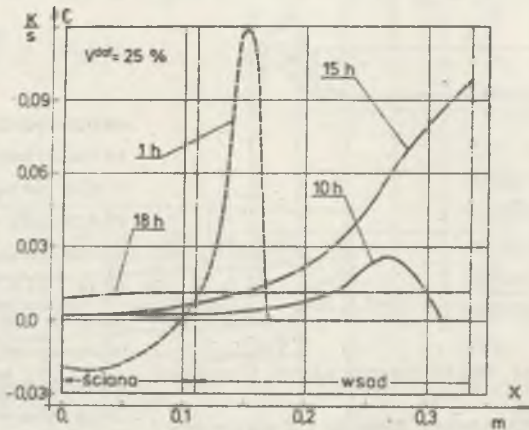
$$c(x, \tau) = \frac{\partial T(x, \tau)}{\partial \tau} \quad (3.72)$$

odpowiednich rozkładów, przedstawiono na rys. 3.8 - dla ściany, rys. 3.9 - dla wsadu oraz rys. 3.10 - dla całego układu. Funkcja $c(x, \tau)$ dla obszaru ściany przyjmuje wartości ujemne - w początkowej części cyklu, a następnie dodatnie w drugiej części cyklu - rys. 3.8. Wiąże się to ze zmianą energii wewnętrznej ściany (rys.

3.25, 3.26). Szybkość zmian temperatury we wsadzie nie przyjmuje wartości ujemnych. W każdej chwili występuje we wsadzie takie miejsce, gdzie szybkość wzrostu temperatury jest największa - rys. 3.10. Maksymalna wartość szybkości wzrostu temperatury we wsadzie przesuwa się w czasie trwania cyklu od ściany do osi wsadu - rys. 3.9, przy czym ekstremum to ulega stopniowo zmniejszeniu co do wartości oraz staje się mniej wyraźne (wydłużenie czasu trwania). Po dojściu tej "fali" w pobliżu osi wsadu, następuje ponowne "ożywienie", pojawiają się tendencje odmienne. Dla war



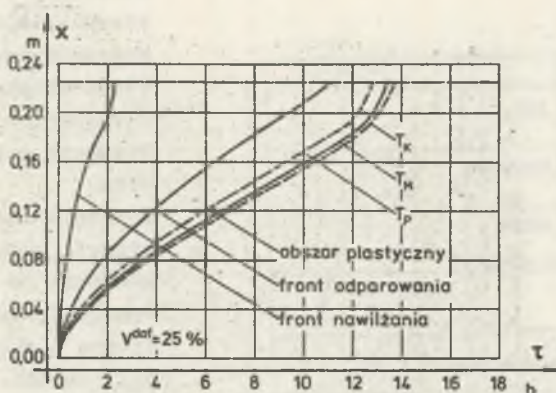
Rys. 3.9. Szybkość zmian temperatury we wsadzie
(0 - oś wsadu, 1 - powierzchnia styku ze ścianą, 2 - warstwa środkowa, M - wartość średnia)



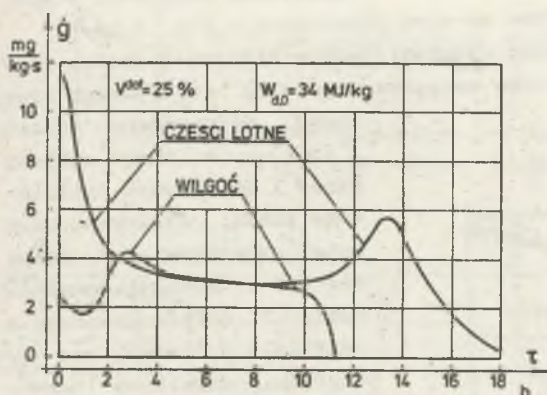
Rys. 3.10. Szybkość zmian temperatury w układzie

leżących w pobliżu osi wsadu, osiągnięcie ekstremum szybkości wzrostu temperatury poprzedza pewne zawahanie wzrostu funkcji [35, 160], co jest wynikiem ekstremalnych ujemnych wartości źródeł ciepła występujących w tym miejscu i czasie (pkt 3.6.2).

Ze zmiennym w czasie polem temperatury w układzie związane są ściśle, przemierzające się od ściany do środka komory, charakterystyczne powierzchnie graniczne (fronty) podukładów wsadu - rys. 3.11. Za pomocą tego wykresu ustalić można także szerokość stref poszczególnych podobazów



Rys. 3.11. Granice podobezarów układu w czasie odgazowania



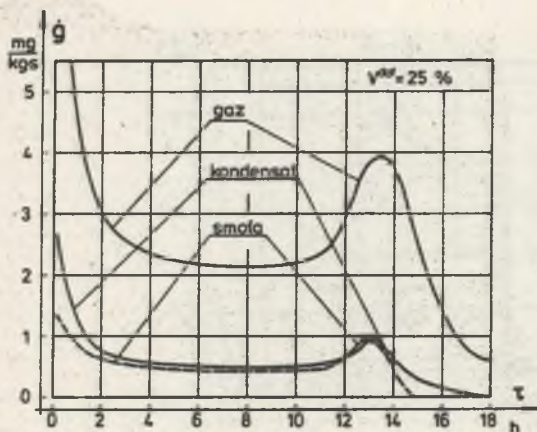
Rys. 3.12. Względne strumienie wilgoci i lotnych produktów odgazowania

lotnych odgazowania. Na rys. 3.12 przedstawiono chwilowe wartości strumienia odparowanej wilgoci oraz lotnych produktów odgazowania opuszczających wsad. Po wyodrębnieniu głównych składników w produktach odgazowania (punkty 2.5.3, 3.4.2), uzyskano strumienie składnikowe substancji lotnych - rys. 3.13. Wielkości te określono w oparciu o równania (3.49) jako

w danej chwili zachodzenia procesu, a także dla danego miejsca w układzie. Szczególnie ważną sprawą są parametry warstwy plastycznej wsadu: jej grubość, szybkość przemieszczania się, czas pozostawiania danej porcji węgla w stanie plastycznym. Szczegółowa analiza tych parametrów zostanie przedstawiona w dalszych częściach pracy (pkt 3.6.8).

Drugą ważną grupą informacji uzyskiwanych w modelu są funkcje opisujące generację produktów

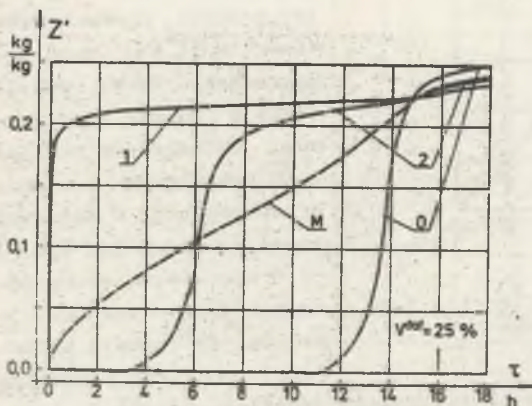
$$\dot{g} = \frac{G_1}{(B H \Delta K \varphi_0) \Delta \tau}, \quad \dot{g}_k = \frac{G_{k,1}}{(B H \Delta K \varphi_0) \Delta \tau} \quad (3.73)$$



Rys. 3.13. Względne strumienie głównych składników lotnych produktów odgazowania

sie z osiągnięciem osi komory przez warstwę plastyczną - rys. 3.11.

Stosunek odgazowania paliwa jest również funkcją miejsca i czasu: $Z = Z(x, \tau)$. Na rys. 3.14 przedstawiono osiągnięte wartości efektywnego sto-



Rys. 3.14. Efektywny stosunek odgazowania paliwa

Ma charakter początkowego przebiegu krzywych stosunku odgazowania, np. dla warstw skrajnych wsadu (krzywe 1 oraz 0 na rys. 3.14), decydujący wpływ mają różne szybkości wzrostu temperatury w tych miejscach - rys. 3.9.

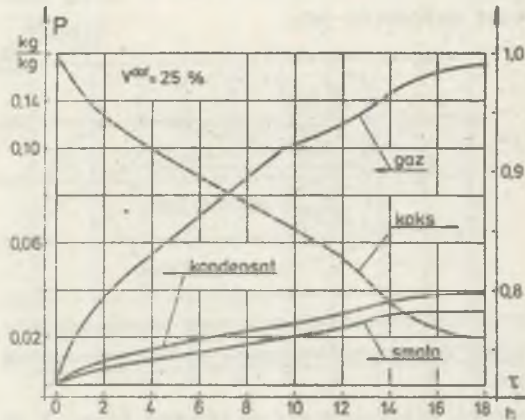
Względne, całkowite ilości produktów odgazowania, pozyskane w określonym czasie ($0 + \tau_c$) zachodzenia procesu, podano na rys. 3.15. Wyznacza je się poprzez całkowanie odpowiednich krzywych

Nietypowy przebieg krzywej strumienia wilgoci w pierwazych trzech godzinach cyklu uwarunkowany jest występowaniem częściowej kondensacji wilgoci w układzie.

Intensywność generacji subetancji lotnych zmienia się znacznie w czasie cyklu. Występują dwa charakterystyczne ekstrema wydajności: pierwsze zaraz na początku cyklu oraz kolejne w drugiej jego części - rys. 3.12.

Położenie tego drugiego ekstremum zbiega się w czasie z osiągnięciem osi komory przez warstwę plastyczną - rys. 3.11.

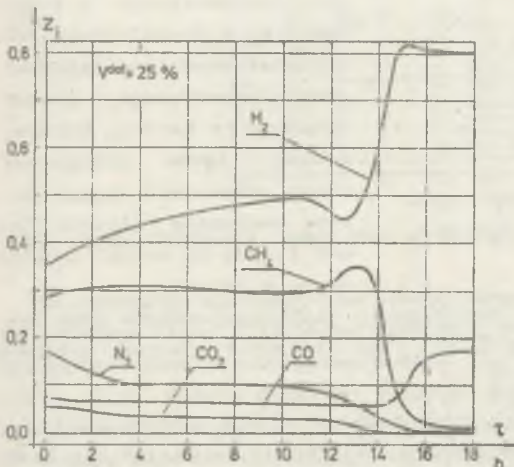
Stosunek odgazowania paliwa $Z'(x, \tau)$ - w danym miejscu wsadu i po upływie określonego czasu. Efektywny stosunek odgazowania Z różni się tym od stosunku odgazowania Z (zdefiniowanego w rozdziale 2 pracy), że uwzględnia dodatkowe pewne ujemne efekty, jak kondensacje i grafityzacja produktów. Powodują one to, że rozkład efektywnego stosunku odgazowania we wsadzie pod koniec cyklu jest ilościowo i jakościowo odmienny od rozkładów wcześniejszych.



Rys. 3.15. Względna ilość produktów odgazowania

$$P(\tau) = \begin{cases} 1 - \int_0^{\tau} \dot{g} d\tau' & \text{dla pozostałości stałej (koku), (wg rys. 3.12),} \\ \int_0^{\tau} \dot{g}_k d\tau' & \text{dla składników produktów lotnych (wg rysunku 3.13),} \end{cases} \quad (3.74)$$

(k: gaz, smoła, kondensat).



Rys. 3.16. Chwilowy skład pozyskanego gazu koksowniczego

Wartości względnych całkowitych ilości produktów odgazowania, uzyskiwane dla całego cyklu ($0 \leq \tau_c$), odpowiadają w przybliżeniu przeciętnym wartościom ilości produktów dla całej baterii.

Oprócz informacji dotyczących ilości produktów odgazowania, istotne jest również ich charakterystyka jakościowa. Odnosi się to głównie do pozyskiwanego oczyszczonego gazu koksowniczego. Ogólnie biorąc, skład gazu jest zależny od miejsca wypływu ze wsadu i czasu: $z_i(x, \tau)$. Chwilowy skład gazu koksowniczego

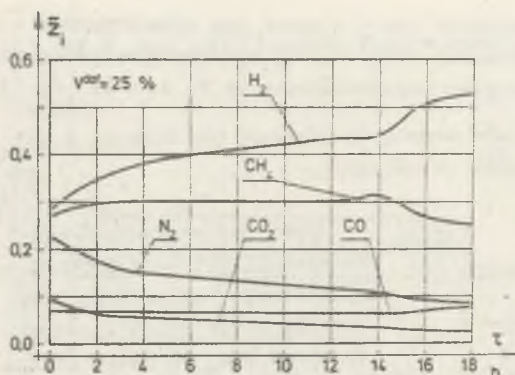
$z_i(\tau)$, przedstawiony na rys. 3.16, jest średnim składem gazu, pozyskiwa-

nym w danej chwili (τ) z całości wssadu. Całkowy skład gazu koksowniczego, ustalonego dla i-tego składnika jako

$$\bar{z}_1 = \frac{\int_0^{\tau_c} \frac{\dot{q}_G(\tau')}{M(\tau')} z_1(\tau') d\tau'}{\int_0^{\tau_c} \frac{\dot{q}_G(\tau')}{M(\tau')} d\tau'} \quad (3.75)$$

gdzie:

- \dot{q}_G - chwilowy strumień pozyskiwanego gazu koksowniczego (rys. 3.13),
- M - masa drobinowa gazu koksowniczego pozyskiwanego w danej chwili (rys. 3.19),
- z_1 - chwilowy udział molowy i-tego składnika (rys. 3.16), przedstawiono na rys. 3.17.



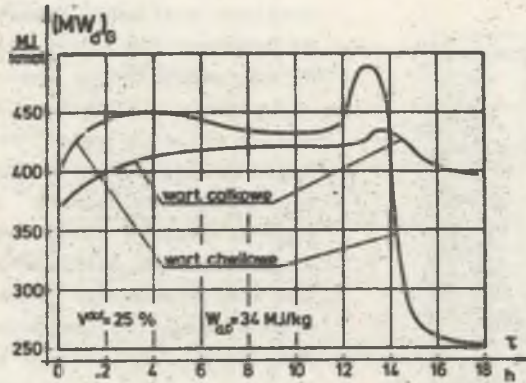
Rys. 3.17. Całkowy skład pozyskanego gazu koksowniczego

Skład określony za pomocą wzoru (3.75), można by uzyskać w zbiorniku gromadzącym gaz w czasie całego cyklu. Taki myślowo-obliczeniowy proces posiada istotne znaczenie z uwagi na to, że końcowy całkowity skład gazu koksowniczego ($0 \div \tau_c$) powinien w przybliżeniu odpowiadać średniemu składowi gazu koksowniczego, produkowanego w baterii koksowniczej. Pewne odstępstwa można tłumaczyć między innymi skończoną ilością komór (rzędu 50 sztuk) koksowania w baterii.

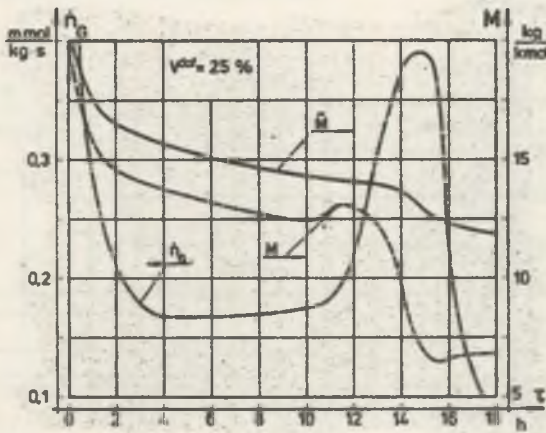
Na podstawie ustalonych wyżej (chwilowego i całkowego) składów gazu koksowniczego wyznaczone odpowiednio dalsze jego charakterystyczne parametry:

- wartość opałową: chwilową $(MW_d)_G$ oraz całkową $(\bar{MW}_d)_G$ - rys. 3.18,
- masę drobinową: chwilową M oraz całkową \bar{M} , przedstawione na rys. 3.19.

Powyższe funkcje chwilowych wartości parametrów wykazują znacznie większy zakres zmienności w stosunku do odpowiednich wartości całkowitych. Największe praktyczne znaczenie posiadają wyznaczone wartości całkowite, obejmujące cały cykl procesu. Odpowiadają one średnim wartościom dotyczącym całej baterii koksowniczej.



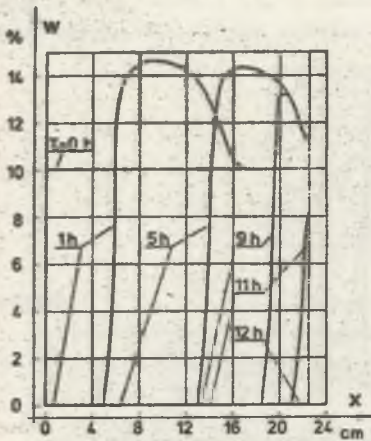
Rys. 3.18. Wartość opałowa pozyskanego gazu koksowniczego



Rys. 3.19. Strumień oraz masa drobinowa pozyskanego gazu koksowniczego

Na podstawie wartości chwilowego strumienia \dot{g}_G produkowanego gazu koksowniczego (rys. 3.13) oraz chwilowej wartości jego masy drobinowej M , wyznaczono chwilowy strumień molowy \dot{n}_G pozyskiwanego gazu koksowniczego - rys. 3.19. Wtórne ekstrema funkcji $\dot{g}_G(\tau)$ oraz $\dot{n}_G(\tau)$ są znacznie przesunięte względem siebie, w czasie trwania cyklu.

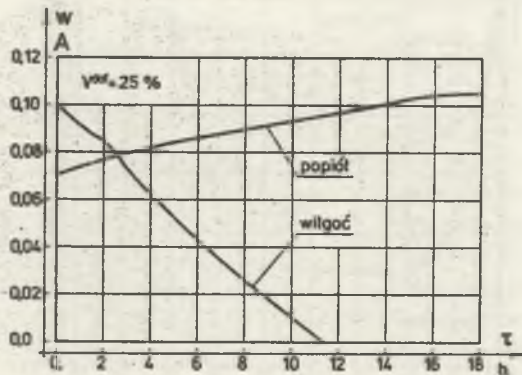
Proces odparowania wilgoci we wadzie trwa przez znaczną część cyklu. Towarzyszy mu częściowa kondensacja wilgoci wcześniej odparowanej w innym miejscu układu. Przyjęty początkowy jednorodny rozkład zawartości wilgoci we wadzie ulega znacznym zmianom.



Rys. 3.20. Rozkłady zawartości wilgoci we wsadzie

Na rys. 3.20 przedstawione wybrane chwilowe rozkłady zawartości wilgoci we wsadzie. Obserwuje się tutaj znaczny miejscowy wzrost zawartości wilgoci, głównie w obszarze środkowym pomiędzy ścianą a osią wsadu, jeszcze przed przejściem tam frontu odparowania. Pomimo to średnia zawartość wilgoci we wsadzie maleje stopniowo (rys. 3.21), chociaż nierównomiernie w całym czasie trwania osuszania wsadu. Średnia zawartość popiołu $A(\%)$ we wsadzie (rys. 3.21) wzrasta odpowiednio do ilości wydzielonych substancji lotnych z węgla.

Trzecia grupa uzyskiwanych informacji dotyczy wielkości związanych z trans-

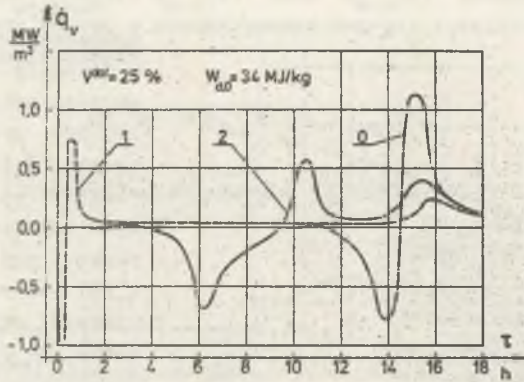


Rys. 3.21. Zawartość wilgoci i popiołu we wsadzie

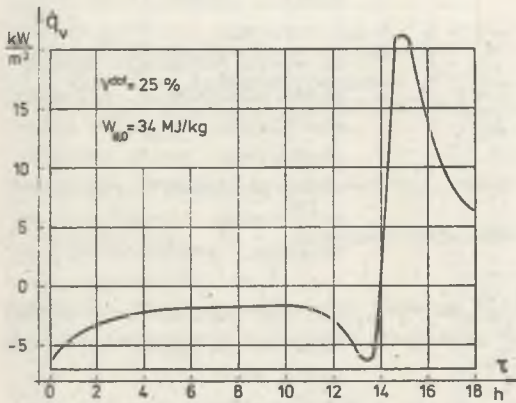
portem energii w układzie. Na podstawie wartości przyjmowanych przez składniki $E_g(1)$ równania (3.64), (3.65), określone moc umownych, wewnętrznych źródeł ciepła \dot{q}_v , odniesioną do jednostki objętości wsadu. Dla 1-tej warstwy wsadu wielkość tę oblicza się jako

$$\dot{q}_v(1) = \frac{-E_g(1)}{\Delta T (B H \Delta x_w)} \quad (3.76)$$

Zmiany wydajności tak określonych, wewnętrznych źródeł ciepła \dot{q}_v , dla wybranych miejsc wsadu, w czasie całego procesu można prześledzić na podstawie rys. 3.22.



