

ANDRZEJ STRUGAŁA*

Wpływ zjawiska ekspansji złoża ziaren węgla w okresie jego termicznego uplastycznienia na porowatość powstającego karbonizatu

Słowa kluczowe

Węgiel, karbonizacja, porowatość

Streszczenie

W artykule wyjaśniono wpływ zjawiska wzrostu objętości złoża ziaren węgla w okresie jego termicznego uplastycznienia na proces formowania się porowatej struktury koksu. W oparciu o bilans objętości złoża oraz poszczególnych jego elementów opracowano matematyczny opis pozwalający prognozować porowatość całkowitą powstającego karbonizatu. Opis ten wykorzystano następnie dla oceny dokładności określenia całkowitej porowatości karbonizatów za pomocą stosowanych w pracy badań mikroskopowych, porozymetrycznych i densymetrycznych. W celu szczegółowego określenia wpływu zjawiska ekspansji złoża na formowanie się porowatej struktury karbonizatów węglowych, występujące w nich pory podzielono na trzy grupy wymiarowe, tj. pory o promieniu poniżej 7,5 nm, pory o promieniu 7,5—2500 nm oraz pory o promieniu powyżej 2500 nm. Podział przeprowadzono opierając się na zróżnicowanym wpływie na objętość tych grup porów w karbonizacie takich czynników, jak temperatura karbonizacji, gęstość nasypowa i wymiary ziaren węgla. Porównując objętości poszczególnych grup porów w karbonizatach otrzymanych w stałej objętości i w karbonizatach uzyskanych w warunkach swobodnej ekspansji stwierdzono, iż zjawisko wzrostu objętości złoża wywiera istotny wpływ jedynie na formowanie się grupy największych porów. Na podstawie badań objętości porów w karbonizatach otrzymanych z pojedynczych węgli oraz w karbonizatach wyprodukowanych z ich mieszanek stwierdzono, iż objętość porów o promieniu poniżej 2500 nm jest wielkością o charakterze addytywnym. W przypadku większych porów ich objętość ma charakter addytywny jedynie w karbonizatach uzyskanych w warunkach stałej objętości.

Prezentowane w tym artykule wyniki oparte są na badaniach laboratoryjnych przeprowadzonych w warunkach zbliżonych do panujących w komorze przemysłowej (szybkość nagrzewania, skład i ciśnienie atmosfery gazowej, właściwości i uziarnienie węgla, gęstość nasypowa). Z tego powodu wyniki te, jak również sformułowane na ich podstawie wnioski, mogą być pomocne dla wyjaśnienia mechanizmu formowania się porowatej struktury koksu w komorze przemysłowej.

* Dr inż., Wydział Paliw i Energii AGH, Kraków.

Wprowadzenie

Porowatość koksu jest jednym z najważniejszych jego parametrów, gdyż wywiera istotny wpływ na takie jego podstawowe właściwości użytkowe, jak reaktywność czy wytrzymałość. W przypadku reaktywności znaczącą rolę przypisuje się zarówno mikroporom, jak i porom o większych rozmiarach. Z mikroporami związana jest największa część powierzchni właściwej koksu, wielkość której determinuje przebieg wszelkich heterogenicznych reakcji koksu w ich obszarze kinetycznym (Elliot 1981; Marsh 1981; Szapiro i in. 1981; Aarna i Suuberg 1998). Z kolei w odpowiednio wysokich temperaturach, to jest wtedy, gdy czynnikiem limitującym przebieg wspomnianych reakcji staje się dyfuzja, pory o większych wymiarach spełniają rolę porów transportowych, a tym samym wpływają na przebieg procesów zgazowania czy spalania koksu (Eifert i in. 1971; Gavalas 1980; Mucznik i in. 1987; Patrick i Walker 1989; Straka 1990; Zygourakis 1997).

Wysoka porowatość koksu wywiera generalnie niekorzystny wpływ na jego wskaźniki wytrzymałościowe. Jest to najsilniej widoczne w przypadku koksów, w których substancja tworząca ścianki porów jest dobrze połączona (BCRA 1979 i 1983). Szczególnie istotną rolę (efekt mikrodefektów) przypisuje się w tym przypadku drobnym porom usytuowanym w ściankach dużych porów (Patrick i Walker 1985; Sato i in. 1998).

Wieloletnie badania związków porowatości i wytrzymałości koksu pozwoliły na sprecyzowanie poniższych kryteriów, jakie winien spełniać koks metalurgiczny wysokiej jakości (Hatano, Fukada 1976; Hays i in. 1976; BCRA 1981; Patrick, Walker 1989):

- porowatość całkowita < 47%,
- średni wymiar porów < 120 μm ,
- maksymalny wymiar porów < 525 μm .

W dotychczasowych badaniach nad procesem formowania się porowatej struktury koksów pominięto wpływ zjawiska ekspansji złoża ziaren węgla w okresie ich termicznego uplastycznienia. Zdaniem autora zjawisko to odgrywa bardzo ważną rolę i dlatego należy poświęcić mu szczególną uwagę.