Rys. 3.22. Rozkłady wydajności wewnętrznych źródeł ciepła we wsadzie (w osi komory (0), przy ścianie (1), w miejscu $l = M + N/2$ (2))



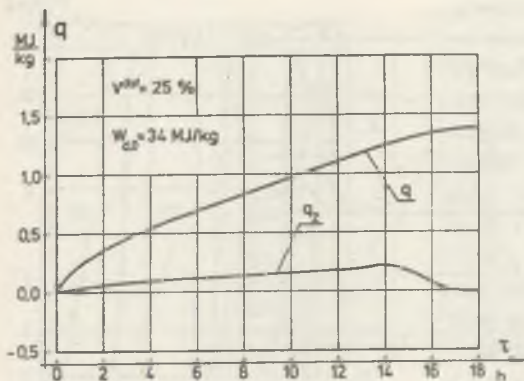
Rys. 3.23. Średnia wydajność wewnętrznych źródeł ciepła we wsadzie

W każdym z miejsc wsadu występują najpierw ujemne wartości źródeł ciepła, które po osiągnięciu wartości ekstremalnej, maleją do zera i przechodzą w zakres dodatnich wartości. Również i w tym zakresie występuje ekstremum. Obraz ten przemieszcza się od ściany do środka komory. Po osiągnięciu osi wsadu, pojawiają się wtórne dodatnie ekstrema, przemieszczające się w kierunku odwrotnym.

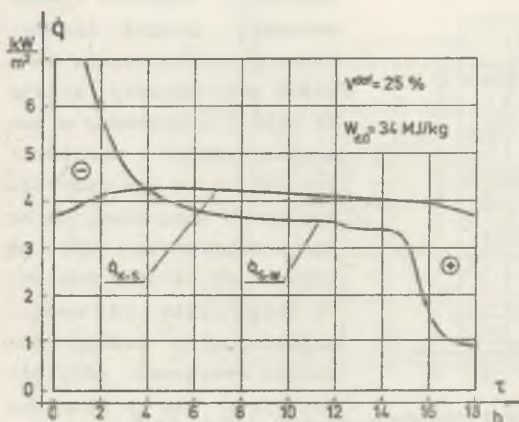
Uśredniając funkcję $\dot{q}_v(x, \tau)$ na cały obszar wsadu, uzyskuje się krzywą pokazaną na rys. 3.23. Prawie 3/4 czasu trwania cyklu we wsadzie przevažają ujemne źródła ciepła, o zmiennej wydajności. W drugiej części cyklu sytuacja ulega ilościowej i jakościowej zmianie, tak że efekt sumaryczny dla całego cyklu jest bliski zeru. Całkując funkcję $\dot{q}_v(\tau)$ (przedstawioną na rys. 3.23) wyznacza się wskaźnik częstkowy q_z ciepła przemiany odgagowania

$$q_z = \frac{-1}{Q_0} \int_0^{\tau} \dot{q}_v(\tau') d\tau', \quad (3.77)$$

przedstawiony na rys. 3.24.



Rys. 3.24. Jednostkowe, całkowite ciepło odgazowania



Rys. 3.25. Gęstość strumienia ciepła w ścianie grzewczej

Funkcja $q_z(\tau)$ jest odpowiednikiem składnika q_z w równaniu (2.111). Osiąga wartość maksymalną w chwili, gdy średnie wydajność ciepła $\dot{q}_v(\tau) = 0$ (rysunek 3.23).

Dla rozpatrywanego przypadku, pod koniec cyklu $q_z(\tau)$ przechodzi w zakres ujemnych wartości, co oznacza, że w układzie przewały efekty egzotermiczne chemicznej przemiany odgazowania.

Celem wyznaczenia całkowitej ilości ciepła przekazywanego poprzez ścianę do wsadu analizuje się gęstość chwilowego strumienia ciepła $\dot{q}_{s-w}(\tau)$, przechodzącego przez powierzchnię graniczną, styku ściany i wsadu. Dysponując tą funkcją, przedstawioną na rys. 3.25, jednostkowe ciepło q , pochłonięte przez wsad od początku cyklu do danej chwili τ , a niezbędne do realizowania procesu odgazowania, wyznacza się z zależności

$$q(\tau) = \frac{1}{\Delta K q_0} \int_0^{\tau} \dot{q}_{s-w}(\tau') d\tau' \quad (3.78)$$

której obraz przedstawiono na rys. 3.24.

W rzeczywistości, ilość ciepła przekazanego przez ścianę do wsadu będzie nieco większa (rzędu 20%), z uwagi na nieuchronne straty energii do otoczenia, jakie występują w obrębie komory koksowniczej [34, 86, 92].

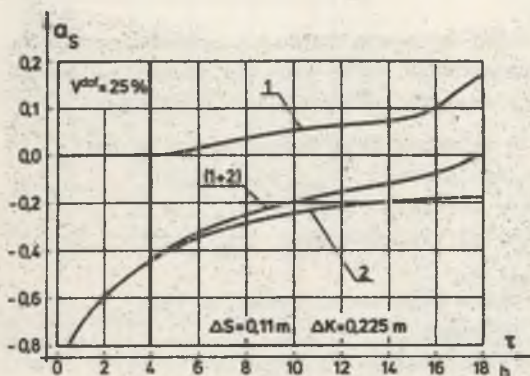
Na rys. 3.25 pokazano także krzywą gęstości chwilowego strumienia ciepła $\dot{q}_{k-s}(\tau)$, przejmowanego przez ścianę od strony kanału spalinowego.

Analiza tych dwóch funkcji: $\dot{q}_{S-W}(\tau)$ oraz $\dot{q}_{K-S}(\tau)$, pozwala na określenie roli, jaką odgrywa ściana w przekazywaniu energii termicznej do wsadu.

Różnica strumieni ciepła

$$\Delta \dot{q}_S(\tau) = \dot{q}_{K-S}(\tau) - \dot{q}_{S-W}(\tau) \quad (3.79)$$

informuje o chwilowych zmianach energii układu ściany.



Rys. 3.26. Wskaźnik zmiany energii wewnętrznej

1 - akumulacja, 2 - dezakumulacja energii

W początkowym okresie cyklu (pierwsze 4 godz.) $\Delta \dot{q}_S(\tau) < 0$, co oznacza, że znaczna część energii przekazywanej do wsadu, jest częścią energii zeakumulowanej wcześniej w ścianie.

Po tym czasie rozpoczyna się okres ponownej akumulacji energii w ścianie $\Delta \dot{q}_S(\tau) > 0$, przy czym przez znaczny odcinek czasu (około 11 godzin) akumulacja energii w ścianie przebiega powoli, a dopiero pod koniec cyklu (ostatnie 3 godz.) w ścianie są akumulowane znaczne ilości energii. Na rys. 3.26 pokazano

względne ilości akumulowanej (krzywa 1) oraz dezakumulowanej (krzywa 2) energii termicznej w ścianie. Wskaźnik a_s zdefiniowany został jako

$$a_s = \frac{\int_0^{\tau} [\dot{q}_{K-S}(\tau') - \dot{q}_{S-W}(\tau')] d\tau'}{\int_0^{\tau} \dot{q}_{S-W}(\tau') d\tau'} \quad (3.80)$$

przy czym poprzez licznik tego wyrażenie, w zależności od znaku $\Delta \dot{q}_S(\tau)$ - równanie (3.79), określa się wartość jednostkowej akumulacji (krzywa 1) względnie dezakumulacji (krzywa 2) energii w ścianie. Warto zauważyć, że udział energii akumulowanej w ścianie stanowi znaczną część całkowitej energii przekazywanej do wsadu. Udział ten jest największy w początkowej fazie cyklu, ale jeszcze nawet w chwili początku ponownej akumulacji energii w ścianie udział ten przekracza 40%. W odniesieniu do całości cyklu wskaźnik ten jest rzędu 20%. Ponieważ przedstawione zależności dotyczą osiągniętego stanu pseudoustalonego, dlatego spełnienie warunku

$$\int_0^{\tau_c} \Delta \dot{q}_S(\tau) d\tau = 0.$$

jest dodatkowym sprawdzianem dokładności uzyskanego rozwiązania.

3.6.3. Kierunki częstkowych oddziaływań parametrów procesu

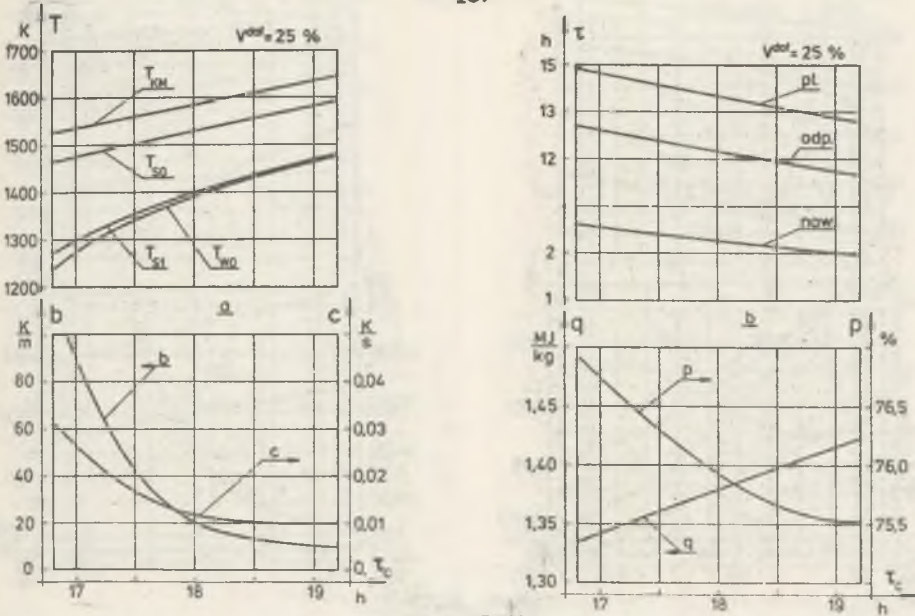
Za pomocą opracowanego modelu matematycznego procesu odgazowania węgla można badać wpływ wartości poszczególnych parametrów na określone funkcje wynikowe procesu.

Dla ilustracji przedstawiono niżej osiągnięte wartości graniczne wybranych funkcji nowego stanu pseudoustalonego, przy zmianie jednej ze zmiennych niezależnych procesu. Analiza dotyczy następujących wielkości:

- a) charakterystyczne temperatury w układzie przy końcu cyklu, w tym:
 - średnia temperatura w kanale spaliniowym, T_{KM} , K,
 - temperatura powierzchni ściany od strony kanału, T_{SO} , K,
 - temperatura powierzchni ściany od strony wsadu, T_{S1} , K,
 - temperatura w osi wsadu, T_{WO} , K,
- b) wielkości pochodne pola temperatury przy końcu cyklu, w tym:
 - średni gradient temperatury we wsadzie, b , K/m,
 - szybkość wzrostu temperatury w osi wsadu, c , K/s,
- c) czas trwania charakterystycznych zjawisk w układzie, w tym:
 - czas przemieszczania się warstwy plastycznej przez wsad, $\bar{\tau}_{p1}$, h,
 - czas osuszania wsadu, $\bar{\tau}_{odp}$, h,
 - czas trwania wtórnej kondensacji wilgoci, $\bar{\tau}_{nem}$, h,
- d) całkowite wielkości końca cyklu, jak:
 - jednostkowe zużycie energii termicznej w procesie, q , MJ/kg,
 - względna ilość wyprodukowanego koksu, P , % (kg/100 kg).

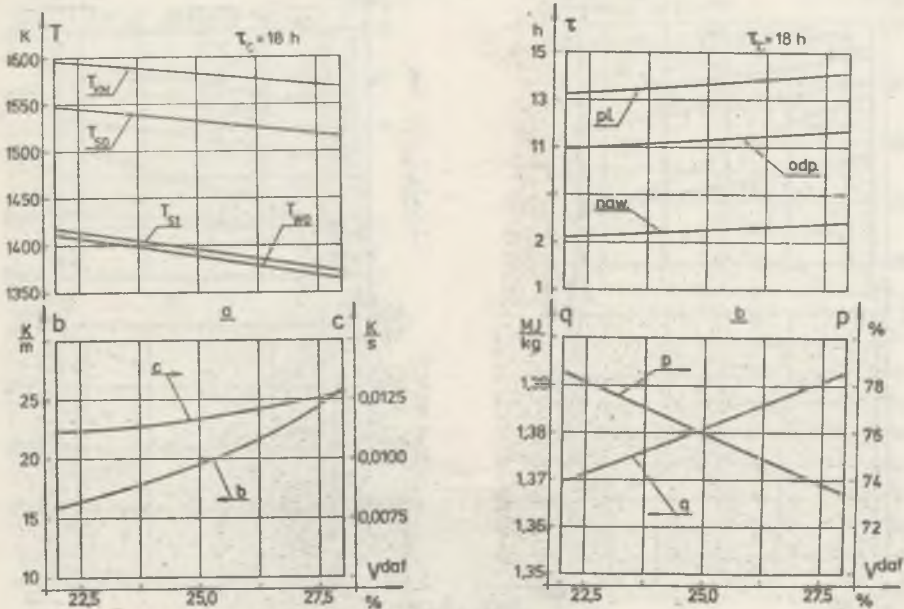
Wyniki uzyskane w ramach I grupy obliczeń (pkt 3.6.1) pozwoliły na ilościowe określenie zestawionych wyżej wielkości charakterystycznych, dla różnych wartości zmiennych i parametrów procesu. Kierunki oddziaływań częstkowych scharakteryzowano dla następujących parametrów (pkt 3.6.1):

- czasu trwania cyklu, τ_c , h
- zawartości części lotnych węgla, v^{daf} , %
- początkowej wartości opałowej węgla $w_{d,0}^{daf}$, MJ/kg
- gęstości usypowej wsadu surowego, ρ_0 , kg/m³
- strumienia gazu opałowego, \dot{n}_G , mol/s
- wilgotności wsadu na początku cyklu, w_0 , %
- temperatury wstępnego podgrzania wsadu, $w_0 = 0\%$, T_{WP} , K
- parametrów przepływu substancji lotnych przez wsad, φ_A, φ_B
- średniej szerokości komory, ΔK , m
- grubości ściany grzewczej, ΔS , m.



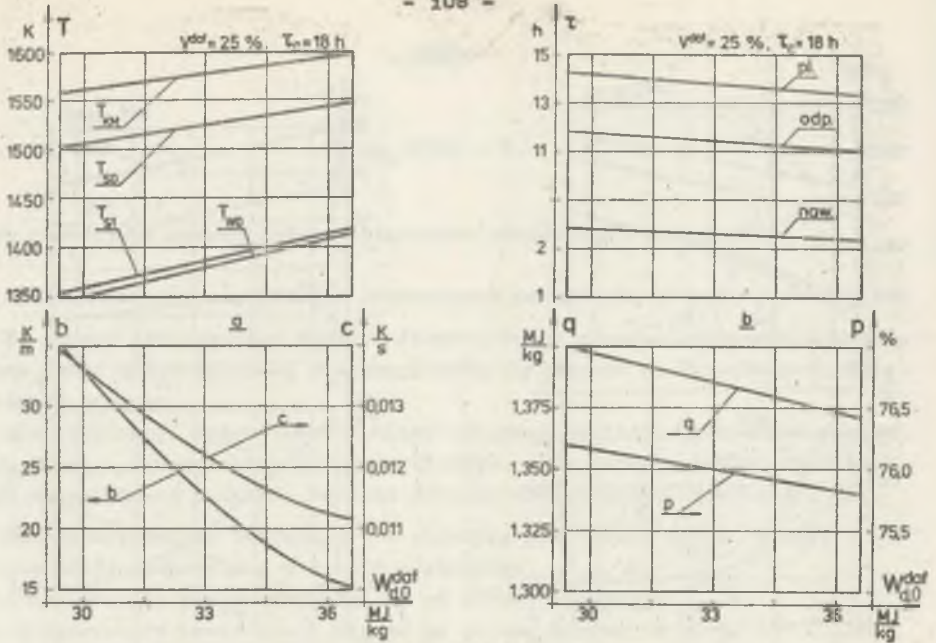
Rys. 3.27

a. Zależności do analizy wpływów częstotliwości czasu trwania cyklu na wybrane parametry pola temperatury. b. Zależności do analizy wpływów częstotliwości czasu trwania cyklu na wartości końcowe wybranych funkcji procesu



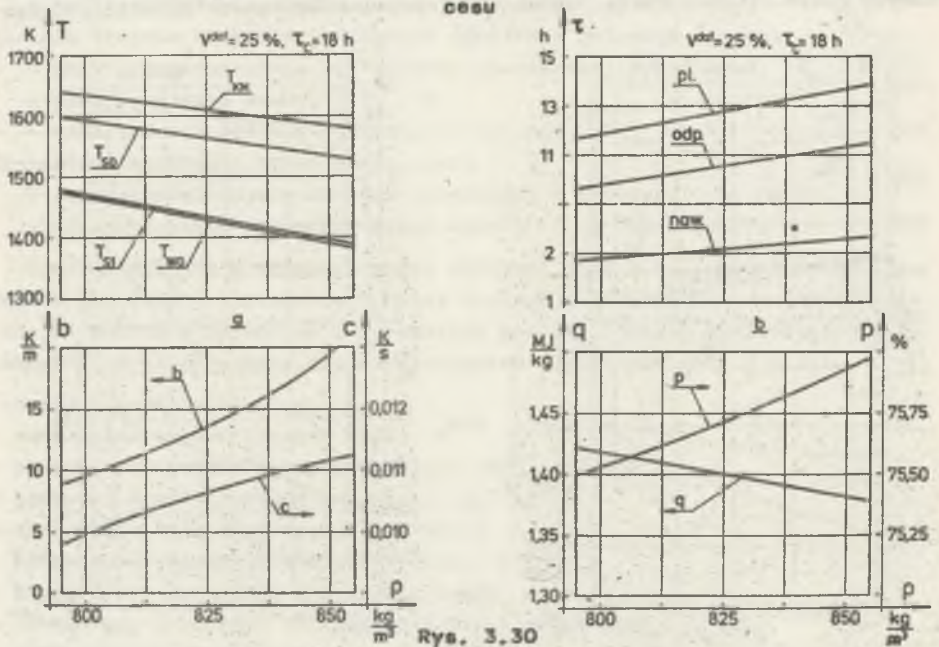
Rys. 3.28

a. Zależności do analizy wpływów częstotliwości zawartości części lotnych węgla na wybrane parametry pola temperatury. b. Zależności do analizy wpływów częstotliwości zawartości części lotnych węgla na wartości końcowe wybranych funkcji procesu