1. Zmiany objętości złoża ziaren węgla w procesie karbonizacji

W wyjściowym złożu ziaren węgla wyróżnić można następujące elementy:

- fazę stałą składającą się z substancji organicznej i mineralnej węgla,
- pory usytuowane wewnątrz ziaren węgla, czyli tzw. porowatość wewnętrzną,
- przestrzenie międzyciarnowe, czyli tzw. porowatość zewnętrzną.

W procesie karbonizacji węgla w zakresie temperatur ich uplastycznienia objętość wymienionych elementów złoża ulega zróżnicowanym zmianom. Substancja organiczna węgla bitumicznych podlega zasadniczym przemianom strukturalnym, powodującym zarówno zmiany masy, gęstości rzeczywistej, jak i objętości tej substancji. Przemianom podlega również substancja mineralna węgla, w efekcie czego w trakcie karbonizacji również jej objętość zmienia się. Jakościowy i ilościowy opis przemian substancji organicznej oraz mineralnej węgla w procesie karbonizacji znajduje się we wcześniejszych publikacjach autora (Strugała 1998, 1999 i 2000).

Występujące w ziarnach węgla bitumicznych pory ulegają zróżnicowanym zmianom (Toda i in. 1970; Toda 1973; Miura, Silveston 1980; Singla i in. 1983; Mastral 1992). Ściśle związane ze strukturą węgla pory o najmniejszych wymiarach (tzw. submikropory) w okresie uplastycznienia zanikają, gdyż w tym okresie całkowitej przebudowie ulega struktura węgla. Towarzyszy temu powstawanie nowych submikroporów, charakterystycznych dla struktury karbonizatu. Część z tych porów może rozwijać swoją objętość tworząc tzw. pory dewolatyzyjne. Pozostała część występujących w węglu porów, tj. makro-, mezo- i mikropory, w okresie uplastycznienia częściowo zanika, a częściowo przekształca się w pory dewolatyzyjne. W wyniku opisanych procesów wzrasta porowatość oraz objętość karbonizowanych ziaren węgla bitumicznych. Wielkość tego wzrostu uzależniona jest od szeregu czynników, z których najważniejszymi są stopień metamorfizmu i budowa petrograficzna węgla, wymiary ziarna oraz możliwość jego ekspansji w otaczającej go przestrzeni (Ritter, Juranek 1960; Tajc 1980; Hays 1976).

W okresie termicznego uplastycznienia węgla istotnym zmianom ulega też objętość przestrzeni międzyziarnowych (Griaznow 1976; Klose, Lent 1984, 1985; Klose 1987). W początkowej fazie uplastycznienia występuje niewielki spadek tej objętości wywołany wzajemnym zbliżeniem sąsiadujących ze sobą ziaren węgla. Zbliżenie to jest wynikiem oddziaływań napęcia powierzchniowego uplastycznionej zewnętrznej warstewki tych ziaren. W miarę dalszego wzrostu temperatury czynnikiem powodującym szybkie zmniejszanie się przestrzeni międzyziarnowych jest wspomniany już wcześniej wzrost objętości samych ziaren. W wyniku tego zjawiska wzrastają opory przepływu lotnych produktów pirolizy przez takie złoża (Reifenstein 1997). Towarzyszy temu wzrost ciśnienia gazów w przestrzeniach międzyziarnowych, czyli tzw. wewnętrznego ciśnienia koksowania. W przypadku karbonizacji prowadzonej w warunkach swobodnej ekspansji złoża wzrost tego ciśnienia powoduje zwiększenie objętości całego złoża, natomiast w przypadku karbonizacji w warunkach w stałej objętości jest źródłem tzw. zewnętrznego ciśnienia koksowania, tj. ciśnienia wywieranego na ściany komory, retorty itp. (Loison 1970; Hautkappe 1986; Heckman, Klose 1994).

W warunkach warstwowego koksowania, a takie występują w komorze przemysłowej, możliwość ekspansji złoża uplastycznionych ziaren (tzw. warstwy plastycznej) jest ograniczona. Sam fakt występowania ekspansji warstwy plastycznej w komorze potwierdzili m.in. Sakawa i Shiraishi (1987). Według Hautkappe (1986) stopień tej ekspansji jest uzależniony od następujących czynników:

- wielkości powstającego w warstwie plastycznej ciśnienia wewnętrznego,
- możliwości kompresji złoża nie uplastycznionego jeszcze wsadu w tzw. zimnej części komory, zależnej od jego gęstości nasypowej, uziarnienia i wilgoci,
- aktualnej wielkości skurczu półkoku i koku w tzw. gorącej części komory; skurcz ten zależny jest od temperatury i właściwości wsadu węglowego (zawartości części lotnych).

Proces koksowania w komorze przemysłowej stanowi więc pewien pośredni przypadek pomiędzy koksowaniem w warunkach swobodnej ekspansji a koksowaniem w warunkach stałej objętości.