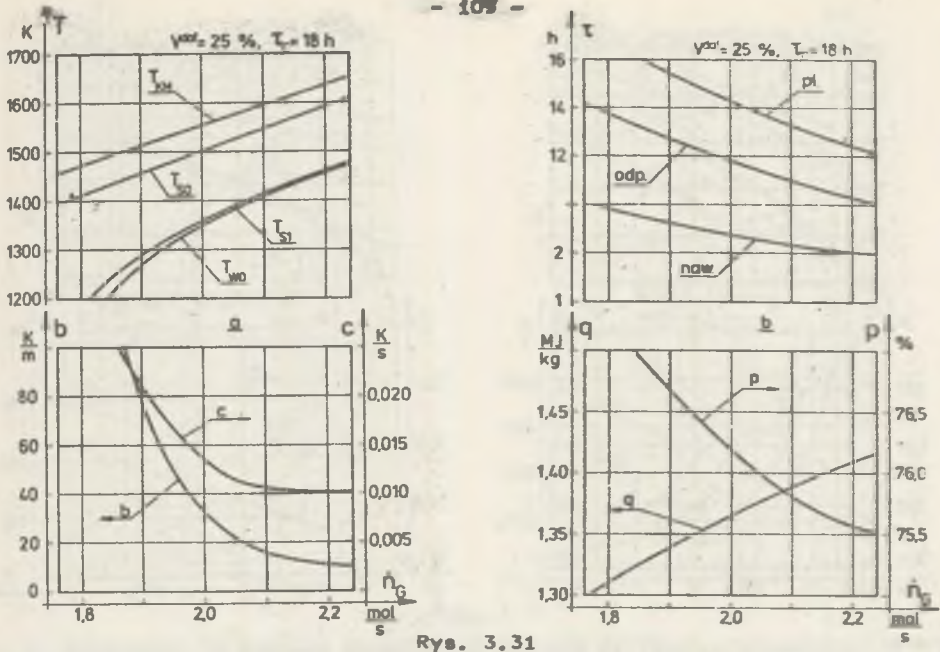
Rys. 3.29

a. Zależności do analizy wpływów cząstkowych wartości opałowej węgla na wybrane parametry pola temperatury. b. Zależności do analizy wpływów cząstkowych wartości opałowej węgla na wartości końcowe wybranych funkcji procesu

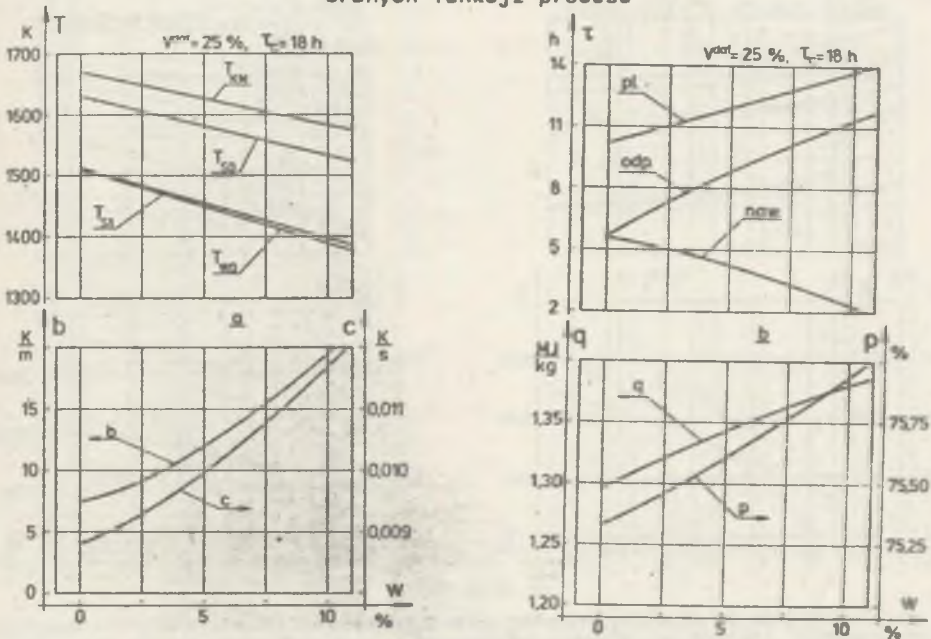


Rys. 3.30

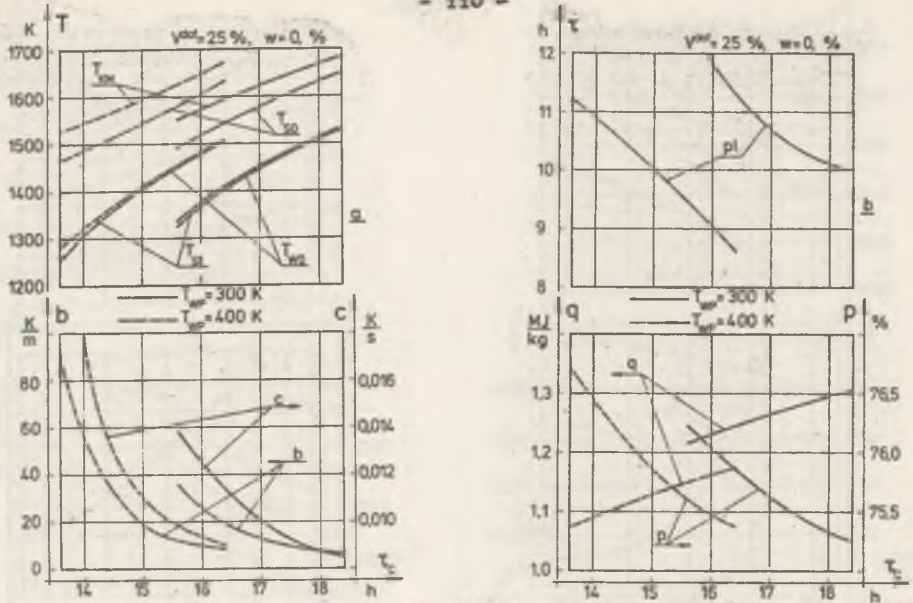
a. Zależności do analizy wpływów cząstkowych gęstości wsadu na wybrane parametry pola temperatury. b. Zależności do analizy wpływów cząstkowych gęstości wsadu na wartości końcowe wybranych funkcji procesu



a. Zależności do analizy wpływów cząstkowych intensywności ogrzewania komory na wybrane parametry pola temperatury. b. Zależności do analizy wpływów cząstkowych intensywności ogrzewania komory na wartości końcowe wybranych funkcji procesu

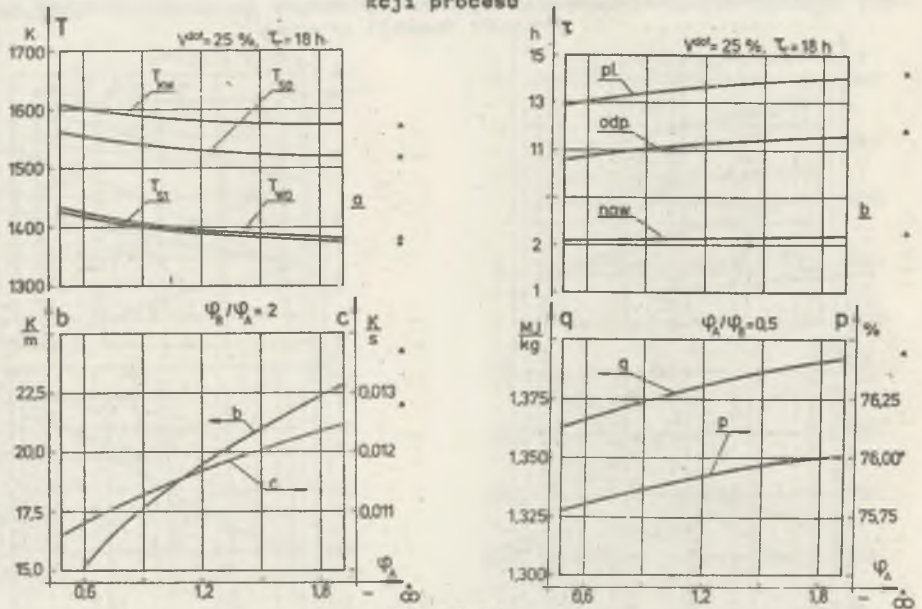


a. Zależności do analizy wpływów cząstkowych zawartości wilgoci we wśędzie na wybrane parametry pola temperatury. b. Zależności do analizy wpływów cząstkowych zawartości wilgoci we wśędzie na wartości końcowe wybranych funkcji procesu



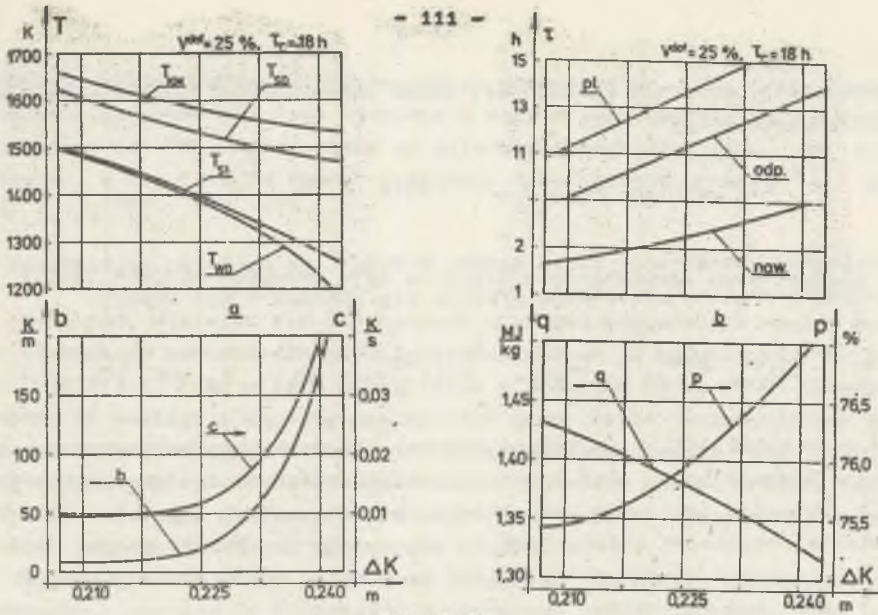
Rys. 3.33

a. Zależności do analizy wpływów cząstkowych wstępnego podgrzania wsadu na wybrane parametry pola temperatury. b. Zależności do analizy wpływów cząstkowych wstępnego podgrzania wsadu na wartości końcowe wybranych funkcji procesu



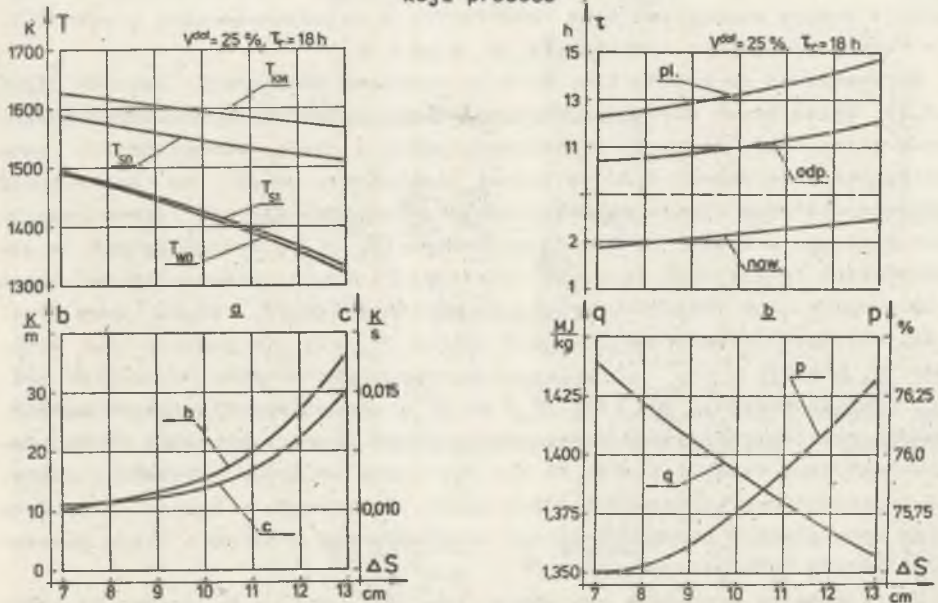
Rys. 3.34

a. Zależności do analizy wpływów cząstkowych czynników funkcji rozprężu substancji lotnych na wybrane parametry pola temperatury. b. Zależności do analizy wpływów cząstkowych czynników funkcji rozprężu substancji lotnych na wartości końcowe wybranych funkcji procesu



Rys. 3.35

a. Zależności do analizy wpływów częstkowych średniej szerokości komory na wybrane parametry pola temperatury. b. Zależności do analizy wpływów częstkowych średniej szerokości komory na wartości końcowe wybranych funkcji procesu



Rys. 3.36

a. Zależności do analizy wpływów częstkowych grubości ściany grzewczej na wybrane parametry pola temperatury. b. Zależności do analizy wpływów częstkowych grubości ściany grzewczej na wartości końcowe wybranych funkcji procesu

Analizując powyższe zależności, można pewne badane funkcje ująć w dwie systematyczne grupy:

$$G1(T_{KM}, T_{SO}, T_{S1}, T_{WO}), \quad G2(b, c, \bar{t}_{p1}, \bar{t}_{odp}, \bar{t}_{naw})$$

o odmiennym charakterze zmian każda. Z kolei, ze względu na kierunek oddziaływań, zmienne niezależne grupują się również w dwa zbiory:

$$Z1(\bar{t}_c, w_{d,0}^{daf}, \dot{n}_G, T_{WP}), \quad Z2(v^{daf}, Q_0, w_0, \Delta K, \Delta S),$$

przy czym zbiór $Z1()$ wykazuje dodatni kierunek oddziaływania cząstkowego na funkcje grupy $G1()$ oraz ujemny w odniesieniu do funkcji grupy $G2()$. Sytuacja jest odwrotna, jeżeli chodzi o wpływy cząstkowe (pochodne cząstkowe) wielkości zbioru $Z2()$ w stosunku do funkcji grupy $G1()$ i $G2()$. Liczność zbiorów $Z1()$, $Z2()$, a także odpowiednio grup $G1()$, $G2()$ może być zwiększana dowolnie, w zależności od potrzeb. Istnieje grupa funkcji (np. q , P) nie wykazująca tej regularności. W większości przypadków prezentowane na rysunkach (rys. od 3.27 do 3.36) krzywe, nieznacznie odbiegają od zależności liniowych, nieco większe odstępstwa wykazują funkcje będące pochodnymi pola temperatury w układzie (średni gradient b , K/m, szybkość wzrostu temperatury c , K/s).

Wprowadzenie do modelu tzw. funkcji rozptyłu substancji lotnych (pkt 3.2.3), opisujących własności dwuwymiarowego pola rozptyłu substancji lotnych przez wsad, znacznie rozbudowało model i nieco skomplikowało same obliczenia numeryczne. Było to jednak niezbędne z uwagi na konieczność możliwie wiernego ujęcia matematycznego wszystkich zjawisk fizykochemicznych badanego procesu. Ze pomocą czynników (φ_A, φ_B) , występujących w zależnościach funkcyjnych rozptyłu substancji lotnych, przeanalizować można rolę i wpływ tego fragmentu modelu na wyniki obliczeń. Służy temu rys. 3.34. Szczególnie interesujący jest zakres $\varphi_A > 1$ (w punkcie 3.6.2 przyjęto $\varphi_A = 1,2$).

Przypadek skrajny, gdy $(\varphi_A, \varphi_B) \rightarrow \infty$, odpowiada fizycznie uproszczonemu modelowi przepływu substancji lotnych przez wsad. Jego cechą charakterystyczną wtedy jest to, że nie występuje przepływ substancji pomiędzy poszczególnymi elementami różnicowymi. Substancja lotna przepływa przez dany element pionowo w górę i opuszcza wsad w obrębie tego elementu, w którym była generowana.

Drugi skrajny przypadek występuje, gdy $(\varphi_A, \varphi_B) \rightarrow 0$, czemu odpowiada następujący schemat: substancje lotne z poszczególnych elementów płyną poziomo w kierunku ściany, względnie osi wsadu, i dopiero w tym miejscu opuszczają wsad. Przypadek ten nie może mieć większego znaczenia jako zbyt daleko odbiegający od rzeczywistego przebiegu zjawiska. Na podstawie rys. 3.34 można stwierdzić, że dają się zaobserwować wyraźne zmiany funkcji

procesu, odpowiadające zakresowi zmian parametru $1 < \varphi_A < \infty$. Uwzględnienie więc specyfiki tego zjawiska w modelu jest konieczne, z tym że wielkości te (φ_A, φ_B) należą do najeźlibiej oddziałujących na funkcje procesu, w stosunku do innych zmiennych niezależnych procesu - zbiory $Z_1()$, $Z_2()$.

3.6.4. Funkcje wpływowe oraz określenie oddziaływań sumarycznych

Ustalone, właściwe dla konkretnych urządzeń odgazowania węgla, wartości parametrów surowcowych oraz technologicznych i konstrukcyjnych procesu (pkt 3.7.1) mogą ulegać odchyleniom w stosunku do wartości nominalnych. Zmiany te pociągają za sobą wystąpienie grupy cykli nieustalonych procesu, ale nawet osiągnięty nowy stan pseudoustalony będzie się różnił od stanu poprzedniego. Przedmiotem dalszych rozważań będzie analiza odchyleń wybranych funkcji wynikowych dla dwóch stanów pseudoustalonych, uwarunkowanych zmianami wartości parametrów procesu.

Wyodrębnia się grupę parametrów (mających charakter zmiennych niezależnych) x_i , $i = 1, 2, 3, \dots, n$ oraz grupę funkcji procesu $(y_k, k = 1, 2, 3, \dots, m)$, przy czym

$$y_k = f_k(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n). \quad (3.81)$$

$$k = 1, 2, 3, \dots, m.$$

Różniczkę funkcji (3.81) zapisać można w formie

$$dy_k = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial y_k}{\partial x_i} \right) dx_i. \quad (3.82)$$

$$k = 1, 2, 3, \dots, m.$$

Dla ustalonych zbiorów wielkości odniesienia $(x_{i,0}, i = 1, 2, 3, \dots, n$ dla zmiennych niezależnych oraz $y_{k,0}, k = 1, 2, 3, \dots, m$ dla funkcji) spełniających równania (3.81), zdefiniowano wielkości względne (bezwymiarowe):

$$\eta_k = \frac{y_k}{y_{k,0}}, \quad \xi_i = \frac{x_i}{x_{i,0}}, \quad (3.83)$$

co uwzględnione w (3.82) daje

$$d\eta_k = \sum_{i=1}^n a_{k,i} d\xi_i. \quad (3.84)$$

gdzie:

$$a_{k,1} = \frac{x_{1,0} \left(\frac{\partial y_k}{\partial x_1} \right)}{y_{k,0}} \bigg|_{x_{j \neq 1} \left| \begin{array}{l} x_1 = x_{1,0} \\ y_k = y_{k,0} \end{array} \right.} \quad (3.85)$$

to bezwymiarowe czynniki wpływów cząstkowych. Są one wielkościami charakterystycznymi dla danego obiektu. Z pewnym przybliżeniem dla orientacyjnych obliczeń można je przenosić na inne obiekty, tego samego typu. Względne zmiany interesujących funkcji układu wyznacza się opierając się na formie różnicowej równania (3.84)

$$\frac{\Delta y_k}{y_{k,0}} \approx \sum_{i=1}^n a_{k,i} \frac{\Delta x_i}{x_{i,0}}, \quad k = 1, 2, \dots, n, \quad (3.86)$$

gdzie:

$(x_{1,0}, y_{k,0})$ - są zbiorem wielkości odniesienia dla analizowanego układu.

Biorąc pod uwagę wyznaczone rozwiązanie przykładowe (pkt 3.7.2) oraz wyniki uzyskane w I grupie obliczeń (punkty 3.7.1, 3.7.3), określono zbiór czynników $a_{k,i}$ dla wybranych funkcji i wpływów cząstkowych - tablica 3.1. Współczynniki $a_{k,i}$ zostały obliczone na podstawie wzoru (3.85), po przekształceniu go do formy różnicowej, przy zastosowaniu metody interpolacji funkcji.