Powyżej temperatury resolidacji uplastycznionego węgla nadal przebiegają pewne procesy prowadzące zarówno do rozwoju, jak też zaniku mikro-, mezo- i makroporów (Toda 1973). Nie stwierdzono natomiast występowania żadnych procesów prowadzących do powstawania no-

wych lub zaniku istniejących tzw. porów grubych, tj. porów obserwowanych pod mikroskopem optycznym (Merrick 1983; Strugała, Burmistrz 1988). Należy jednak zaznaczyć, iż w tym okresie karbonizacji w wyniku zjawiska kontrakcji (skurczu) substancji węglowej oraz wzrostu jej gęstości rzeczywistej, objętość porów odniesiona do jednostkowej masy karbonizatu maleje sukcesywnie ze wzrostem temperatury. Zjawisko skurczu nie wpływa jednak na procentowy udział objętości porów w ogólnej objętości porowatego karbonizatu.

2. Wpływ zmian objętości złoża ziaren węgla w okresie ich uplastycznienia na porowatość powstającego karbonizatu

Wpływ zmian objętości złoża karbonizowanych ziaren węgla na porowatość powstającego karbonizatu w sposób poglądowy przedstawiono na rysunku 1. Przed rozpoczęciem karbonizacji (rys. 1a) całkowitą objętość porów w tym złożu można obliczyć ze wzoru:

$$V_{\text{por}}^0 = \left(1 - \frac{\rho_{\text{vol}}}{\rho}\right) \cdot V_{\text{tot}}^0 \quad (1)$$

gdzie:

- V_{por}^0 — całkowita objętość porów w złożu ziaren węgla (objętość porów wewnątrzziarnowych oraz przestrzeni międzyziarnowych) [cm^3],
- V_{tot}^0 — całkowita objętość złoża ziaren węgla [cm^3],
- ρ_{vol} — gęstość nasypowa ziaren węgla [g/cm^3],
- ρ — gęstość rzeczywista węgla [g/cm^3].

Wielkość całkowitej porowatości rozpatrywanego złoża określa wzór:

$$\varepsilon^0 = \frac{V_{\text{por}}^0}{V_{\text{tot}}^0} \cdot 100 = \left(1 - \frac{\rho_{\text{vol}}}{\rho}\right) \cdot 100 \quad (2)$$

gdzie:

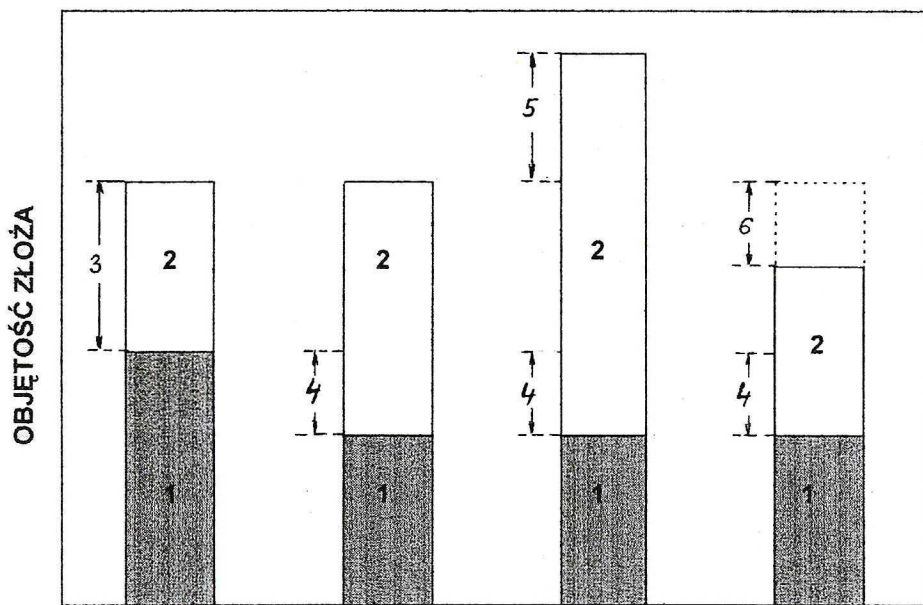
- ε^0 — całkowita porowatość złoża ziaren węgla [%].

W przypadku złoża, którego objętość nie ulega zmianie w wyniku karbonizacji (rys. 1b) obowiązuje poniższa zależność:

$$V_{\text{por}}(t) = V_{\text{por}}^0 + \Delta V_s(t) = \left(1 - \frac{\rho_{\text{vol}}}{\rho}\right) \cdot V_{\text{tot}}^0 + \Delta V_s(t) \quad (3)$$

gdzie:

- $V_{\text{por}}(t)$ — całkowita objętość porów w karbonizacie otrzymanym w temperaturze t [cm^3].