Opierając się na znajomości odpowiednich współczynników $a_{k,i}$ oraz zależności (3.86) można podać różne sposoby wykorzystania tego algorytmu. Pierwszy z nich polega na oszacowaniu względnych zmian wybranych funkcji $\Delta y_k / y_{k,0}$, dla określonych względnych zmian $\Delta x_i / x_{i,0}$ parametrów procesu; np. dla następujących względnych zmian parametrów:

- spadek zawartości wilgoci - 20%,
- wzrost gęstości początkowej wsadu - 4%,
- wzrost zawartości części lotnych węgla - 5%.

określić należy względną zmianę temperatury w osi wsadu przy końcu cyklu $(\Delta T_{W,0} / T_{W,0})$, która zgodnie z (3.86) i wartościami odpowiednich współczynników $a_{k,i}$ w tablicy 3.1 wyniesie:

$$(-0,0847) \cdot (-0,2) + (-0,9438) \cdot 0,04 + (-0,1374) \cdot 0,05 = -0,0276.$$

Nastąpi więc względny 2,76%-owy spadek wartości osiągniętej temperatury.

Drugi sposób polegać może na tym, że dla zaistniałych odchyłeń (zaburzeń) części z parametrów $(\Delta x_i / x_{i,0})$, $i = 1, 2, 3, \dots, 1 < n$ oraz przyjętych dodatkowych warunków dopuszczalnych zmian funkcji procesu $(\Delta y_k / y_{k,0})$, $k = 1, 2, 3, \dots, m$, określa się niezbędne, rekompensujące zmiany wśród po-

Tablica 3.1

Czynniki $a_{k,1}$ wpływów cząstkowych

Lp.	k	1	2	3	4	5	6	7
1	$\begin{matrix} y_k \\ x_1 \end{matrix}$	$T_{KM}) \bar{v}_c$	$T_{WO}) \bar{v}_c$	$\frac{\partial T_{WO}}{\partial v} \bar{v}_c$	$\frac{\Delta T_W}{\Delta K} \bar{v}_c$	$\left(\frac{\Delta K}{v_{pl}}\right)$	q_c	P_{koke}
1	\bar{v}_c	0,5627	1,2395	-12,529	-36,436	1,2545	0,4797	-0,1306
2	v_{daf}	-0,0733	-0,1374	0,6079	2,0369	-0,2591	0,0666	-0,2749
3	$w_{d,0}^{daf}$	0,1134	0,4689	-2,0449	-88,9843	0,6218	-0,1932	-0,0486
4	Q_0	-0,5689	-0,9438	2,5063	8,6352	-2,5780	-0,4666	0,0898
5	w_0	-0,0541	-0,0847	0,2473	0,6202	-0,3521	0,0608	0,0079
6	n_G	0,5434	1,8118	-12,317	-41,300	2,9593	0,6859	-0,1898
7	T_{WP}	0,1434	0,2407	-0,7489	-1,8553	0,9205	-0,1645	-0,0227
8	φ_A, φ_B	-0,0245	-0,0413	0,1489	0,4416	-0,0950	0,0203	0,0031
9	ΔK	-0,5219	-1,3468	19,2483	63,3787	-1,6650	-0,5203	0,1411
10	ΔS	-0,0587	-0,2482	0,7652	3,2533	-0,3614	-0,0998	0,0256

zostałych parametrów $(\Delta x_1/x_{1,0})$ $i = (1 + 1), (1 + 2), \dots, n$, zapewniających spełnienie wspomnianych wyżej warunków i ograniczeń.

W odniesieniu do wyżej przedstawionego przykładu liczbowego, przyjmując warunek osiągnięcia tej samej temperatury w osi wsadu pod koniec cyklu, tzn. $(\Delta T_{W,0}/T_{W,0}) = 0$, można jako czynnika rekompensującego użyć odpowiedniej zmiany długości cyklu, która powinna zgodnie z (3.86) wynosić $0,0276/1,2395 = 0,0223$. Oznacza to, że długość cyklu procesu powinna wzrosnąć w tym przypadku o 2,23%, co zapewni osiągnięcie tej samej temperatury w osi wsadu pod koniec cyklu. Nie oznacza to jednak, że inne funkcje też nie ulegną zmianie - uwzględniając powyższe zmiany w odniesieniu do innej wielkości, np. $(\Delta K/\tau_{pl})$, uzyskuje się

$$1,2545 \cdot 0,0223 + (-0,3521) \cdot (-0,2) + (-2,578) \cdot 0,04 + \\ + (-0,2591) \cdot 0,05 = -0,01768,$$

co oznacza, że przy tej samej szerokości komory ΔK czas przejścia warstwy plastycznej τ_{pl} przez wsad uległ wydłużeniu.

Jeżeli zachodzi potrzeba uwzględnienia większej ilości warunków typu $(\Delta y_k/y_{k,0})$, wówczas uwzględnić trzeba co najmniej taką samą ilość zmian rekompensujących parametrów procesu. Zmiany te można określić przez rozwiązanie odpowiedniego układu równań liniowych, typu (3.86).

Przedstawiona metoda ma swoje granice stosowalności. Względne odchylenia wartości parametrów i funkcji muszą być małe, gdyż tylko wtedy usprawiedliwione jest stosowanie przybliżenia liniowego.

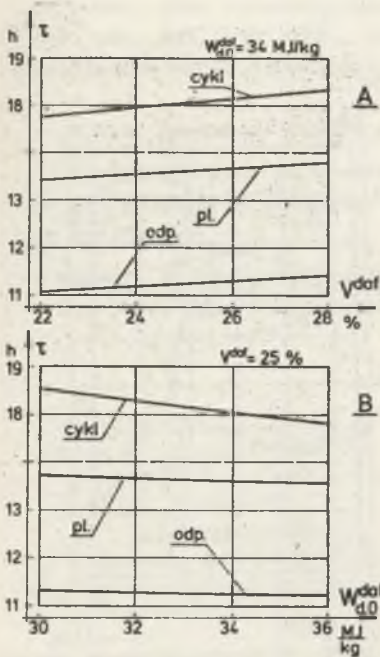
W przypadku większych zmian (zaburzeń) zachodzi potrzeba wykonania kompletu obliczeń. Obliczenia takie wykonano w ramach II grupy (pkt 3.7.1), przy czym pierwsze przybliżenie wartości parametrów procesu określano na podstawie wyżej przedstawionych algorytmów funkcji wpływowych.

3.6.5. Analiza charakterystycznych odcinków czasowych cyklu

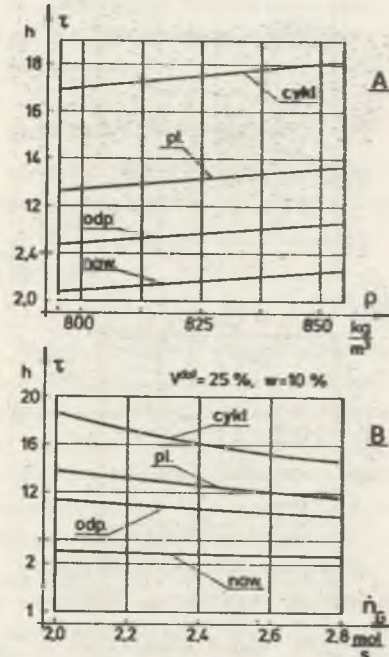
Opierając się na wynikach II grupy obliczeń (pkt 3.6.1), w których wyznaczono rozwiązanie spełniające warunek (3.63), dokonano analizy wpływu parametrów surowcowych i technologicznych procesu na długość charakterystycznych odcinków czasowych cyklu (dla stanu pseudoustalonego). Pod uwagę brano długość odcinka czasu:

- trwania całego cyklu, τ_c ,
- przejścia warstwy plastycznej przez wsad, τ_{pl} ,
- osuszania wsadu, τ_{odp} .

Zmieniając w zbiorze danych podstawowych (pkt 3.6.2) wartości jednej ze zmiennych (przy zachowaniu pozostałych), uzyskiwano różne wartości powyższych funkcji procesu. Na rys. 3.37 przedstawiono wpływ parametrów surowcowych węgla (zawartości części lotnych v_{daf} , wartości opałowej $w_{d,0}$



Rys. 3.37. Wpływ zawartości części lotnych (A) oraz wartości opałowej (B) węgla na wielkości charakterystycznych odcinków czasowych cyklu



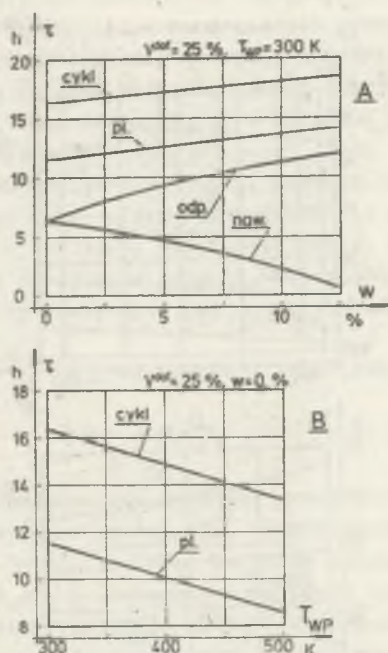
Rys. 3.38. Wpływ gęstości wsadu (A) oraz intensywności ogrzewania baterii (B) na wielkości charakterystycznych odcinków czasowych cyklu

węgla wsadowego) na wartości badanych funkcji. Uzyskane wyniki dla różnych wartości gęstości wsadu ρ_0 oraz zmiennej intensywności ogrzewania komory przedstawiono na rys. 3.38. Efekty wstępnego przygotowania wsadu (obniżenia zawartości wilgoci, osuszenia i podgrzania wstępnego wsadu) zobrazowano na rys. 3.39.

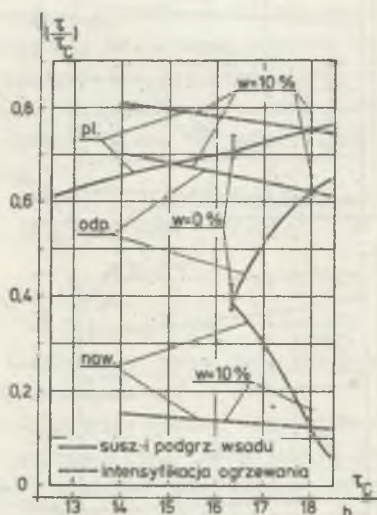
Prezentowane wyniki dotyczą układu o zdeterminowanych cechach konstrukcyjnych. Uzyskane zależności funkcyjne dostarczają podstawowych informacji o wpływach i kierunkach oddziaływań głównych parametrów procesu.

Interesująca jest głównie grupa czynników technologicznych, wskazujące na możliwość zmniejszenia długości cyklu procesu. Znaczne obniżenie długości cyklu τ_c w konkretnym układzie baterii koksowniczej, osiągać można trzema głównymi drogami:

- przez intensyfikację ogrzewania (wzrost strumienia gazu opałowego - rys. 3.388), czemu towarzyszy wzrost średniej temperatury w kanale spalinowym,
- przez obniżenie zawartości wilgoci w wsadzie - rys. 3.39A,
- przez wstępne podgrzanie wsadu - rys. 3.39B.



Rys. 3.39. Wpływ zawartości wilgoci (A) oraz temperatury wstępnego podgrzewania (B) wsadu na wielkość charakterystycznych odcinków czasowych cyklu



Rys. 3.40. Względna długość charakterystycznych odcinków czasowych cyklu

Z powyższymi możliwościami intensyfikacji procesu odgazowania węgla wiąże się jednak dodatkowe problemy, dotyczące odporności i wytrzymałości materiałów konstrukcyjnych pieca w podwyższonych temperaturach (przypadek a), a także dodatkowe inwestycje w rozbudowie układu (przypadek b, c). Równocześnie, ze zmianą długości cyklu τ_c , następują zmiany pozostałych charakterystycznych odcinków czasowych cyklu (τ_{pl} , τ_{odp}). Kierunek zmian tych funkcji jest wprowadzić zgodny, jednak ich wzajemne proporcje różnią się znacznie. Na rys. 3.40 przedstawiono udziały czasów części cyklu (τ_{pl} , τ_{odp} , τ_{now}) w osiąganą całość długości cyklu τ_c . Kierunek zmian tych stosunków jest krańcowo odmienny w przypadku skracania długości cyklu przez intensyfikację ogrzewania oraz osuszania i podgrzewania wsadu. Zmniejszając długość cyklu przez intensyfikację ogrzewania komory, czas istnienia warstwy plastycznej τ_{pl} we wsadzie również ulega skróceniu, lecz stanowi on coraz większą część całości cyklu τ_c .

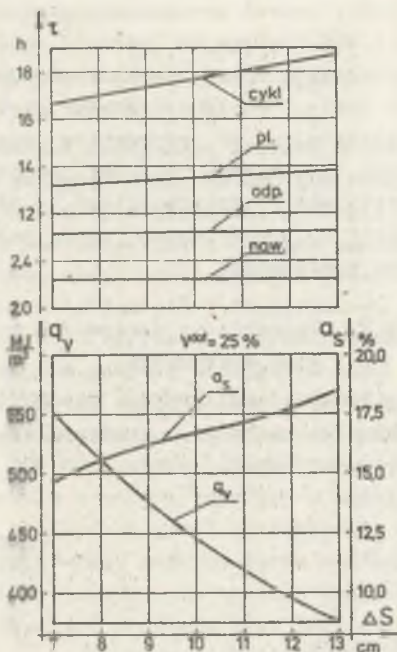
Odwrotna sytuacja jest w drugim przypadku, dla którego udział poszczególnych części cyklu w całości jest coraz mniejszy (z wyjątkiem stosunku (τ_{now}/τ_c) , co jest uwarunkowane fizyczną stroną zjawiska). Następuje więc

względne wydłużenie odcinka po zaniku warstwy plastycznej we wsadzie. Sprawy te będą rzutować na jakość produktów procesu, np. jakość uzyskanego koksu, gazu koksowniczego [12, 18, 51, 100, 102, 103, 114, 128, 135, 143, 168, 185, 189, 191]. Skracanie długości cyklu wiąże się ściśle z zagadnieniem wzrostu wydajności procesu koksowania.

3.6.6. Znaczenie doboru parametrów konstrukcyjnych układu

Spośród parametrów konstrukcyjnych elementu baterii koksowniczej, które są istotne dla przebiegu procesu odgazowania węgla, na szczególną uwagę zasługują:

- grubość ściany grzewczej, ΔS , m, [134, 177],
- szerokość komory koksowniczej ($2 \times \Delta K$), m, [78, 133, 152, 156, 178].

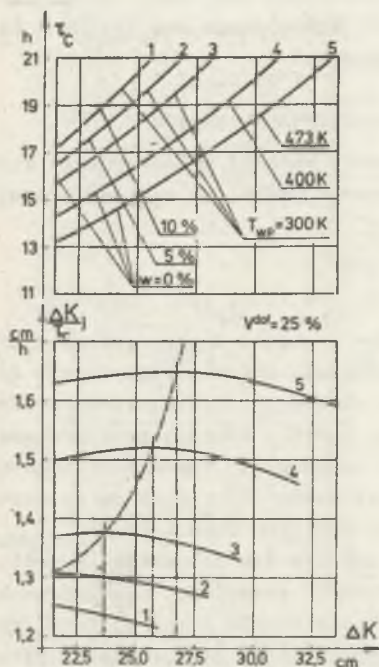


Rys. 3.41. Wpływ grubości ściany grzewczej na wybrane parametry procesu

Wpływ grubości ściany grzewczej ΔS na wielkości charakterystycznych odcinków czasowych cyklu przedstawiono na rys. 3.41A. Zmniejszeniu grubości ściany towarzyszy znaczne skrócenie długości cyklu τ_c , a także poszczególnych odcinków czasowych (τ_{pl} , τ_{odp} , τ_{now}). Dzieje się tak dzięki wzrostowi wartości średniego współczynnika przenikania ciepła przez ścianę. Małe jednak wtedy rola ściany jako elementu akumulacji energii, co objawia się spadkiem stosunku α_s (równanie (3.80), rys. 3.41B) dla częstości cyklu.

Większe jest natomiast wykorzystanie jednostki objętości materiału ściany w procesie akumulacji i dezakumulacji energii - wzrasta ilość energii skumulowanej w jednostce objętości ściany (wielkość q_v). Proporcjonalnie do grubości ściany maleje całkowita jej objętość, a więc także całkowita zdolność akumulacji. Dovolne zmniejszenie grubości ściany nie jest dopuszczalne ze względu na jej

wytrzymałość mechaniczną [177]. Podobny efekt uzyskuje się, stosując materiały o większym współczynniku przewodzenia ciepła [63, 70, 112, 113]. Wydeje się, że właściwym kierunkiem nie jest budowanie zbyt cienkich ścian, gdyż powoduje to znaczny spadek jej zdolności akumulacyjnych, lecz użycie materiałów o wyższych współczynnikach przewodzenia ciepła.



Rys. 3.42. Wpływ szerokości komory wsadowej na wybrane parametry procesu

Jeszcze bardziej zdecydowany wpływ na przebieg odgazowania węgla wywiera średnia szerokość komory wsadowej ($2 \times \Delta K$). Wymaganą długość cyklu τ_c , wyznaczoną dla różnych szerokości komory ΔK , przedstawiono na rys. 3.42A. Uwzględniono różną zawartość wilgoci we wsadzie (krzywe 1, 2, 3), a także różną temperaturę podgrzania wstępnego (krzywe 4, 5) węgla osuszonego. Wzrost szerokości komory ΔK pociąga za sobą wydłużenie czasu trwania cyklu τ_c . Praktyczne znaczenie posiada wskaźnik $(\Delta K / \tau_c)_E$, który został przedstawiony na rysunku 3.42B. Osiąga on wartość maksymalną $(\Delta K / \tau_c)_E$ przy pewnej szerokości komory $(\Delta K)_E$. Współrzędne tego ekstremum zależą m.in. od parametrów węgla surowego (zawartości wilgoci, podgrzania wstępnego). Związane jest to bezpośrednio z zagadnieniem wydajności procesu koksowania.

3.6.7. Zagadnienie wydajności procesu koksowania

Jeżeli wydajność procesu koksowania \dot{P} , dla określonego układu baterii koksowniczej, zdefiniowana zostanie jako ilość odgazowywanego węgla w jednostce czasu, wtedy

$$\dot{P} = N \frac{2 B H \Delta K}{\tau_c} \varrho_0 \quad (3.87)$$

gdzie:

- N - ilość komór w baterii koksowniczej,
- B, H, ΔK - wymiary geometryczne części użytkowej komory,
- ϱ_0 - gęstość węgla wsadowego,
- τ_c - długość cyklu procesu.

Badanie wydajności procesu, opierając się na wzorze (3.87), przeprowadzić należy w dwóch wariantach:

- a) dla obiektu już istniejącego,
- b) dla nowo projektowanego układu.

W przypadku (a) większość czynników we wzorze (3.87) jest już zdeterminowana, a wzrost wydajności uzyskać można przez skracanie długości cyk-

lu procesu τ_c . Opis i analizę wybranych czynników determinujących długość cyklu τ_c oraz możliwości jego skrócenia przedstawiono w punkcie 3.6.5. Podczas projektowania nowego obiektu - przypadek (b) - można w zakresie doboru geometrycznych cech konstrukcyjnych układu wykorzystać wyniki analiz przedstawione w punkcie 3.6.6. Jeżeli chodzi o ścianę grzewczą, należy uwzględnić bezpośredni wpływ jej grubości ΔS na długość cyklu τ_c - rys. 3.41.

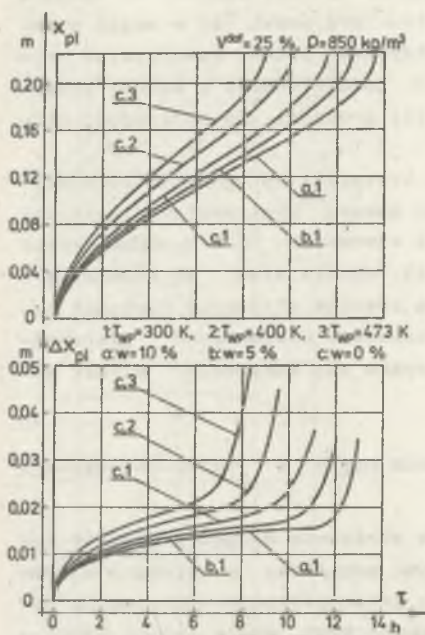
Przy ustaleniu szerokości komory (ΔK), kryterium osiągnięcia maksymalnej wydajności procesu narzuca konieczność doboru ekstremalnej wartości stosunku ($\Delta K/\tau_c$), co wynika bezpośrednio z równania (3.87). Rozwiązanie tego zagadnienia przedstawiono na rys. 3.42. Wynika stąd, że osuszanie i wstępne podgrzanie wsadu pociągają za sobą znaczne skrócenie długości cyklu, ale ponadto wymagają budowy komór koksowania o większych szerokościach ($2 \times \Delta K$). Tylko w takim przypadku uzyska się maksymalny wzrost wydajności procesu.

3.6.8. Intensyfikacja procesu odgazowania węgla o jakości uzyskanego koksu

Wzrost wydajności procesu przez wyraźne skrócenie długości trwania cyklu osiągnąć można zasadniczo dwoma głównymi sposobami, omówionymi w punkcie 3.6.5. Z tego punktu widzenia, zarówno intensyfikacja ogrzewania komory wsadowej, jak i wstępne osuszanie i podgrzanie wsadu należy uznać za sposoby równoważne. Badania jakościowe koksu, uzyskanego w tych dwóch różnych wariantach intensyfikacji procesu, wykazały [12, 25, 31, 32, 49, 128, 145], że jakość wyprodukowanego koksu jest różna. Intensyfikacja ogrzewania baterii pociąga za sobą pogorszenie wskaźników jakościowych (M 4Q, M 10) koksu, podczas gdy technologia wstępnego osuszania i podgrzania wsadu nie powoduje tych ujemnych skutków. Fakt ten determinuje dalszy kierunek badań zjawiska odgazowania węgla. Poszukuje się tych czynników, które decydują w sposób znaczący o wydajności procesu i jakości uzyskanego koksu. Opracowany model matematyczny procesu pozwala na przeanalizowanie przebiegu procesu pod tym kątem widzenia oraz określenie czynników decydujących prawdopodobnie także o jakości uzyskanego koksu. Analizie poddano następujące chwilowe oraz lokalne wartości parametrów procesu:

- a) grubość warstwy plastycznej, Δx_{pl} ;
- b) czas przebywania danej porcji wsadu w stenie plastycznym, τ_{xpl} .

Informacją wyjściową do analizy jest chwilowy obraz rozkładu temperatury we wsadzie $T_w(x, \tau)$, (pkt 3.6.2), na podstawie tego rozkładu wyznacza się miejsce x_{pl} zdefiniowane temperaturą T_m maksimum plastyczności węgla, a także chwilową grubość warstwy plastycznej Δx_{pl} odpowiadającej zakresowi plastyczności węgla ΔT_{pl} (pkt 2.2.1). Chwilowe wartości współrzędnej x_{pl} oraz parametru Δx_{pl} dla różnych przypadków odgazowania przedstawiono na rys. 3.43. Określając pochodną funkcji $x_{pl}(\tau)$,



Rys. 3.43. Chwilowe parametry geometryczne warstwy plastycznej we wsadzie

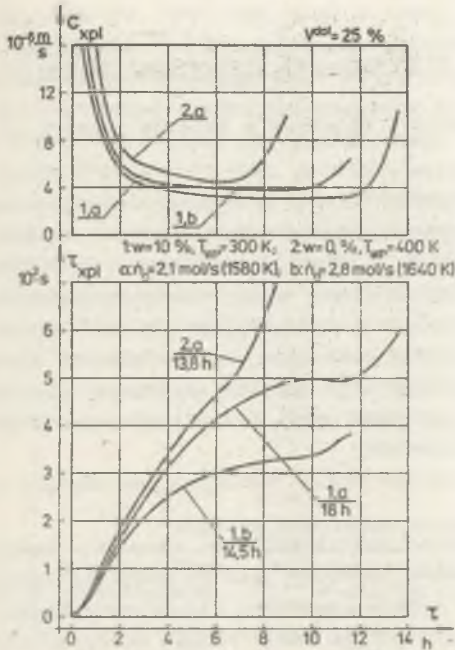
uzyskuje się wartości chwilowe szybkości przemieszczania się warstwy plastycznej, czyli $c_{xpl} = dx_{pl}/d\tau$. Czas przebywania danej porcji wsadu w stanie plastycznym oblicza się jako $\tau_{xpl} = \Delta x_{pl}/c_{xpl}$. Na rys. 3.44 pokazano funkcje $c_{xpl}(\tau)$ oraz $\tau_{xpl}(\tau)$, przy czym krzywe (1,a) dotyczą rozwiązania przykładowego (pkt 3.6.2), a następnie: krzywe (2,a) i (1,b) cykli skróconych. Skrócenie cyklu osiągnięte zostało dzięki wstępnemu osuszeniu i podgrzaniu wsadu (2,a), względnie przez intensyfikację ogrzewania komory - krzywa (1,b).

W obydwu przypadkach nastąpiło wyraźne zwiększenie szybkości c_{xpl} w stosunku do rozwiązania podstawowego (1,a), przy czym największe szybkości przemieszczania się warstwy plastycznej wystąpiły w przypadku koksowania wsadu osuszonego i podgrzanego wstępnie (2,a).

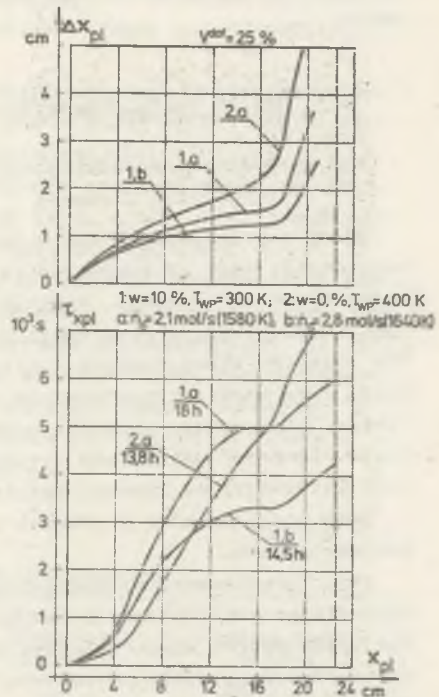
Zupełnie inny charakter zmian obserwuje się w odniesieniu do funkcji $\tau_{xpl}(\tau)$. Czas przebywania danej porcji węgla w stanie plastycznym $\tau_{xpl}(\tau)$ ulega wydłużeniu dla wsadu wstępnie osuszonego i podgrzanego (2,a) oraz pewnemu skróceniu przy bardziej intensywnym ogrzewaniu baterii (1,b). Podobne tendencje obserwuje się w odniesieniu do grubości warstwy plastycznej $\Delta x_{pl}(\tau)$.

Biorąc pod uwagę funkcje: $\tau_{xpl}(\tau)$, $\Delta x_{pl}(\tau)$ oraz $x_{pl}(\tau)$ wyrugować można z nich czas τ , uzyskując zależności lokalne: $\Delta x_{pl}(x_{pl})$, $\tau_{xpl}(x_{pl})$, które przedstawiono na rys. 3.45. W miarę intensyfikacji ogrzewania komory następuje zmniejszenie się grubości Δx_{pl} warstwy plastycznej przechodzącej akurat przez wybrane miejsce wsadu x_{pl} - krzywa (1,b). Efekt przeciwny obserwuje się w przypadku intensyfikacji procesu drogą wstępnego osuszania i podgrzewania wsadu krzywa (2,a). W tym przypadku również i czas τ_{xpl} przebywania porcji węgla (w wybranym miejscu x_{pl}) w stanie plastycznym jest dłuższy - krzywa (2,a), w stosunku do czasów τ_{xpl} odpowiadających procesowi z podwyższoną temperaturą w kanale spalinyowym - krzywa (1,b).

Przedstawione wyżej funkcje: Δx_{pl} , τ_{xpl} pozwalają na wyraźne rozróżnienie cykli o skróconym czasie ich trwania τ_c , gdy skrócenie to nastąpiło dzięki zastosowaniu różnych technologii. Ponieważ jakość uzyskanego



Rys. 3.44. Chwilowe parametry przemieszczania się warstwy plastycznej we wsadzie.



Rys. 3.45. Lokalne parametry charakterystyczne warstwy plastycznej we wsadzie.

koks jest różna w tych dwóch sposobach intensyfikacji procesu, dlatego można wysunąć hipotezę, że przebieg funkcji czasowych: $\Delta x_{pl}(\tau)$, $\bar{\tau}_{xpl}(\tau)$ oraz ich odpowiedników lokalnych: $\Delta x_{pl}(x_{pl})$, $\bar{\tau}_{xpl}(x_{pl})$ jest między innymi odpowiedzialny za jakość uzyskanego produktu. Wniosek ten jest zgodny z przypuszczeniami niektórych badaczy [2, 9a].

Przyjmując słuszność tej hipotezy, można całość zagadnienia rozszerzyć o tzw. programowanie intensywności ogrzewania baterii. Chodzi tutaj o wyznaczenie funkcji strumienia gazu opałowego $\dot{n}_G(\tau)$ baterii koksowniczej (w pracy tej przyjmowano do obliczeń $\dot{n}_G = \text{idem}$). Głównym bodźcem działania w prowadzonych aktualnie pracach badawczych z tego zakresu [15, 34, 136, 153, 163] jest chęć uzyskania oszczędności ilości paliwa zużywanego do opalenia baterii. Zdanie i opinie na temat możliwości zmniejszenia zużycia gazu opałowego są podzielone [2, 136]. Wykonane za pomocą przedstawionego modelu wstępne obliczenia z tego zakresu wskazują, że uzyskanie wyraźnych oszczędności paliwa w urządzeniach już istniejących, przy zastosowaniu programowanego ogrzewania baterii, jest raczej wątpliwe. Pojawiła się jednak koncepcja wskazująca na możliwość sterowania, za pomocą tej metody ogrzewania programowanego, analizowanymi wyżej funkcjami: $\Delta x_{pl}(\tau)$, $\bar{\tau}_{xpl}(\tau)$, $x_{pl}(\tau)$, tzn. takiego kształtowania ich przebiegu, aby uzyskać

koks najwyższej jakości. Zagadnienie to powinno być przedmiotem odrębnych badań.

3.7. Ogólna ocena przydatności i wiarygodności utworzonego modelu

3.7.1. Wyniki przeprowadzonych analiz i obliczeń w świetle znanych informacji o procesie

Jedną z praktycznych metod oceny przydatności i wiarygodności utworzonego modelu jest przeprowadzenie porównania uzyskanych wyników ze znanymi informacjami o procesie. Podstawowy zbiór informacji porównawczych pochodzi z wielokrotnych obserwacji przebiegu procesu przeprowadzonych pomiarów obiektów rzeczywistych, opracowanych wcześniej algorytmów obliczeniowych. Sama konfrontacja wyników nie zawsze może mieć czysto ilościowy charakter, gdyż trudno zapewnić pełne podobieństwo zjawisk porównywanych procesów. Zgodność jakościowa uzyskanych wyników nawet dla niektórych wybranych zależności ma również istotne znaczenie.

Dane doświadczalne z zakresu odgazowania węgla wykorzystane zostały w dwojaki sposób.

Przy formułowaniu matematycznego opisu poszczególnych zjawisk, będących elementami składowymi całego modelu, opierano się na analizie wyników odpowiednich eksperymentów. W ten sposób utworzone algorytmy obliczeniowe zawierają wiele parametrów określonych na bazie danych doświadczalnych.

Drugi sposób to konfrontacja wielkości i funkcji wyznaczonych za pomocą modelu z wynikami odpowiednich pomiarów.

Porównania przeprowadzono w zakresie parametrów dotyczących następujących funkcji procesu:

- przepływu ciepła (pola temperatury) w układzie,
- przebiegu niektórych zjawisk,
- ilości i jakości pozyskiwanych produktów.

W wielu przypadkach, jeszcze podczas opracowywania modelu korzystano z wyników licznych eksperymentów wykonanych między innymi w koksowni specjalnie przygotowanej do tego rodzaju badań (Versuchskokerei des Steinkohlenbergbauvereins, Essen). Ogólnie biorąc, na uwagę zasługuje dobra zgodność jakościowa wyznaczonych funkcji z wynikami pomiarów. W analizie porównawczej wykorzystano w pierwszym rzędzie wyniki pomiarów pola temperatury w odgazowywanym wsadzie węglowym, przedstawione w pracach [16, 38, 62, 71, 73, 131, 160, 196]. Potwierdzeniem poprawności matematycznego modelowania procesu mogą być takie szczegóły, jak: przebieg charakterystycznych frontów (rys. 3.11) procesu w stosunku do przedstawionych w pracach [97, 126, 183], czas trwania zjawiska nawilżanie (rzędu 2 h) i odparowania (11 h) [16, 73, 132, 160] oraz możliwe wahania tych wartości. Zmiany temperatury w osi wsadu z charakterystycznym miejscem zwolnienia jej wzro-

stu (rys. 3.7) [35, 131], zakres wahań temperatury ściany w czasie cyklu (rys. 3.8) [71, 146, 196], wystąpienie oporu kontaktowego na granicy ściany i wsadu [2, 174] (pkt 3.5.1), okresy akumulacji i dezakumulacji energii w ścianie (rys. 3.25) [50, 136], jednostkowe ciepło odgazowania (rys. 3.24) [75, 90, 139, 150, 164] i inne.

Specyficzny przebieg procesu osuszania wsadu powoduje wystąpienie lokalnych wzrostów wilgotności wsadu (rys. 3.20) - z 10% do ok. 14% - wartości te zostały także potwierdzone doświadczalnie [55, 97].

Charakterystyczny obrys chwilowego strumienia lotnych produktów odgazowania (rys. 3.12) oraz głównych składników (rys. 3.13) jest jakościowo zgodny z wyznaczonymi na drodze pomiarowej [21, 28, 35, 116].

Ilościowe porównanie można przeprowadzić w stosunku do względnych końcowych ilości pozyskiwanych produktów odgazowania. Odniesieniem mogą być wyniki uzyskane ze pomocą odpowiednich algorytmów obliczeniowych [7, 47, 50, 74, 75, 130, 184], będących funkcyjnymi aproksymacjami statystycznych danych doświadczalnych. Oparto się głównie na algorytmach Simonisa [77, 147, 148], podając jednocześnie zakres wartości uzyskanych w oparciu o inne źródła [14, 24, 49, 111, 130, 183, 184].

Tablica 3.2

Analiza ilościowa produktów odgazowania

Lp.	Względna ilość pozyskanego produktu	Wyniki uzyskane z modelu (pkt 3.6.2)	Według algorytmu Simonisa	Zakres wartości według innych źródeł
1	Koks, $\frac{\text{kg}}{1000 \text{ kg}}$	764,3	778,1	760,3 ÷ 785,7
2	Gaz koksowniczy ^{x)} $\frac{\text{kmol}}{1000 \text{ kg}}$	16,8	17,2	16,1 ÷ 17,8
3	Smoła, $\frac{\text{kg}}{1000 \text{ kg}}$	30,8	30,2	28,6 ÷ 31,8
4	Kondensat, $\frac{\text{kg}}{1000 \text{ kg}}$	38,1	39,3	37,1 ÷ 42,2

^{x)}Odniesione do umownej wartości opałowej gazu 403 MJ/kmol (4300 kcal/m³_n).

Wyniki przedstawiono w tablicy 3.2. Wyznaczone wartości mieszczą się w zakresie wskaźników spotykanych w literaturze. W stosunku do algorytmu Simonisa odchylenia nie przekraczają 3%, co należy uznać za rzecz zadowalającą.

Ważnym elementem sprawdzenia modelu jest także końcowy, całkowity skład chemiczny pozyskanego gazu koksowniczego (rys. 3.17). Autorzy prac [10, 52, 130], podając następujące granice zakresu udziału składników w gazie koksowniczym:

- metan	CH_4	22 do 28%	(24,89%),
- wodór	H_2	45 do 56%	(52,83%).
- azot	N_2	6 do 12%	(8,40%),
- tlenek węgla	CO	5 do 9%	(7,55%),
- dwutlenek węgla	CO_2	2 do 4%	(2,58%).
- węglowodory wyższe	C_mH_n	2 do 3%	(2,85%).
- tlen	O_2	0,5 do 1%	(0,90%).

Podane w nawiasach wartości udziałów molowych składników pozyskanego gazu koksowniczego odnoszą się do przedstawionego w punkcie 3.6.2 rozwiązania przykładowego. W grupie węglowodorów wyższych C_mH_n wyodrębnia się szereg składników (pkt 2.5.3), których ilość wyznacza się również w modelu. Na tej podstawie oszacowano wartości całkowite, końcowe indeksów m oraz n , uzyskując: $m = 2,31$, $n = 6,36$. Powyższe zestawienie uzyskanych wartości świadczy o poprawności uzyskiwanych wyników.

Z zakresu analiz, dotyczących możliwości wzrostu wydajności procesu odgazowania węgla, wykonane obliczenia wielkości skrócenia cyklu τ_c (pkt 3.6.3) znajdują potwierdzenie doświadczalne, zarówno w przypadkach intensyfikacji ogrzewania wsadu [18, 33, 51, 145, 168], jak również w technologii wstępnego osuszenia i podgrzewania wsadu [12, 78, 100, 135, 143, 189]. Znaczny wzrost grubości warstwy plastycznej Δx_{pl} , w przypadku odgazowania wsadu wstępnie osuszonego i podgrzanego (pkt 3.6.8), został zaobserwowany również podczas wykonywanych eksperymentów w tej technologii [2, 189, 9a].

Wiele z przedstawionych wcześniej wyników analiz i wysuniętych sugestii wymaga dopiero potwierdzenia praktycznego i ewentualnego zweryfikowania. Dotyczy to głównie przedstawionych w modelu chwilowych obrazów funkcji procesu, z wyodrębnieniem ich lokalnego charakteru; wpływu na jakość pozyskiwanych produktów.

3.7.2. Przewidywane kierunki przyszłych badań

Prace z zakresu modelowania procesu odgazowania paliw stałych prowadzone są w świecie szerokim frontem. Opracowywane są długoterminowe programy badań [15, 107, 136]. Przedstawiona praca jest jednym z ogniw tego cyklu. Krytyczne spojrzenie na jej całość pozwala na wysunięcie pewnych wniosków, odnośnie do dalszego kierunku badań - które powinny obejmować:

a) badania podstawowe z zakresem elementarnej przemiany odgazowania, mające na celu dokładniejsze wyznaczenie algorytmów do określenia chwilowych (różniczkowych):

- własności termochemicznych substratów i produktów przemiany,
- ilości i jakości produktów odgazowania,
- mechanizmów przemian chemicznych węgla,

- b) przebieg przemian i reakcji chemicznych produktów lotnych, następujących po ich wyzwoleniu:
- rozkład termiczny węglowodorów ciężkich,
 - mechanizmy reakcji pomiędzy składnikami lotnymi w różnych obszarach wsadu,
 - grafityzacja produktów na powierzchni gorącego koku,
- c) udoskonalenie modelu matematycznego procesu makroskalowego przez:
- rozwiązanie zagadnienia w układzie wielowymiarowym,
 - uwzględnienie wpływu stanu działania regeneratorów, częstości rewersji,
 - wykorzystanie najnowszych danych doświadczalnych,
- d) opracowanie zasad i kryteriów optymalnego sterowania przebiegiem procesu koksowania:
- dobór optymalnych parametrów konstrukcyjnych układu i technologicznych procesu,
 - ustalenie jednoznacznego kryterium końca cyklu,
 - dalsza analiza czynników technologicznych, decydujących o wydajności procesu i jakości pozyskiwanych produktów,
 - programowanie intensywności ogrzewania wsadu i całej baterii.

Tak szeroki zakres prac realizowany może być przez odpowiednio zorganizowane zespoły ludzkie, przy wykorzystaniu najnowszych środków technicznych oraz zapewnieniu wszechstronnej informacji w tej dziedzinie.

4. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Rozwój nauki i postęp we współczesnej technice związane są ściśle z pracami naukowo-badawczymi, realizowanymi z uwagi na konieczność zaspokojenia konkretnych potrzeb społeczeństwa. Prace te, ze względu na zastosowane metody badań, określa się zazwyczaj jako teoretyczne, względnie eksperymentalne. Zarówno pierwsza, jak i druga grupa prac posiadają istotne znaczenie dla coraz lepszego poznania przyrody i dostosowania otaczającego środowiska materialnego do potrzeb człowieka.

Prezentowana praca jest przykładem uzyskania rozwiązania zagadnienia na drodze teoretycznej, przy szerokim wykorzystaniu danych i niezbędnych zależności funkcyjnych określonych metodami czysto doświadczalnymi.

W ramach opracowania pokazano szerokie możliwości wykorzystania opracowanego matematycznego modelu, zarówno w zakresie naukowo-poznawczym mechanizmów zachodzenia i wzajemnego uwarunkowania poszczególnych zjawisk w układzie, jak i możliwości wykorzystania uzyskanych wyników w rozwiązaniach zagadnień czysto praktycznych, dotyczących np. projektowania nowych urządzeń, eksploatacji istniejących, kontroli i sterowania przebiegiem całości procesu.

Za pomocą metody modelowania matematycznego zjawiska dokonano w pracy analizy mikro- oraz makroskalowego procesu odgazowania paliw stałych. Model matematyczny procesu mikroskalowego (rozdział 2) został opracowany, między innymi, pod kątem możliwości bezpośredniego jego wykorzystania w rozwiązaniu zagadnienia makroskalowego, co jest uwarunkowane koniecznością zapewnienia spójności całego rozwiązania.

W zakresie matematycznego opisu elementarnej przemiany odgazowania, do osiągnięć oryginalnych pracy zaliczyć należy:

- opracowanie fizykochemicznego modelu przemiany elementarnej,
- ustalenie obszaru realizacji przemiany (w tym: wyznaczenie krzywych odgazowania zupełnego i jednoetapowego, stan odgazowania całkowitego),
- wyznaczenie algorytmu i parametrów makrokinetyki odgazowania węgla (uwzględnienie parametrów stanu odgazowania zupełnego),
- zapotrzebowanie energii termicznej do realizacji procesu (efekty endo- i egzotermiczne),
- badania i algorytmy obliczeniowe własności termodynamicznych substratów i produktów przemiany,
- realizacja obliczeń numerycznych i analiza wyników.

Opracowany program obliczeń dla całości procesu mikroskalowego pozwala na dokonanie analizy ilościowej i jakościowej dowolnej przemiany odgazowania. Ustala się wtedy, między innymi, ważną współzależność głównych funkcji procesu: zmian temperatury $T = T(\tau)$, stosunku odgazowania $Z = Z(\tau)$ oraz ilości doprowadzanego ciepła $q = q(\tau)$, z których tylko jedna może być zakładana odgórnie (niezależnie), zaś dwie pozostałe są wtedy już jednoznacznie zdeterminowane. Spośród licznych parametrów charakteryzujących gatunek węgla wsadowego, szczególną rolę i wpływ na przebieg odgazowania należy przypisać również normalnej entalpii chemicznej (wartości opałowej $w_{d,0}^{daf}$) paliwa. Parametr ten, związany ściśle z procesami spalania paliw, pozwala globalnie rozróżnić jakby między sobą węgle o tej samej zawartości części lotnych (V^{daf}), lecz o różnej konfiguracji i układzie związków chemicznych substancji palnej paliwa.

Przebieg odgazowania węgla, jako szczególnego przypadku spalania paliwa [40, 115], musi więc zależeć między innymi od wartości opałowej węgla surowego. Wniosek ten potwierdziły wykonane obliczenia i analizy funkcji charakterystycznych i parametrów procesu mikroskalowego.

Model matematyczny procesu makroskalowego (rozdział 3) pod względem ilości wymierów uzyskanego rozwiązania odpowiada ujęciom dotychczas powszechnie stosowanym (jedna współrzędna geometryczna x oraz czas τ). Intencją autora pracy było jednak uzyskanie rozwiązania obejmującego możliwie wszystkie najważniejsze zjawiska występujące w układzie, z uwzględnieniem ich wzajemnego powiązania i uwarunkowań. Opisują je odpowiednie czasowo-przestrzenne funkcje, dotyczące:

- postępu pirolizy węgla i generacji substancji lotnych w objętości wsadu,
- przepływu substancji gazowych przez wsad,
- transportu energii w obrębie układu,
- ilości i jakości produktów odgazowania,
- zjawisk towarzyszących procesowi głównemu.

Na podstawie uzyskanych rozwiązań zagadnienia czasowo-przestrzennego, dla stanu pseudoustalonego, przedstawiono możliwości wykorzystania modelu w analizie procesu odgazowania. W stosunku do rozwiązania przykładowego określono kierunki oddziaływań, a następnie funkcje wpływowe i oddziaływania sumaryczne głównych parametrów procesu.

Analiza charakterystycznych odcinków czasowych cyklu pozwoliła na określenie między innymi niezbędnego czasu trwania cyklu i możliwości jego skrócenia, w zależności od różnych warunków eksploatacji układu.

Zbadano wpływ właściwego doboru parametrów konstrukcyjnych układu na przebieg procesu.

Znaczną uwagę poświęcono zagadnieniu wydajności procesu koksowania, sposobom i możliwościom jej zwiększenia.

Ustalono prawdopodobne czynniki, decydujące po części o jakości uzyskanego koksu, a związane bezpośrednio z zagadnieniem intensyfikacji pro-

cesu odgazowania. Są nimi: lokalna grubość warstwy plastycznej $\Delta x_{pl} = f(x)$, przemieszczającej się przez wsad oraz czas τ_{xpl} przebywania danej porcji wsadu w stanie plastycznym.

Stwierdzono, że intensyfikacja procesu koksowania przez zastosowanie technologii wstępnego osuszania i podgrzewania wsadu przyczynia się do wzrostu lokalnej grubości warstwy plastycznej wsadu, a także pewnego wydłużenia się czasu przebywania dowolnej porcji węgla w stanie plastycznym. Odmienne zmiany wywołuje zwiększenie wydajności procesu koksowania (skrócenie czasu cyklu τ_c) przez wzrost intensywności ogrzewania wsadu wilgotnego. Wtedy też następuje pogorszenie się wskaźników jakościowych (M 40, M 10) pozyskanego koksu.

Maksimum wydajności koksowania, przy zastosowaniu technologii wstępnego osuszania i podgrzewania wsadu, uzyskuje się, jak wykazały obliczenia, przy nieco większych, od stosowanych obecnie, szerokościach komory wsadowej.

Wskazano również na rolę programowanego ogrzewania wsadu i całej baterii, jako czynnika decydującego o lokalnej grubości warstwy plastycznej wsadu i czasie przebywania porcji wsadu w stanie plastycznym. W tym tkwią pewne rezerwy możliwości poprawy jakości produkowanego koksu metalurgicznego.

Ogólna ocena utworzonego modelu (rozdz. 3.7) wykazuje dużą jego przydatność praktyczną i wiarygodność uzyskiwanych wyników.

5. LITERATURA

Zamieszczono niżej najważniejsze pozycje literatury światowej, bezpośrednio związanej z tematem przedstawionej pracy. Większość z nich zawiera materiał źródłowy wykorzystany w opracowaniu. Pozostałe zaś podają opis istotnych cech charakterystycznych procesu odgazowania węgla kamiennego i zjawisk towarzyszących, co było również bardzo pomocne przy wykonaniu całości pracy.

- [1] ABEL O., LUTHER H.: Grawimetrische Untersuchungen zum Zersetzungsverhalten jüngerer Brennstoffe. Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochemie, 15, Nr 2, 1962.
- [2] ABEL O.: Dane oraz informacje niepublikowane. Technische Universität Clausthal, 1979.
- [3] AGROSKIN A.A.: Die Änderung der Wärme- und Temperaturleitfähigkeit von Kohle beim Erhitzen. Bergakademie Freiberg, Nr 4, 1957.
- [4] AGROSKIN A.A., GONCHAROW E.I., LOWETSKIJ L.W.: Thermal properties of some eastern coals. Coke and Chemistry USSR, Nr 11, 1968.
- [5] AGROSKIN A.A., GLEJBMAN W.B., GONCZAROW E.I.: Tęplotę i przewodność kamienno-ugolnych koksu. Koks i Chimijs, Nr 5, 1973.
- [6] AHLERS W.: Verkokungskosten und Garungszeit. Glückauf, Nr 96, Heft 6, 1960.
- [7] AKSEMIN N.P., ZUBILIN I.G.: Wychód koksa i metody jego opredielenijs. Koks i Chimijs, Nr 2, 1978.
- [8] ALECHIN W.I.: Procesy termiczeskogo přewraszczenijs kamiennych uglej. Izd. "Nauka", Nowosybirsk, 1968.
- [9] ANDRE J., DATH P., MAHIEU J., GRAND'RY H.: Ein Beitrag zur Untersuchung von Primärteeren aus der Schwelung von Steinkohlen. Brennstoff-Chemie, Bd. 48, Nr (11, 12) 1967.
- [9a] ASSOCIATION: ECSC-CERCHAR (France): Study of the effects of preheating of coke-oven charges on the quality of metallurgical coke. Summary of results obtained in 1977.
- [10] Autorenteam: BENTHAUS F., ...: Rohstoff Kohle, Eigenschaften, Gewinnung, Veredelung. Verlag Chemie, Weinheim - New York, 1978.
- [11] BADZIOCH S., GREGORY D.R., FIELD M.A.: Investigation of the temperature variation of the thermal conductivity and thermal diffusivity of coal. Fuel, Nr 43, 1964.
- [12] BARANIN B.I., GRIAZNOV N.S., MAŁYSZEW D.A.: Koksowanie suchoj szychoty i kaczestwo koksa. Koks i Chimijs, Nr 8, 1978.
- [13] BAUER R.: Effektive radiale Wärmeleitfähigkeit gasdurchströmten Schüttungen mit Partikeln unterschiedlicher Form und Grossenverteilung. VDI-Heft 582, VDI-Verlag, GmbH Düsseldorf, 1977.
- [14] BECK K.G., WESKAMP W.: Gaserzeugung und Gasdarbietung bei der Steinkohleverkokung im Horizontalkammerofen. Glückauf, Nr 102, Heft 24, 1966.

- [15] BECK K.G.: Kokereitechnisches Entwicklungsprogramm für Horizontal-kammerofen. Kommission der Europäischen Gemeinschaften, Informations-tagung, Luxemburg, 1970.
- [16] BECK K.G., BECKMANN R., WESKAMP W., DRESSLER W.: Der Einfluss des Was-sergehaltes der Kokskohle auf die Hochtemperaturverkokung im Hori-zontalkammerofen bei Schüttbetrieb. Glückauf, Nr 100, Heft 14, 1964.
- [17] BECK K.G., HOFHERR K., KASPERCZYK J.: Die Vorausberechnung der Ga-rungsdauer und der Verkokungsenthalpie bei der Hochtemperaturverko-kung von Steinkohle im Horizontalkammerofen. Glückauf, Nr 107, Heft 23, 1971.
- [18] BECK K.G., WESKAMP W.: Steigerung der Produktivität von Koksofen-gruppen durch höhere Betriebstemperaturen. Glückauf, Nr 107, Heft 2, 1971.
- [19] BECK K.G., ECHTERHOFF H., SIMONIS W.: Über die Beziehungen zwieschen Kohleeigenschaften, Verkokungsbedingungen und Koksqualität. Brenn-stoff - Chemie, Bd 46, Nr 2, 1964.
- [20] BECK K.G., ECHTERHOFF H., WESKAMP: Über den Einfluss von Körnungs-aufbau und Schüttdichte der Kokskohle auf die Hochtemperaturverkokung im Horizontalkammerofen. Glückauf-Forschungshefte, Nr 26, Heft 6, 1965.
- [21] BECKMANN R., SIMONIS W., WESKAMP W.: Die Kohlenwertstoffe im Verlauf der Abgarung bei verschiedenen Heizungstemperaturen. Brennstoff-Chemie, Bd 43, Nr 8, 1962.
- [22] BECKMANN R.: Der Einfluss der Temperaturen im Koksofen auf die Bil-dung der Aromaten. Brennstoff-Chemie, Bd 44, Nr 10, 1963.
- [23] BECKMANN R., THÜRAUF W.: Primäröl aus der Steinkohlenverkokung. Brenn-stoff-Chemie, Bd 46, Nr 3, 1965.
- [24] BECKMANN R.: Umsetzung von Kohlenwasserstoffen im Gassammelraum von Horizontalkammeröfen. Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochemie, 19, Nr 7, 1966.
- [25] BERGBAU-FORSCHUNG GMBH: Untersuchungen zum Einsatz vorerhitzter Koh-le. Abschlussbericht zu dem Forschungsvorhaben, Vertrag Nr 6220-72/1/101, Essen, 1977.
- [26] BRANDT S.: Metody statystyczne i obliczeniowe analizy danych. PWN, Warszawa 1974.
- [27] Colloque sur la pyrolyse et les applications de la petrographie a la carbonisation des charbons. Recherches fondamentales sur la chimie et la physique des charbons et des cokes. Paris, 1966.
- [28] CZUCZMINOW W.M., BRUK A.S., ŁAZARENKO A.J.: Issledowanie dynamiki gazowydielenija uglej w usłowijach szójewogo processa koksowanija. Chimijs Twiordogo Topliva, Nr 4, 1970.
- [29] DEMIDOWICZ B.D., MARON I.A.: Metody numeryczne. PWN, Warszawa 1965.
- [30] DŁUGOSZ A., KOLENDA Z.: Przybliżona metoda wyznaczania rozkładu tem-peratury w koksowanym wsadzie węglowym. Koks-Smoła-Gaz, Nr 11, 1971.
- [31] ECHTERHOFF H.: Der Einfluss der Verkokungsgeschwindigkeit und der Koksendtemperatur auf die Eigenschaften des Kokes. Glückauf, Nr 96, Heft 15, 1960.
- [32] ECHTERHOFF H.: Über die Auswirkungen extremer Verkokungsgeschwindig-keiten auf die Eigenschaften des erzeugten Kokes. Brennstoff-Chemie, Nr 10, Bd 49, 1968.
- [33] ECHTERHOFF H., NASHAN G.: Untersuchungen zur Leistungssteigerung des Koksofens. Brennstoff-Chemie, Bd 49, Nr 12, 1968.
- [34] EIDELMAN E.A., PRIEDSKIJ W.W.: Determining the heat losses in the combustion products from coke ovens. Coke and Chemistry USSR, Nr 4, 1964.

- [35] EISENHUT W., DRESSLER W., BECK K.G.: Über die Entgasung von Kokskohlen mit unterschiedlichen rohstofflichen Eigenschaften im Horizontalkammerofen bei Schüttbetrieb. Brennstoff-Chemie, Bd 50, Nr 2, 1969.
- [36] ENGELMANN H.D.: Versuche zur Bestimmung reaktionskinetischer Größen bei der isothermen Steinkohlen-Pyrolyse. Dissertation der Technischen Universität Clausthal, 1969.
- [37] FIELDNER A.C., DAVIS J.D.: Gas-, coke-, and byproductmaking properties of american coals and their determination. Bureau of Mines. American Gas Association. Monograph 5, New York, 1934.
- [38] FIŁONIENKO I.U., SEREDKIN A.E., MISZCZENKO W., SABLIN W.G., GRANIENKO W.S., BIELINSKIJ S.B.: Optimalnyj temperaturnyj reżim obogriewa koksowych pieczej. Koks i Chimija. Nr 6, 1978.
- [39] FOLWARCZNY J.: Badania nad przydatnością opałową paliw stałych. Materiały na VIII Zjazd Termodynamików, Krościenko 1972.
- [40] FOLWARCZNY J.: Bilansowanie pierwiastków głównych procesu spalania oraz innych procesów chemicznych. ZN Pol. Śl., Energetyka z. 74, 1979.
- [41] FRITZ W., DIEMKE H.: Die Wärmeleitfähigkeit von natürlicher Steinkohle und von Koks. Feuerungstechnik, Nr 27, Heft 5, 1939.
- [42] FRITZ W.: Allgemeiner Überblick über das Verhalten der Wärme und Temperaturleitfähigkeit von Kohle. Forschung auf dem Gebiete des Ingenieurwesens, Bd 14, Heft 1, 1943.
- [43] GOBIET V.: Kenngrößen für die Beurteilung von Beheizungssystemen der Horizontalkammeröfen. Dissertation der Technischen Universität Berlin, D 83, 1972.
- [44] GOMEZ M., GAYLE J.B., TAYLOR A.R.: Heat contents and specific heat of coals and related products. Bureau of Mines. Report of investigation - RI 6607, 1965.
- [45] GOMEZ M., WALTERS J.G., GAYLE J.B.: Dependence of coking time on coal properties and carbonization parameters. Bureau of Mines. Report of investigation - RI 7093, 1968.
- [46] GRABOWSKA H.: O częściach lotnych węgla kamiennych. Koks-Smoła-Gaz, Nr 2, 1963.
- [47] GRIAZNOW N.S.: Osnovy teorii koksowania. Izdatielstwo "Metallurgija", Moskwa, 1976.
- [48] GRIGULL U., SANDER H.: Wärmeleitung. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1979.
- [49] GROMOWA O.B., SYSKOW K.I., ŁOŻKIN W.W.: Wlijanije sostawa szychty i skorosti nagriewanija na vychod koks. Koks i Chimija, Nr 7, 1979.
- [50] GROSSKINSKY O.: Handbuch des Kokereiwesens. Karl Knapp Verlag, Düsseldorf, 1966.
- [51] GUHR H.: Betriebserfahrungen bei der Leistungssteigerung von Koksöfen durch höhere Temperaturen. Glückauf, 106, Nr 8, 1970.
- [52] GUMZ W.: Kurzes Handbuch der Brennstoff und Feuerungstechnik. Springer-Verlag. Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1962.
- [53] GUSIEW N.Z., ŻGUN Ł.M., KOSZELEW A.A.: Issledowanie processa termiczeskogo razłożenija uglej pri razlicznych skorostiach nagriewania. Chimija Twiordogo Topliva, Nr 5, 1972.
- [54] HANBABA P.: Reaktionskinetische Untersuchungen zur Kohlenwasserstoffentbildung aus Steinkohlen bei niedrigen Aufheizgeschwindigkeiten. Dissertation der R-W Technischen Hochschule Aachen, 1967.
- [55] HARDT L., SIMONIS W.: Untersuchungen über die Schüttdichte einer Koks-ofencharge und deren Änderungen während der Verkokung. Glückauf - Forschungshefte, Nr 27, Heft 5, 1966.
- [56] HARTWELL R., LITTLEWOOD K.: The kinetics of thermal decomposition of coal in inert atmospheres above 650°C. Fuel, 41, 507, 1962.