Rys. 1. Całkowita objętość złoża próbki węgla oraz objętość porów przed karbonizacją (a), po karbonizacji bez zmiany początkowej objętości próbki (b), po karbonizacji ze wzrostem początkowej objętości próbki (c) oraz po karbonizacji ze zmniejszeniem początkowej objętości próbki (d)

1 — objętość fazy stałej, 2 — całkowita objętość porów, 3 — całkowita objętość porów w próbce przed karbonizacją,
4 — ubytek objętości fazy stałej w procesie karbonizacji, 5 — przyrost objętości próbki podczas karbonizacji,
6 — zmniejszenie objętości próbki podczas karbonizacji

Fig. 1. The total volume of a coal sample and the volume of pores: before carbonization (a), after carbonization without a change of the initial sample volume (b), after carbonization with an increase of the initial sample volume (c) and after carbonization with a decrease of the initial sample volume (d)

1 — volume of a solid phase, 2 — total volume of pores, 3 — total pore volume in the initial coal sample,
4 — decrease of a solid phase volume, 5 — increase of the initial sample volume during carbonization, 6 — decrease of the initial sample volume during carbonization

Występującą w powyższym wzorze wielkość $\Delta V_s(t)$ można wyznaczyć bezpośrednio na podstawie pomiarów zmiany masy i gęstości rzeczywistej węgla podczas jego karbonizacji lub obliczyć ze wzoru:

$$\Delta V_s(t) = \frac{\rho_{vol}}{\rho} \cdot V_{tot}^0 \cdot [1 - \chi_v(t)] = \frac{\rho_{vol}}{\rho} \cdot V_{tot}^0 \cdot \left[1 - \frac{\chi_m(t)}{\chi_r(t)} \right] \quad (4)$$

gdzie:

- $\chi_v(t)$ — współczynnik określający zmianę objętości substancji węglowej w wyniku karbonizacji do temperatury t [—],
- $\chi_m(t)$ — współczynnik określający zmianę masy substancji węglowej w wyniku karbonizacji do temperatury t [—],

$\chi_\rho(t)$ — współczynnik określający zmianę gęstości rzeczywistej substancji węglowej w wyniku karbonizacji do temperatury t [-].

Uwzględniając powyższą zależność, wzór opisujący porowatość otrzymanego karbonizatu węglowego przyjmuje postać:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon^0 + \frac{\Delta V_s(t)}{V_{\text{tot}}^0} \cdot 100 = \left(1 - \frac{\rho_{\text{vol}}}{\rho}\right) \cdot 100 + \frac{\rho_{\text{vol}}}{\rho} \cdot \left[1 - \frac{\chi_m(t)}{\chi_\rho(t)}\right] \cdot 100 \quad (5)$$

Sposób obliczenia wartości $\chi_m(t)$ oraz $\chi_\rho(t)$ podano w publikacji Strugały (2000).

Dla złoża, którego objętość wzrasta w trakcie karbonizacji (rys.1c) można wykorzystać poniższy wzór:

$$V_{\text{por}}(t) = V_{\text{por}}^0 + \Delta V_s(t) + \Delta V_{\text{cx}}(t) = \left(1 - \frac{\rho_{\text{vol}}}{\rho}\right) \cdot V_{\text{tot}}^0 + \frac{\rho_{\text{vol}}}{\rho} \cdot \left[1 - \frac{\chi_m(t)}{\chi_\rho(t)}\right] \cdot V_{\text{tot}}^0 + \Delta V_{\text{cx}}(t) \quad (6)$$

gdzie:

$\Delta V_{\text{cx}}(t)$ — zmiana objętości złoża w wyniku karbonizacji do temperatury t [cm³].

Dla takiego przypadku wzór opisujący porowatość powstającego karbonizatu przyjmuje postać:

$$\begin{aligned} \varepsilon(t) &= \left[\varepsilon^0 + \frac{\Delta V_s(t)}{V_{\text{tot}}^0} \cdot 100 + \frac{\Delta V_{\text{cx}}(t)}{V_{\text{tot}}^0} \cdot 100 \right] \cdot \frac{1}{\left[1 - \frac{\Delta V_{\text{cx}}(t)}{V_{\text{tot}}^0}\right]} = \\ &= \left\{ \left(1 - \frac{\rho_{\text{vol}}}{\rho}\right) + \frac{\rho_{\text{vol}}}{\rho} \cdot \left[1 - \frac{\chi_m(t)}{\chi_\rho(t)}\right] + \frac{\Delta V_{\text{cx}}(t)}{V_{\text{tot}}^0} \right\} \cdot \frac{V_{\text{tot}}^0}{V_{\text{tot}}^0 + \Delta V_{\text{cx}}(t)} \cdot 100. \end{aligned} \quad (7)$$