- [57] VAN HECK K., JÜNTGEN H., PETERS W.: Nicht-isotherme Reaktionskinetik der Kohlenpyrolyse. Brennstoff-Chemie, Bd 48, Nr 6, 1967, Bd 49, Nr 12, 1968.
- [58] VAN HECK K., JÜNTGEN H.: Bestimmung der reaktionskinetischen Parameter aus nichtisothermen Messungen. Berichte der Bunsengesellschaft, Bd 72, Nr 9/10, 1968.
- [59] HEILIGENSTAEDT W.: Wärmetechnische Rechnungen für Industrieöfen. Verlag Stahleisen M.B.H., Düsseldorf, 1966.
- [60] HEILPERN S., KAZISZYN I., ZAREMBIŃSKA J., POSTRZEDNIK S.: Badanie zależności pomiędzy własnościami węgla, mieszanek węglowych i koksu. Koks - Smoła - Gaz, Nr 12, 1976.
- [61] HEILPERN S.: Stałe kinetyczne rozkładu w procesie odgazowania węgla. Koks - Smoła - Gaz, Nr 5, 1978.
- [62] HOFFHERR K., SIMONIS W.: Der Zusammenhang zwischen der zeitlichen Änderung der Temperaturfelder bei der Hochtemperaturverkokung von Steinkohle im Laboratorium, im Technikum, und im Betrieb. Glückauf - Forschungshefte, Nr 32, Heft 1, 1971.
- [63] JERKIN Ł.I., SUCHORUKOW W.I., WARSZAWSKIJ T.P.: Ispytanije ognieuporow powyszennoj tiepłoprowodnosti dla kładki piecznych kamier. Koks i Chimija, Nr 11, 1979.
- [64] JÜNTGEN H.: Reaktionskinetische Überlegungen zur Deutung von Pyrolyse-Reaktionen. Erdöl und Kohle, 17, Nr 3, 1964.
- [65] JÜNTGEN H., HECK K.H.: Fortschritte der Forschung auf dem Gebiet der Steinkohlepyrolyse. Brennstoff-Chemie, Bd 50, Nr 6, 1969.
- [66] JURANEK G., BUSSMANN B., SEIFERT G.: Über das Erweichungsverhalten von Kohlen verschiedener Inkohlung. Brennstoff-Chemie, Bd 44, Nr 4, 1963.
- [67] JESCHAR R.: Druckverlust in Mehrkornschüttungen aus Kugeln. Archiv für Eisenhüttenwesen, Nr 35, Heft 2, 1964.
- [68] JESCHAR R.: Wärmeübergang in Mehrkornschüttungen aus Kugeln. Archiv für Eisenhüttenwesen, Nr 35, Heft 6, 1964.
- [69] KACPRZYCKI B.: Planowanie eksperymentów - podstawy matematyczne. WNT, Warszawa 1974.
- [70] KAJNARSKIJ I.S., DIEGTIAREWA E.W.: Wysokokaczestwiennyje ognieupory dla koksowych pieczek. Koks i Chimija, Nr 2, 1978.
- [71] KALOCH M.: Kinetics of the temperature field in the walls of pitch coke oven batteries. Coke and chemistry USSR, nr 9, 1968.
- [72] KARACZEROW N.N.: Gazopronicajemost uogolnoj zagruzki w procesie koksowania. Koks i Chimija, Nr 8, 1979.
- [73] KASPERCZYK J.: Die Hochtemperaturverkokung von Steinkohle im Horizontalkammerofen bei Schüttbetrieb als Temperatur-Zeit Reaktion. Dissertation der Technischen Universität Berlin, 1970.
- [74] KASPERCZYK J., KUCHARZYK W.: Die Vorausberechnung der Menge und der Zusammensetzung des Rohgases bei der Hochtemperaturverkokung von Steinkohle. Glückauf-Forschungshefte, Nr 33, Heft 3, 1972.
- [75] KASPERCZYK J.: Gärungsdauer und Verkokungsenthalpie bei der Hochtemperaturverkokung von Steinkohle. Glückauf - Forschungshefte, Nr 35, Heft 5, 1974.
- [76] KAZISZYN I., ŁOJEK M., POSTRZEDNIK S.: Praktyczne wykorzystanie metod matematycznych do ustalania składu mieszanek węglowych. Koks-Smoła-Gaz, nr 12, 1977.
- [77] KAZISZYN I., HEILPERN S., ZAREMBIŃSKA J., POSTRZEDNIK S.: Próby zastosowania modelu Simonisa do prognozowania jakości koksu z węgla krajowych. Koks-Smoła-Gaz, Nr 7-8, 1977.

- [78] KOPELIOWICZ Ł.W., WARSZAWSKI J.T.P., BATALINA N.J.: Koksowanie w piecz-
nych kamierach różnicowej szyriny przedwaritielno podogritych i
obychnych szycht. Koks i Chimiya, Nr 11, 1974.
- [79] KOVALIK M.J., WOLFSON D.E., FISCHLER F.: Studies of the thickness of
the plastic layer of coals. Bureau of Mines. Report of Investiga-
tions RI 6568, 1964.
- [80] KRAUSE W., CZEKAŁA R.: Zagadnienie optymalnej temperatury i czasu
koksowanie przy produkcji koksu odlewniczego. Koks - Smoła - Gaz. Nr
5, 1970.
- [81] VAN KREVELEN D.W., SCHUYER J.: Węgiel. Chemia węgla i jego struktu-
ra. PWN, Warszawa 1959.
- [82] KRÖGER C., KUTHE F.: Ausbringen von Koks und Kohlenwertstoffen bei
der Verkokung. Brennstoff-Chemie, Bd 38, Nr 13/14, 1957.
- [83] KRÖGER C., POHL A.: Die calorischen Effekte bei der thermischen Zer-
setzung. Brennstoff-Chemie, Bd 38, Nr 11/12, 1957.
- [84] KRÖGER C., POHL A.: Die physikalischen und chemischen Eigenschaften
der Steinkohlengefügebestandteile. Brennstoff-Chemie, Bd 38, Nr Nr
(3, 4, 5/6, 7/8, 9/10), 1957.
- [85] KULCZYCKA J., SALWIŃSKI J., KORECKA-STINSON M.: Wyznaczenie współ-
czynnika przewodzenia ciepła węgla kamiennych różnych typów oraz mie-
szanek węglowych. Koks - Smoła - Gaz, Nr 4, 1974.
- [86] KUPRIJENKO I.G., MAMROSOV A.D., CHANIN I.M.: O razpredelenii tiepla
po dlinie koksovykh piechey. Koks i Chimiya, Nr 10, 1979.
- [87] KURGUZKIN V.P., NIKITIN U.K.: Influence of the properties of the air
on the heating conditions in the coke ovens. Coke and Chemistry USSR,
Nr 4, 1964.
- [88] LANDERS B.W., GOODMAN J.B., DONAVEN D.J.: Low-temperature carboniza-
tion assays of coals and relation of yields to analyses. Bureau of
Mines. Report of investigations RI 5904, Washington, 1961.
- [89] LEIBOWICZ R.E., LEITES W.A.: Metodika opriedieleniya raschoda tie-
pla na koksowanije. Koks i Chimiya, Nr 4, 1960.
- [90] LEIBOWICZ R.E., LEITES W.A.: Heat consumption for coking under dif-
ferent temperature conditions. Coke and Chemistry USSR, Nr 7, 1961.
- [91] LIKHOGUB E.P.: Investigation of the temperature changes in coke-oven
flues as a function of the period between reversals. Coke and che-
mistry USSR, Nr 1, 1961.
- [92] LOISON R., FOCH P., BOYER A.: Le coke, principes de la fabrication,
recherche de la qualite. Tłumaczenie na język rosyjski: Metalurgija,
Moskwa 1975.
- [93] LUTHER H., BUSSMANN B., TRAUSTEL S.: Die thermische Zersetzung von
Steinkohlen in Abhängigkeit von Korngrösse. I. Mikroskopische und
thermogravimetrische Untersuchungen. Brennstoff-Chemie, Bd 43, Nr
12, 1962. II. Ein Beitrag zur Theorie der Erwärmung und Entgasung.
Brennstoff-Chemie, Bd 44, Nr 3, 1963.
- [94] LUTHER H., MANG T.: Gravimetrische Verfolgung der Vakuumpyrolyse von
Steinkohlen und Analyse der Teere mit Hilfe physikalisch- chemischer
Messmethoden. Technische Hochschule Clausthal, Institut für Chemi-
sche Technologie und Brennstofftechnik, 1965.
- [95] LUTHER H., SREENIVASAN T.N.: Messung und Auswertung reaktionskineti-
scher Werte der Steinkohlen pyrolyse. Technische Hochschule Claus-
thal, Institut für Chemische Technologie und Brennstofftechnik, 1966.
- [96] LUTHER H., ZAJONTZ J.: Kinetische Untersuchungen zur thermischen Zer-
setzung von Steinkohlen mit Hilfe der Thermovolumetrie. Institut für
Chemische Technologie und Brennstofftechnik, Technische Hochschule
Clausthal, 1967.

- [97] MACKOWSKY M.T., ECHTERHOFF H.: Untersuchungen über die Vorgänge im Koksöfen. Glückauf, Nr 96, Heft 10, 1960.
- [98] MACKOWSKY M.T., SIMONIS W.: Kennzeichnung von Koksöhlen für die thematische Beschreibung der Hochtemperaturverkokung im Horizontal-kammeröfen bei Schüttbetrieb durch Ergebnisse mikroskopischer Analysen. Glückauf-Forschungshefte, Nr 30, Heft 1, 1969.
- [99] DE MAGNEE G.: Der Wärmeverbrauch bei der Verkokung in Abhängigkeit vom Kohlungsgrad und von der mikropetrographischen Zusammensetzung der Kohle. Societät Etude et de Construction Evence Coppee - Revue Universeile des Mines, 1962.
- [100] MECKEL J.F., JOSEPH H.G.: Precarbon, Verfahren zur Vorerhitzung von Koksöhlen, grostechnische Erfahrungen, Wirtschaftlichkeit und Entwicklungstendenzen. BWK, Nr 7, 1978.
- [101] MECKEL J.F., JOSEPH H.G., WAGENER D.: Po czenie podgrzewania wsadu metod   "Precarbon" z suchym gaszeniem koksu. Koks - Smo a - Gaz, nr 9, 1978.
- [102] MEYER C., ECHTERHOFF H., HABERMEHL D., BECK K.: Untersuchungen zum Einsatz vorerhitzter Kohlen. Glückauf-Forschungshefte, Nr 38, Heft 5, 1977.
- [103] MEYER C., HABERMEHL D., ORYWAL F., BECK K.G.: Der Einfluss der Vorerhitzung auf die verkokungstechnischen Eigenschaften der Kohle. Glückauf-Forschungshefte, Nr 38, Heft 6, 1977.
- [104] MICHNO W.P., SKLIAR M.G.: R wnomiernost progriewa koksowego piroga w piecznych kamierach wysotoj 7 m. Koks i Chimi a, Nr 3, 1979.
- [105] MINASOW A.N., SUS OW A.N.: Suchoje tuszenije koke . Koks i Chimi a, Nr 6, 1979.
- [106] NADZIAKIEWICZ J.: Przebieg rozk adu w gla w sta ych temperaturach. Koks - Smo a - Gaz, Nr 3, 1956.
- [107] NASHAN G., STEWEN W.: Begründung und Zielsetzung für ein umfassendes Verkokungsmodell. Glückauf 114, Nr 23, 1978.
- [108] NAZAROW W.W., SYSKOW K.I.: Izmienienije swojstw Koke  pri wtoricznom nagriewanii. Koks i Chimi a, Nr 3, 1978.
- [109] NIKOLAJEW P.N., KO  LOWA N.I., KALINKINA W.A., STIEPANCIKOW A.A.: Variation of the specific heat of coals and coal blend with heating temperature. Coke and Chemistry USSR, Nr 3, 1961.
- [110] OCHE USZKO S.: Termodynamika stosowana. PWN, Warszawa 1974.
- [111] ORTUGLIO C., WALTERS J.G., WOLFSON D.E.: Altering composition and yield of volatile products by increasing the free space above the charge. Bureau of Mines. Report of investigation, RI 7400, Washington, 1970.
- [112] ORYWAL F., ECHTERHOFF H., BECK K.G.: Erprobung von Magnesit f  r den Koks fenbau. Glückauf - Forschungshefte, Nr 37, Heft 5, 1976.
- [113] ORYWAL F., POLLERT G., ROHDE W., BECK K.G.: Verkokungsversuche in einem Technik sofen aus Starkit. Glückauf - Forschungshefte, Nr 40, Heft 3, 1979.
- [114] PATER W.J., ZIELI SKI H.,  OJEK M., KACZMARZYK G.: Koksowanie w  g nie podgrzanych w gli w Wielkiej Brytanii. Koks - Smo a - Gaz, Nr 1, 1976.
- [115] PETELA R.: Paliwa i ich spalanie. Skrypty Uczelniane Pol. Śl., Gliwice 1978.
- [116] PICHLER H., HERLAU A.: Die Zusammensetzung von Kokereigas in Abh  ngigkeit von der Garungszeit. Gas, Nr 104, Heft 39, 1963.
- [117] PIEPER P.: Die W rmeleitf higkeit des Besatzes bei Koks- und Gasw rke fen. Bergbau - Archiv, Nr 13, Heft 1/2, 1952.
- [118] POSTRZEDNIK S.: Przekazywanie ciepła w wymiennikach ciepła typu "bateria koksownicza", ZN Pol. Śl., Energetyka z. 67, 1978.

- [119] POSTRZEDNIK S.: Badanie i analiza parametrów odgazowania węgla. Koks - Smoła - Gaz (w druku od 1978 r.).
- [120] POSTRZEDNIK S.: Pole temperatury w wymiennikach ciepła typu "bateria koksownicza" Archiwum Budowy Maszyn, T. XXVII, z. 1, 1980.
- [121] POSTRZEDNIK S.: Przepływ substancji przez odgazowujący wsad węglowy. Archiwum Termodynamiki i Spalenia (w druku od 1977 r.).
- [122] POSTRZEDNIK S.: Badanie i analiza normalnej entalpii chemicznej odgazowywanej substancji węglowej. ZN Pol. Śl. Energetyka z. 76, 1980.
- [123] Praca naukowo-badawcza: "Badania nad przydatnością opałową oraz ustaleniem techniczno-ekonomicznych warunków produkcji koksu niemetalurgicznego" - realizowana pod kierownictwem J. Folwarcznego, w okresie od 1969 do 1973 r., Instytut Techniki Ciepłej Politechniki Śląskiej, Gliwice.
- [124] Praca naukowo-badawcza: "Matematyczna analiza parametrów determinujących jakość wytwarzanego koksu metalurgicznego" - realizowana pod kierownictwem J. Folwarcznego, w latach od 1974 do 1976, Instytut Techniki Ciepłej Politechniki Śląskiej, Gliwice.
- [125] Praca naukowo-badawcza: "Badanie procesów cieplnych w układach z przemianami chemicznymi" - realizowana pod kierownictwem J. Folwarcznego, od 1977 r., w ramach problemu MR-I-10, Instytut Techniki Ciepłej Politechniki Śląskiej, Gliwice.
- [126] PYZKOW U.W.: Determining the plastic layer thickness of coals in an enlarged laboratory oven. Coke and Chemistry USSR, Nr 7, 1963.
- [127] RAU E., SEGLIN L.: Heating of coal with light pulses. FUEL, Nr 43, 1964.
- [128] RASKIN W.Z., SZKOLLER M.B., ALIESZYN W.I., JEFIMOW S.P.: Wlijanije temperaturnogo reżima koksowanija na kaczestwo koksa. Koks i Chimiya, Nr 11, 1964.
- [129] ROGA B., WNEKOWA L.: Analiza paliw stałych. PWT, Katowice 1952.
- [130] ROGA B.: Węgiel kamienny. Przeróbka i użytkowanie. PWT, Stalinogród 1954.
- [131] ROHDE W., SIMONIS W., PETERS W.: Berechnung und Messung des instationären Temperaturfeldes bei der Steinkohlenpyrolyse im Koksofen. Brennstoff-Chemie, Bd 50, Nr 1, 1969.
- [132] ROHDE W.: Überprüfung und Integration der Gleichungen zum instationären Wärmetransport im Koksofen. Glückauf-Forschungshefte, Nr 31.
- [133] ROHDE W., KASPERCZYK J.: Der Einfluss der Kammerbreite auf den Kehlendurchsatz bei Horizontalkammeröfen. Glückauf 107, Nr 26, 1971.
- [134] ROHDE W., BECK K.G.: Steigerung des Koksofendurchsatzes durch Verwendung dünnerer Läuferteile. Glückauf, 112, Nr 17, 1976.
- [135] ROHDE W., BECK K.G.: Precarbon, ein neues Verfahren für den Einsatz vorerhitzter Kokskohle. Glückauf, 109, Nr 6, 1973.
- [136] ROHDE W., SIMON G., BECK K.G.: Wärmebedarf und Wärmezufuhr bei der Hochofenkokserzeugung. Bergbau-Forschung-GMBH, Essen-Kray, 1978.
- [137] ROHDE W., WESKAMP W.: Die Bedeutung des Beheizungswechsels für den Wärmehaushalt von Horizontalkammeröfen. Glückauf, 107, Nr 6, 1971.
- [138] RÖBKE G.: Die Verkokungswärme von Kokskohlen. Brennstoff-Chemie, Bd 49, Nr 10, 1968.
- [139] RÖBKE G., SIMONIS W., SZANTHO E.: Kritische Betrachtung zur Ermittlung der Verkokungsenthalpie von Steinkohle. Glückauf-Forschungshefte, Nr 33, Heft 1, 1970.
- [140] SALCEWICZ J., KIJEWSKA A.: Proces wydzielania się części lotnych i zmiany składu pierwiastkowego węgla w procesie odgazowania. Koks - Smoła - Gaz, Nr 6, 1967.

- [141] SCHEDL M.U.: Die Wärme- und Temperaturverteilung in einem Koksofen-Heizung. Dissertation der Technischen Universität Berlin, D 83, 1972.
- [142] SCHILLING H.D.: Kohlenveredlung. BWK, 30, Nr 4, 1978.
- [143] SCHMITT H.: Die Vorerhitzung von Kokskohle. Glückauf-Forschungshefte, Nr 35, Heft 1, 1974.
- [144] SCHOLZ A.: Kennzeichnung der Steinkohlenarten durch den Gehalt an Flüchtigen Bestandteilen der wasser- und mineralstofffreien Kohle. Glückauf - Forschungshefte, Nr 40, Heft 4, 1979.
- [145] SEMISAŁOW Ł.P., SKLIAR M.G., SWIETŁORUSOWA Ł.O.: Wlijanije skorosti koksowanija na kaczestwo koksa w szyrokokamiernych pieczach. Koks i Chimija, Nr 11, 1979.
- [146] SHATENSHTAIN W.G., BYCHEW M.I.: Temperature fluctuations in coke-oven flues. Coke and Chemistry USSR, Nr 4, 1964.
- [147] SIMONIS W.: Mathematische Beschreibung der Hochtemperaturverkokung von Kokskohle im Horizontalkammerofen bei Schüttbetrieb. Glückauf-Forschungshefte, Nr 29, Heft 3, 1968.
- [148] SIMONIS W., GNUSCHKE G.: Zur Vorausberechnung des Koksabriebs M10 bei der Hochtemperaturverkokung von Steinkohle im Horizontalkammerofen bei Schüttbetrieb. Glückauf-Forschungshefte, Nr 29, Heft 3, 1968.
- [149] SIMONIS W.: Ein operator für das Verhalten der Kohle bei der Pyrolyse. Glückauf-Forschungshefte, Nr 29, Heft 6, 1968.
- [150] SIMONIS W., WESKAMP W., DRESSLER W.: Thermodynamische Betrachtungen über den Einfluss der Heizzugtemperatur auf die Hochtemperaturverkokung im Horizontalkammerofen bei Schüttbetrieb. Brennstoff-Chemie, Bd 43, Nr 10, 1962.
- [151] SIMONIS W., GNUSCHKE G., BECK K.G.: Über die Herstellung von optimalen Kokskohlenmischungen zur Erzielung maximaler Kokefestigkeitswerte M40. Glückauf-Forschungshefte, Nr 27, Heft 4, 1966.
- [152] SKLIAR M.G.: Kitogom diskussiji ob optimalnoj szyrinie piecznoj kamierii koksowych batarej. Koks i Chimija, Nr 4, 1979.
- [153] STALHERM D., MEYER C., HABERMEHL D.: Erprobung eines Koksofen-Regeneratorbesatzes mit hoher spezifischer Wärmeaustauschfläche. Glückauf-Forschungshefte, Nr 37, Heft 6, 1976.
- [154] STANISZEWSKI B.: Wymiana ciepła (podstawy teoretyczne). PWN, Warszawa 1963.
- [155] STUCHLIK V.: Die Bedeutung der Kokereiforschung für eine optimale Steuerung des Verkokungsprozesses. Glückauf, 107, Nr 22, 1971.
- [156] SUCHORUKOW W.I., GRIAZNOW N.S., MASŁOW W.S., WARSZAWSKIJ T.P., SZE-WIELEWA R.N., PIRWNIK M.: Wlijanije szyriny piecznoj kamierii na kaczestwo koksa i poizwoditielnost koksowych pieczej. Koks i Chimija, Nr 3, 1978.
- [157] SZARGUT J.: Energetyka cieplna w hutnictwie. Wyd. Śląsk, Katowice 1971.
- [158] SZARGUT J., PETELA R.: Egzergia. WNT, Warszawa 1965.
- [159] SZARGUT J.: Metody numeryczne w obliczeniach cieplnych pieców przemysłowych. Wyd. Śląsk, Katowice 1977.
- [160] SZEŁKOWNIKOW W.A., BUTORIN W.U., WIEJNSKIJ W.W., MATWIEJEWA G.: Izmierienije tiempieraturnogo pola w piecznych kamierach. Koks i Chimija, Nr 11, 1978.
- [161] SZPILEWICZ A.: Kinetyka procesu koksowania ubitego ładunku w komorze przemysłowej. Wyd. NOT, Katowice 1965.
- [162] SZTEJNBERG E.A.: Kaczestwo koksa dla sowniennych domiennych pieczej. Koks i Chimija, Nr 3, 1980.