Dla złoża, którego objętość w wyniku karbonizacji maleje (rys. 1d) objętość porów i porowatość powstającego karbonizatu opisują wzory:

$$V_{\text{por}}(t) = V_{\text{por}}^0 + \Delta V_s(t) - \Delta V_{\text{cx}}(t) = \left(1 - \frac{\rho_{\text{vol}}}{\rho}\right) \cdot V_{\text{tot}}^0 + \frac{\rho_{\text{vol}}}{\rho} \cdot \left[1 - \frac{\chi_m(t)}{\chi_\rho(t)}\right] \cdot V_{\text{tot}}^0 - \Delta V_{\text{cx}}(t) \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon(t) &= \left[\varepsilon^0 + \frac{\Delta V_s(t)}{V_{\text{tot}}^0} \cdot 100 - \frac{\Delta V_{\text{cx}}(t)}{V_{\text{tot}}^0} \cdot 100 \right] \cdot \frac{1}{\left[1 - \frac{\Delta V_{\text{cx}}(t)}{V_{\text{tot}}^0}\right]} = \\ &= \left\{ \left(1 - \frac{\rho_{\text{vol}}}{\rho}\right) + \frac{\rho_{\text{vol}}}{\rho} \cdot \left[1 - \frac{\chi_m(t)}{\chi_\rho(t)}\right] - \frac{\Delta V_{\text{cx}}(t)}{V_{\text{tot}}^0} \right\} \cdot \frac{V_{\text{tot}}^0}{V_{\text{tot}}^0 - \Delta V_{\text{cx}}(t)} \cdot 100 \end{aligned} \quad (9)$$

3. Charakterystyka wybranych metod badania porowatej struktury karbonizatów

Do najczęściej stosowanych metod badania porowatej struktury karbonizatów węglowych należy zaliczyć porozymetrię rtęciową oraz mikroskopię optyczną. Metody te umożliwiają nie tylko określenie objętości porów, ale także jej rozkład w funkcji wymiarów porów. Porozymetria rtęciowa może być stosowana do badań porów w zakresie ich promieni od około 5 do 7500 nm, natomiast mikroskopia optyczna do badań porów w zakresie ich wymiarów (średnic) od 10^3 do 10^6 nm.

3.1. Porozymetria rtęciowa

Porozymetria rtęciowa jest najczęściej stosowana w połączeniu z oznaczeniem gęstości rzeczywistej badanego materiału metodą helową, co umożliwia ocenę rozkładu porów w zakresie ich promieni do 7500 nm. Jej podstawy stworzyli Drake i Pitter (1945), natomiast jako pierwsi do badań węgla i karbonizatów wykorzystali ją Zwietering i van Krevelen (1954) oraz Pruss (1961).

Zasada tej metoda polega na wyznaczeniu objętości rtęci, która pod podwyższonym, ściśle określonym ciśnieniem wypełnia pory badanego materiału. Do ilościowego opisu tego zjawiska wykorzystuje się równanie oparte na wzorze Washburna:

$$r = \frac{2\sigma_s \cdot \cos \Theta}{p} \quad (10)$$

gdzie:

- r — efektywny promień porów o założonym (cylindrycznym) kształcie, zapełnianych przez rtęć przy ciśnieniu p [m],
- σ_s — napięcie powierzchniowe na granicy faz rtęć—badany materiał [N/m],
- Θ — kąt zwilżania powierzchni badanego materiału przez rtęć [rad],
- p — ciśnienie rtęci [N/m²].

Ze wzoru (10) wynika, iż pod ciśnieniem zbliżonym do atmosferycznego rtęć nie może wnikać w głąb porów o promieniu mniejszym od 7500 nm. W przypadku stosowania ciśnień rtęci przekraczających 10 MPa należy dodatkowo uwzględnić poprawkę na ściśliwość zarówno rtęci, jak i badanego materiału (Spitzer 1981).

Wzór (10) wyprowadzony został przy założeniu cylindrycznego kształtu porów. W rzeczywistości kształt porów znacznie odbiega od założonego i dlatego występujący w tym wzorze promień r nie jest promieniem rzeczywistym, lecz tzw. promieniem efektywnym.

Całkowitą objętość porów o promieniu nie przekraczającym r wyznacza się ze wzoru:

$$V_{\text{POR-r}} = \frac{1}{\rho_{\text{Hg}(p)}} - \frac{1}{\rho_{\text{Hc}}} \quad (11)$$

gdzie:

$V_{\text{POR-r}}$ — całkowita objętość porów o promieniu efektywnym $\leq r$ [cm³/g],

$\rho_{Hg(p)}$ — gęstość pozorna badanego materiału określona przy ciśnieniu rtęci p (odpowiadającemu promieniowi r) [g/cm^3],

ρ_{He} — gęstość badanego materiału określona metodą helową [g/cm^3].

Gęstość określona metodą helową odzwierciedla gęstość materiału tworzącego ścianki porów, którego objętość została zmierzona z wykluczeniem porów dostępnych dla atomów helu. Tak wyznaczona gęstość określana jest mianem gęstości rzeczywistej (Nodzeński i in. 2001).

W przypadku karbonizatów węglowych wyniki badań porozymetrycznych uzależnione są od uziarnienia badanej próbki (Pruss 1961; Heilpern 1969 i 1971). Przy wyborze tego uziarnienia należy pamiętać, iż z jednej strony proces rozdrabniania powoduje likwidację części porów obecnych w wyjściowym materiale, z drugiej jednak przy zbyt dużych wymiarach ziaren mogą się w nich zachować zamknięte, niedostępne dla rtęci pory. W tabeli 1 podano uziarnienia karbonizatów i koksów stosowane przez różnych autorów.