- [163] SZUBA J., MAŁECKI B.: Oznaczenie ciepła koksowania niektórych mieszanek wsadowych jako podstawa do określenia sprawności cieplnej baterii koksowniczej. Koks - Smoła - Gaz, Nr 3, 1970.
- [164] SZUBA J., MAŁECKI B.: Ciepło koksowania niektórych węgli stosowanych w koksownictwie. Koks - Smoła - Gaz, Nr 4, 1970.
- [165] SZUBA J., MICHALIK L., WĘGIEL J., WASILEWSKI P.: Wpływ szybkości ogrzewania i końcowej temperatury odgazowania na wyniki procesu koksowania węgla. Koks - Smoła - Gaz, Nr 10, 1971.
- [166] SZUBA J., WĘGIEL J., MICHALIK L.: Wpływ podwyższenia temperatury na realizację procesu koksowania mieszanek węglowych. Koks - Smoła - Gaz, Nr 6, 1975.
- [167] SZUBA J., WĘGIEL J., MICHALIK L.: Wpływ podwyższenia temperatury na wyniki procesu koksowania węgla z wybranych kopalń. Koks - Smoła - Gaz, Nr 7/8 1975.
- [168] SZUBA J., WĘGIEL J., MICHALIK L.: Wpływ podwyższenia temperatury na wyniki procesu koksowania. Koks - Smoła - Gaz, Nr 9, 1975.
- [169] SZURMAN E., ORYWAL F., BECK K.G.: Kennzeichnung der Festigkeit von Hochofenkoks. Stahl und Eisen, Nr 94, Heft 23, 1974.
- [170] SZURMAN E., SIMONIS W.: Der maximale Gasdruck bei der Hochtemperaturverkokung von Steinkohle. Glückauf-Forschungshefte, Nr 34, Heft 2, 1973.
- [171] SZURMAN E.: Ein Näherungsverfahren zur Vorausberechnung des Schwindens von Koksofenchargen. Glückauf-Forschungshefte, Nr 37, Heft 2, 1976.
- [172] ŚWIĘTOSŁAWSKI W.: Fizykochemia węgla kamiennych i procesu koksowania. PWT, Warszawa 1953.
- [173] Thermodynamics Research Center Data Project: Selected values of properties of hydrocarbons and related compounds. TRC Data distribution office, Texas A and M Research Foundation, 1969.
- [174] TÖPFER H.J.: Über einige Ursachen des ungleichmässigen Garungsfortschrittes bei der Hochtemperaturverkokung von Steinkohle im Horizontalkammerofen. Dissertation der T.U. zu Braunschweig, 1973.
- [175] TRAENCKNER K.Ch.: Volumetrische Untersuchungen zum Entgasungsverhalten von Steinkohlen verschiedenen Inkohlungsgrades. Dissertation der Bergakademie Clausthal, 1960. Bergbauarchiv Nr 21, Heft 48, 1960.
- [176] DE VRIES H.A., BOKHOVEN C.: Über die makroskopischen Veränderungen bei der thermischen Behandlung von Steinkohlen. Brennstoff-Chemie, Bd 49, Nr 7, 1968.
- [177] WACKERBARTH F.: Der Einfluss der Läufer - und Bindersteinstärke auf die Wandstabilität des Koksofens. Glückauf-Forschungshefte, Nr 35, Heft 4, 1974.
- [178] WASILEW J.C., MICHNO W., SKLIAR M., BAŁANÓW W.G.: O racjonalnej szynie kamiery koksowania. Koks i Chimiya, Nr 1, 1978.
- [179] WASILEW L.L., TANAJEWA S.A.: Tsepłofiziczeskije svojstva poristych materialow. Izd. "Nauka i Technika", Mińsk 1971.
- [180] WASILEWSKI P., PATZEK H.: Zmiana własności fizykochemicznych mieszanek węglowej w zależności od zawartości wody. Koks - Smoła - Gaz, Nr 9, 1977.
- [181] WASILEWSKI P., MORAWSKI J., CIEŚLAR, MIERZWIŃSKI S.: Wpływ czasu i cyklu rewersji opalenia na efektywność pracy baterii koksowniczych. Koks - Smoła - Gaz, Nr 10, 1977.
- [182] WASILEWSKI P., MIANOWSKI A., KOBEL-NAJZAREK E.: Bewertung von Kokskohlenmischungen mit technologischen Modellkennzahlen. Glückauf-Forschungshefte, Nr 40, Heft 2, 1979.

- [183] WESKAMP W.: Untersuchungen über die Verkokung von Mischungen unterschiedlicher Kohlenarten. Deutscher Kokereiausschuss, Bericht Nr 150, Essen 1968.
- [184] WESKAMP W.: Der Einfluss der rohestofflichen Eigenschaften der Kokskohle auf die Hochtemperaturverkokung im Horizontalkammerofen bei Schüttbetrieb. Glückauf, Nr 103, Heft 5, 1976.
- [185] WESKAMP W., KUCHARZYK W.: Möglichkeiten der Wärmetechnischen Überwachung von Koksöfen bei hohen Betriebstemperaturen. Deutscher Kokereiausschuss, Bericht Nr 157, Essen 1970.
- [186] WESKAMP W., DRESSLER W., SCHIERHOLZ E.: Der Einfluss der Heizungstemperatur auf die Hochtemperaturverkokung im Horizontalkammerofen bei Schüttbetrieb. Glückauf, Nr 98, Heft 10, 1962.
- [187] WESKAMP W., DRESSLER W., FRENZEL H.: Wärmeleistungsregelung bei der Beheizung von Koksöfen. Glückauf, Nr 101, Heft 22, 1965.
- [188] WICKE M., PETERS: Spezifische Wärme, Wärme und Temperaturleitfähigkeit fester Brennstoffe. Brennstoff-Chemie, Bd 49, Nr 4, 1968.
- [189] WOLFSON D.E.: Use of preheated coal in carbonization. Bureau of Mines. Report of Investigations, RI 7630, Washington 1972.
- [190] WORBERG R., SZURMAN E., EISENHUT: Vorausberechnung der Betriebszeit bei der Kokserzeugung durch Temperaturtransformationen. Glückauf-Forschungshefte, Nr 39, Heft 2, 1978.
- [191] ZHITOV B.N., MAKAROV G.N.: The carbonization of preheated coals and blends. Coke and Chemistry USSR, Nr 2, 1964.
- [192] ZIELIŃSKI H.: Współczesne metody koksowania. Wyd. Śląsk, Katowice 1967.
- [193] ZIĘBIK A.: Wpływ dodatku paliw zastępczych i podgrzania dmuchu na gospodarkę ciepłą wydziału wielkich pieców. ZN Pol. Śl., Energetyka, z. 55, Gliwice 1975.
- [194] ZINNATULIN M.G., TELEGIN A.S., WARSZAWSKIJ T.P., SUCHORUKOW W.: Tiepłofiziczeskije swojstwa ugotnych szycht w procesie požupromyszen-nogo koksowanija. Koks i Chimija, Nr 7, 1978.
- [195] ZUBILIN I.G.: Wlijanije płotnosti ugotnoj zasypki na jejo tiepłofiziczeskije swojstwa. Koks i Chimija Nr 8, 1961.
- [196] ZYUSKO M.P., SHATENSTEIN W.G.: Temperatura conditions in coke ovens. Coke and Chemistry USSR, Nr 7, 1963.

ANALIZA TERMODYNAMICZNA PROCESU ODGAZOWANIA PALIW STAŁYCH

S t r e s z c z e n i e

Analiza dotyczy zjawisk fizykochemicznych występujących w procesie odgazowania paliw stałych. Wyniki tej analizy zostały ujęte w formie matematycznego modelu procesu odgazowania paliw stałych.

Z uwagi na charakter i rozmiary wyodrębnia się w pracy:

- proces mikroskalowy, zachodzący w obrębie bardzo małej (elementarnej) porcji paliwa, przy zapewnieniu możliwości programowania przebiegu niektórych parametrów procesu oraz
- proces makroskalowy, realizowany w dużej objętości wsadu, np. w komorze baterii koksowniczej.

W odniesieniu do procesu mikroskalowego głównym zagadnieniem było opracowanie matematycznego opisu, tzw. elementarnej przemiany odgazowania (rozdział 2), obejmującego określenie:

- charakterystycznych parametrów przemiany,
- obszaru jej realizacji,
- zależności kinetycznych przemiany,
- zapotrzebowania energii cieplnej,
- własności termodynamicznych substratów i produktów przemiany.

Model matematyczny procesu mikroskalowego został opracowany między innymi pod kątem możliwości jego bezpośredniego wykorzystania w rozwiązaniu zagadnienia makroskalowego (rozdział 3), co zapewniło uzyskanie spójności całego rozwiązania.

Matematyczny model procesu makroskalowego obejmuje rozwiązanie czasowo-przestrzennego zagadnienia, dotyczącego:

- transportu energii w obrębie układu,
- postępu pirolizy węgla,
- generacji substancji lotnych we wsadzie,
- przepływu substancji gazowych przez wsad,
- zjawisk towarzyszących procesowi głównemu (przebiegu osuszania wsadu, wtórnej kondensacji i grafityzacji produktów lotnych),
- ilości i jakości produktów odgazowania.

W pracy przedstawiono uzyskane, przykładowe rozwiązanie zagadnienia dla stanu pseudoustalonego, a także szerokie możliwości wykorzystania modelu w analizie procesu koksowania węgla. Określono kierunki oddziaływań,

funkcje wpływowe i algorytm oddziaływań sumarycznych głównych parametrów procesu. Przedmiotem analizy były także zagadnienia dotyczące:

- czasu trwania cyklu,
- wydajności procesu koksowania,
- parametrów konstrukcyjnych układu,
- czynników decydujących o jakości uzyskanego koksu, przy zastosowaniu różnych sposobów intensyfikacji procesu.

Rozwiązania uzyskano na drodze obliczeń numerycznych.

W modelu wykorzystano liczne wyniki badań eksperymentalnych - zarówno własnych, jak i dostępnych w literaturze przedmiotu.

Dla stwierdzenia wiarygodności i praktycznej przydatności utworzonego modelu dokonano analizy porównawczej uzyskanych wyników ze znanymi informacjami o procesie.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССА УДАЛЕНИЯ ГАЗОВ ИЗ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА

Р е з ю м е

Анализ касается физикохимических явлений, выступающих в процессе удаления газов из твердого топлива. Результаты этого анализа представлены в виде математической модели процесса удаления газов из твердого топлива.

Учитывая характер и масштабы, в работе выделяются:

- микромасштабный процесс, возникающий в области очень малой (элементарной) порции топлива при обеспечении возможности программирования хода некоторых параметров процесса, а также
- макромасштабный, осуществляемый в большой объеме шихты, например, в камере коксовой батареи.

По отношению к микромасштабному процессу главным вопросом была разработка математического описания так называемого элементарного превращения в процессе удаления газов (глава 2), заключающей в себе определение:

- характерных параметров превращения,
- области его реализации,
- кинетических зависимостей превращения,
- затребования в термоэнергии,
- термодинамических свойств субстратов и продуктов превращения.

Математическая модель микромасштабного процесса разработана, в частности с точки зрения возможности ее непосредственного использования в решении макромасштабного вопроса (глава 3), что обеспечило получение сплоченности всего решения.

Математическая модель макромасштабного процесса охватывает решение временно-пространственного вопроса, касающегося:

- транспорта энергии в области системы,
- хода пиролиза угля,
- генерации летучих тел в шихте,
- течения газообразных веществ через шихту,
- явлений, сопутствующих главному процессу (хода осушения шихты, вторичной конденсации и графитизации летучих продуктов),
- количества и качества продуктов удаления газов.

В работе представлены полученные примерные решения вопроса для псевдоопределенного состояния, а также широкие возможности использования модели в анализе коксования угля. Определены направления воздействий, функции воздействий и алгоритм суммарных воздействий главных параметров процесса.

Предметом анализа были тоже вопросы, касающиеся:

- времени хода цикла,
- производительности процесса коксования,
- конструкционных параметров системы,
- факторов, решающих о качестве полученного кокса при использовании различных способов интенсификации процесса.

Решения получены путем численных расчетов.

В модели использованы многие результаты экспериментальных исследований как собственных, так и доступных по литературе предмета.

Для констатирования достоверности и практической пригодности созданной модели проведен сравнительный анализ полученных результатов с известными информацией о процессе.

THERMODYNAMIC ANALYSIS OF SOLID FUEL DEGASSING

S u m m a r y

The analysis concerns with the physico-chemical phenomena that occur in the process of degassing solid fuels. The results of the analysis have been formed into a mathematical model.

In view of the character and scope the following aspects have been distinguished:

- microscale process that occurs within a minute (elementary) fuel portion, with the possibility of programming the course of some of the process parameters and
- macroscale process that is realised in a big volume of the charge, e.g. in the chamber of the coke-oven-battery.

With the respect to the microscale process the main problem was the development of the mathematical description of the so-called elementary conversion of degassing (Chapter 2), which includes the determination of:

- characteristic parameters of the conversion,
- area of realization,
- kinetic dependencies of the conversion,
- demand for heat energy,
- thermodynamic properties of the substrates and conversion products.

The mathematical model of the microscale process has been developed with respect to the possibility of direct application on solving the macroscale problem (Chapter 3) thus ensuring the cohesion of the overall solution.

The mathematical model of the macroprocess includes the time-space solution of the problem referring to:

- energy transport within the system,
- progress of the coal pyrolysis,
- generation of the volatile substances in the charge,
- flow of the gaseous substances through the charge,
- phenomena concerning the main process (the course of the charge drying secondary condensation and gratification of the volatile products),
- quantity and quality of the products degassed.

The paper contains the obtained solution of the problem for the pseudoestablished state and also the wide possibilities (= steady) of model application in the analysis of the coal carbonization.

The directions of influence, the influence functions and the summative influence algorithm of the main process parameters.

The topic of the analysis also included:

- cycle time,
- coal carbonization efficiency,
- structural parameters of the system,
- factors deciding in the quality of the coke obtained with the application of various methods for intensifying the process.

The solutions were obtained numerically.

The model uses numerous results of experimental tests, both our own and those available in literature. To verify the usability of the model, the comparative analysis of the results obtained and the information available has been also made.

TERMODYNAMISCHE ANALYSE DES ENTGASUNGSPROZESSES VON FESTEN BRENNSTOFFEN

Z u s a m m e n f a s s u n g

Obige Analyse betrifft die physikalisch-chemischen Erscheinungen des Entgasungsprozesses von festen Brennstoffen. Die Ergebnisse dieser Analyse sind in der Form eines mathematischen Modells des Entgasungsprozesses von festen Brennstoffen bearbeitet worden.

Mit Rücksicht auf die charakteristischen Eigenschaften und Ausmessungen, unterscheidet man in der Arbeit:

- den Mikromassprozess, der innerhalb sehr kleiner (elementarer) Brennstoffmenge vorgeht, mit zugesicherter Möglichkeit der Programmierung von einigen Prozessparametern, z.B. Temperaturverlauf,
- den Makromassprozess, der in grossem Besatzvolumen realisiert wird, z.B. in der Kammer der Koksbatte.

Im Bezug auf den Mikromassprozess, war das wichtigste Problem die Bearbeitung der mathematischen Beschreibung der elementaren Entgasungsverwandlungen (Kapitel 2), die die Bestimmung:

- der charakteristischen Parameter der Brennstoffumwandlungen,
- des Bereiches ihrer Realisierung,
- der kinetischen Abhängigkeiten,
- des Bedarfes an Wärmeenergie,
- der thermodynamischen Eigenschaften der Substrate und Produkte enthält.

Das mathematische Modell des Mikromassprozesses ist, unter anderen, hinsichtlich der direkten Benutzungsmöglichkeiten bei der Lösung des Makromassproblems (Kapitel 3) bearbeitet worden, was den Zusammenhang der ganzen Lösungen gesichert hat.

Die mathematische Modell des Makromassprozesses enthält die Lösung des zeit-räumlichen Problems, für:

- Energietransport innerhalb des Systems,
- Fortschritte der Kohlepyrolyse,
- Bildung der flüchtigen Substanze im Besatz,
- Strömung der gasförmigen Produkte durch Besatz,
- Nebeneffekte des Hauptprozesses (Trocknungsverlauf der Charge, sekundäre Kondensation und Graphitierung der Kohlenwasserstoffe).

In der Arbeit sind - die, für pseudostationären Zustand ermittelte beispielhafte Lösung des Problems und auch die weitläufigen Möglichkeiten der Ausnutzung des mathematischen Modells in der Analyse des Kohleverkockungsprozesses vorgeestellt worden.

Man hat auch die Richtungen der Einwirkung, Einflussfunktionen und den Algorithmus der Gesamteinwirkungen der Prozessparameter bestimmt.

Als Analysegegenstand sind auch Probleme, betreffend der:

- Garungszeit,
- Leistungsfähigkeit des Verkockungsprozesses,
- Konstruktionsparameter des Systems,
- über Koksqualität entscheidenden Faktoren, bei der Intensivierung des Verkockungsprozesses, mit der Verwendung verschiedener Wirkungsweisen gewesen.

Die Lösungen sind mit Hilfe der numerischen Berechnungsmethoden ermittelt worden.

Im Modell wurden zahlreiche Messergebnisse (sowohl eigene als auch die in der Fachliteratur zugänglichen) benutzt.

Zur Bestätigung der Glaubhaftigkeit und der praktischen Brauchbarkeit des gebildeten Modells, ist eine Vergleichsanalyse der erlangten Ergebnisse mit den bekannten Informationen über den Verkockungsprozess durchgeführt worden.



P 3349/81/77

**WYDAWNICTWA NAUKOWE I DYDAKTYCZNE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ
MOŻNA NABYC W NASTĘPUJĄCYCH PLACÓWKACH:**

- 44-100 Gliwice — Księgarnia nr 096, ul. Konstytucji 14 b
- 44-100 Gliwice — Spółdzielnia Studencka, ul. Wrocławska 4 a
- 40-950 Katowice — Księgarnia nr 015, ul. Żwirki i Wigury 33
- 40-096 Katowice — Księgarnia nr 005, ul. 3 Maja 12
- 41-900 Bytom — Księgarnia nr 048, Pl. Kościuszki 10
- 41-500 Chorzów — Księgarnia nr 063, ul. Wolności 22
- 41-300 Dąbrowa Górnicza — Księgarnia nr 081, ul. ZBoWiD-u 2
- 47-400 Racibórz — Księgarnia nr 148, ul. Odrzańska 1
- 44-200 Rybnik — Księgarnia nr 162, Rynek 1
- 41-200 Sosnowiec — Księgarnia nr 181, ul. Zwycięstwa 7
- 41-800 Zabrze — Księgarnia nr 230, ul. Wolności 288
- 00-901 Warszawa — Ośrodek Rozpowszechniania Wydawnictw Naukowych PAN —
Pałac Kultury i Nauki

Wszystkie wydawnictwa naukowe i dydaktyczne zamawiać można poprzez Składnicę Księgarską w Warszawie, ul. Mazowiecka 9.