TABELA 1

Uziarnienie próbek stosowane w badaniach porozymetrycznych koksów i karbonizatów węglowych

TABLE 1

The grain size of coke and char samples used in mercury porosimetry examinations

Autor	Uziarnienie próbki [mm]
Pruss (1961)	1—2, 5—7, 7—10
Buchtele (1990)	4—6
Długosz i Budzyń (1998)	3,15—4
Heilpern (1969 i 1971)	0,5—1
Toda i in. (1970)	0,25—0,6
Toda (1973)	0,25—0,6
Miura i Silveston (1980)	0,25—0,4
Rybak (1988)	< 0,11

Pomimo pewnych zastrzeżeń (deformacja porów przy wysokich ciśnieniach rtęci, zmiany napięcia powierzchniowego i kąta zwilżania rtęci w trakcie pomiaru spowodowane wpływem zanieczyszczeń od powierzchni badanego materiału oraz wysokim ciśnieniem, dodatkowy błąd w przypadku porów posiadających przewężenia w części wlotowej, wpływ uziarnienia próbki na wynik pomiaru), metoda porozymetryczna w połączeniu z pomiarem gęstości rzeczywistej metodą helową stanowi powszechnie stosowane narzędzie w badaniach materiałów porowatych, w tym węgla i ich karbonizatów (Heilpern 1969, 1971; Toda 1970, 1973; Toda, Toyoda 1972; Miura, Silveston 1980; Spitzer 1981; Singla i in. 1983; Jankowska i in. 1985; Kawęcka 1988; Rybak 1988; Buchtele 1990; Weishauptova 1992; Tomeczek, Gil 1997; Długosz, Budzyń 1998; Nodzeński i in. 2001).

3.2. Mikroskopia optyczna

W metodzie tej porowatość, czyli udział porów w całej objętości badanego materiału, określa się na podstawie oceny udziału powierzchni zajmowanej przez pory na zglądzie o dostatecznie

dużej powierzchni. Wykorzystuje się w tym przypadku wnioski wynikające z podstawowej dla stereologii zasady Cavalieriego-Hacquerta. W myśl tej zasady ułamek zajmowanej przez pory objętości badanego tworzywa jest równy ułamkowi powierzchni zajmowanej przez pory na płaszczyźnie zglądu (Pampuch 1971; Pluta 1982; Ryś 1995).

Porowata struktura karbonizatów węglowych odznacza się dużą niejednorodnością. Z tego powodu bardzo ważnym zagadnieniem jest zapewnienie reprezentatywności badanej próbki karbonizatu, co stwarza określone wymagania odnośnie do ilości i wymiarów badanych ziaren. Minimalną ilość ziaren jaką należy poddać analizie mikroskopowej można wyznaczyć opierając się na poniższej zależności (Bałanow i in. 1982; Stiepanow i in. 1985):

$$\frac{\sigma_i^2(\max)}{\sum_{i=1}^m \sigma_i^2} < G_{\text{tab}} \quad (12)$$

gdzie:

- σ_i — odchylenie standardowe wyników pomiarów dla i-tego ziarna [%],
- $\sigma_i(\max)$ — maksymalna wartość odchylenia standardowego wyników pomiarów jaką zanotowano dla pojedynczego ziarna [%],
- m — ilość ziaren poddanych badaniom [-],
- G_{tab} — tabelaryczna wartość testu Cochraana dla przyjętego poziomu ufności (zazwyczaj przyjmuje się poziom ufności 0,95) [-].

Według Bałanowa i in. (1982) badaniom mikroskopowym winny być poddawane ziarna karbonizatów węglowych o wymiarach (średnicy) powyżej 5 mm. Dla takich ziaren na wyniki pomiarów porowatości metodą mikroskopową nie wpływają już wymiary badanych ziaren.

Dokładność oceny porowatości karbonizatów metodą mikroskopową zależy od stopnia niejednorodności ich struktury porowatej, jak również od liczby przeprowadzonych niezależnych pomiarów porowatości. Według Pampucha i in. (1971) wielkość przedziału dokładności oceny porowatości można wyznaczyć ze wzoru:

$$|\varepsilon - \bar{\varepsilon}| = t_{\text{tab}} \cdot \frac{\sigma}{\sqrt{n-1}} \quad (13)$$

gdzie:

- ε — rzeczywista wartość porowatości badanego karbonizatu [%],
- $\bar{\varepsilon}$ — średnia arytmetyczna wartość porowatości badanego karbonizatu obliczona na podstawie n-niezależnych pomiarów [%],
- t_{tab} — tabelaryczna wartość testu Studenta dla przyjętego poziomu istotności (zazwyczaj przyjmuje się poziom istotności 0,05) [-],
- σ — odchylenie standardowe wyników pomiarów porowatości [%],
- n — liczba niezależnych pomiarów porowatości [-].

Istotny wpływ na wynik oceny porowatości metodą mikroskopową wywiera stosowane w tych badaniach powiększenie. Decyduje ono bowiem o wielkości minimalnych obiektów (porów) dostrzegalnych pod mikroskopem. W tabeli 2 podano minimalne wielkości (średnice) porów, które mogą być zarejestrowane w trakcie analizy mikroskopowej przy powiększeniach najczęściej stosowanych w badaniach karbonizatów węglowych.

TABELA 2

Minimalna wielkość porów rejestrowanych pod mikroskopem przy różnych powiększeniach

TABELA 2

Minimum size of pores detected with the use of a microscope by various magnifications

Powiększenie	Minimalna średnica rejestrowanych porów [nm]
× 50	10 000
× 100	5 000
× 200	2 500

Mikroskopia optyczna należy do bardzo często stosowanych metod badania porowatej struktury koksów i karbonizatów węglowych (Hays 1976; Jasieńko, Bratek 1978; Hartwell i in. 1982; Suginohe 1985; Patrick, Walker 1985, 1989; Kasjan i in. 1987; Mucznik 1987; Bratek, Wilk 1989, 1992; Straka 1990, 1993; Asada i in. 1993; Ogórek, Wróblewska 1994; Lester i in. 1996; Reifenstein 1997; Jasieńko i in. 1997; Sato i in. 1998; Oshovsky i in. 1998; Kerkkoner 1998).

4. Opis stosowanej metodyki badawczej

Przedmiotem badań były karbonizaty otrzymane z 4 krajowych węgla bitumicznych, których charakterystykę przedstawiono w tabeli 3. Proces karbonizacji prowadzono w retorcie laboratoryjnej ze stałą szybkością ogrzewania około 4°C/min, w atmosferze gazów pirolitycznych. Gęstość rzeczywistą otrzymanych karbonizatów określano metodą helową. Badania porozymetryczne prowadzono na próbkach o uziarnieniu 1—1,5 mm, stosując maksymalne ciśnienie rtęci 100 MPa i uwzględniając poprawki na ściśliwość rtęci i badanego materiału według metodyki podanej przez Spitzera (1981). Dla takich warunków odchylenie standardowe wyników w przypadku badań powtarzanych wynosiło $\pm 0,0032 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Badania mikroskopowe wykonano za pomocą mikroskopu metalograficznego przy powiększeniu $\times 100$, stosując metodykę opracowaną przez Otlaka (1980). Ilość poddawanych badaniom zglądów z każdego karbonizatu spełniała każdorazowo warunek podany wzorem (12) dla przyjętego poziomu ufności 0,95. Dla tak prowadzonych pomiarów dokładność oceny porowatości wyznaczona ze wzoru (13) wynosiła 0,6% (bezwzgl.)

TABELA 3

Charakterystyka badanych węgla

TABLE 3

Characteristics of examined coals

	Jedn.	Węgiel			
		Sośnica	Anna	1 Maj	Nowa Ruda
A ^d	%	6,8	6,5	6,4	8,7
M ^d	%	7,7	7,3	7,2	9,9
V ^d	%	32,1	31,8	25,1	24,2
C ^d	%	76,7	79,8	81,3	80,6
H ^d	%	5,02	4,97	4,79	4,24
N ^d	%	2,36	1,98	1,72	2,47
S _t ^d	%	0,94	0,78	0,74	0,99
S _p ^d	%	0,31	0,24	0,17	0,58
S _{SO₄} ^d	%	0,05	0,02	0,01	0,21
Gęstość rzecz.	[g/cm ³]	1,3620	1,3627	1,3706	1,4191
Wskaźniki plastyczności wg Giesclera t ₁	[°C]	371	374	383	403
t _{max}	[°C]	426	438	461	451
t ₃	[°C]	475	464	489	478
F _{max}	[°C]	500	3440	7280	117

5. Charakterystyka porowatej struktury karbonizatów węgla bitumicznych

W świetle prezentowanych w literaturze wyników badań nad formowaniem się porowatej struktury karbonizatów węgla bitumicznych wyróżnić można trzy charakterystyczne grupy porów (Buchtele i in. 1990, 1992; Straka 1990, 1993). Pierwszą stanowią pory najdrobniejsze, o wymiarach rzędu nanometra. Ich charakterystyczną cechą jest występowanie maksimum objętości w przedziale temperatur karbonizacji 600–800°C. Powyżej tych temperatur pory te sukcesywnie zanikają (Toda i in. 1970; Toda 1973; Miura, Silveston 1980; Singla i in. 1983; Buchtele, Straka 1995). Grupę drugą stanowią pory o wymiarach od kilku do kilku tysięcy nm. W odróżnieniu od poprzednich, ta grupa porów powyżej temperatury 600–800°C nie wykazuje znaczącego spadku objętości. Wspólną cechą obu grup porów jest uzależnienie ich objętości od właściwości węgla i temperatury karbonizacji przy braku wpływu takich czynników, jak gęstość nasypowa czy wielkość karbonizowanych ziaren (Miura, Silveston 1980; Singla i in. 1983; Buchtele i in. 1990, 1992). Ostatnią grupę stanowią pory o średnicy powyżej kilku tysięcy nm. Pory te, zwane porami grubymi, formują się w okresie uplastycznienia węgla, a ich objętość jest

silnie uzależniona od gęstości nasypowej oraz wielkości ziaren karbonizowanego węgla (Buchtele i in. 1990, 1992; Straka 1990).

Jako graniczny wymiar dla pierwszej grupy porów autor przyjął promień równy 7,5 nm, to jest minimalny wymiar porów do których wnika jeszcze rtęć przy maksymalnym stosowanym w badaniach ciśnieniu roboczym (100 MPa). Wymiar ten w przybliżeniu odpowiada wymiarom granicznym tej grupy porów przyjmowanym przez innych autorów (Toda 1973; Miura, Silveston 1980; Singla i in. 1983; Albinia i in. 1997). Celem ustalenia górnej granicy dla drugiej grupy porów, pory o promieniu powyżej 7,5 nm podzielono na 3 podgrupy (7,5—1000 nm, 1000—2500 nm oraz 2500—7500 nm), a następnie dokonano oceny istotności wpływu na ich objętość następujących czynników:

- właściwości węgla,
- końcowej temperatury karbonizacji,
- gęstości nasypowej,
- uziarnienia karbonizowanego węgla.

Oceny tej dokonano stosując metodę kwadratu grecko-łacińskiego 4×4 (Volk 1973). Dodatkowo podobnej ocenie poddano także pory o promieniu poniżej 7,5 nm. Poziomy badanych czynników podano w tabeli 4, a uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 5. Wyniki analizy

TABELA 4

Poziomy badanych czynników dla planu eksperymentu opartego na kwadracie grecko-łacińskim 4×4

TABLE 4

Factor levels for the plan of the experiment according to 4×4 Greek – Latin Square

Czynnik							
węgiel		temperatura [°C]		gęstość nasypowa [kg/m ³]		uziarnienie [mm]	
1	Sośnica	I	550	A	750	α	0—0,5
2	Anna	II	700	B	850	β	0—1
3	I Maj	III	850	C	950	γ	0—3
4	Nowa Ruda	IV	1000	D	1050	σ	0—6

statystycznej (tab. 6—9) wskazują na brak istotnego wpływu gęstości nasypowej i początkowej wielkości ziaren węgla na objętość porów o promieniu ≤ 2500 nm. Z tego powodu, kierując się przedstawionymi na wstępie tego rozdziału kryteriami podziału porów w karbonizatach, jako graniczny wymiar dla drugiej z wymienionych grup przyjęto promień 2500 nm. Tak więc na potrzeby dalszych badań i analiz w karbonizatach węglowych wydzielone zostały trzy grupy porów, tj.:

- pory o promieniu efektywnym $< 7,5$ nm,
- pory o promieniu efektywnym 7,5—2500 nm,
- pory o promieniu efektywnym > 2500 nm.

Objętość dwu pierwszych grup porów określano metodą porozymetrii rtęciowej, natomiast ostatnia z wymienionych grup porów badana była metodą mikroskopową.

TABELA 5

Plan eksperymentu i wyniki badań objętości poszczególnych grup porów w karbonizatach węglowych

TABLE 5

The plan of the experiment and the results of pore volume examinations for particular pore groups in coal chars

Poziomy czynników	Objętość porów [cm ³ /g] o promieniu			
	< 7,5 nm	7,5—1000 nm	1000—2500 nm	2500—7500 nm
1-I-A- α	0,1201	0,1046	0,0553	0,0394
2-I-B- β	0,1092	0,0715	0,0329	0,0292
3-I-C- γ	0,0930	0,0559	0,0272	0,0260
4-I-D- σ	0,0777	0,0902	0,0467	0,0360
1-II-D- γ	0,1217	0,0922	0,0444	0,0347
2-II-C- σ	0,1108	0,0623	0,0290	0,0297
3-II-B- α	0,0874	0,0557	0,0248	0,0224
4-II-A- β	0,0683	0,0813	0,0429	0,0344
1-III-B- σ	0,0868	0,0882	0,0402	0,0403
2-III-A- γ	0,0817	0,0556	0,0248	0,0314
3-III-D- β	0,0708	0,0523	0,0248	0,0170
4-III-C- α	0,0533	0,0775	0,0404	0,0256
1-IV-C- β	0,0479	0,0759	0,0382	0,0262
2-IV-D- α	0,0353	0,0532	0,0243	0,0152
3-IV-A- σ	0,0342	0,0476	0,0230	0,0316
4-IV-B- γ	0,0246	0,0703	0,0337	0,0334

TABELA 6

Ocena istotności wpływu czynników na objętość porów o promieniu < 7,5 nm (warunek istotności wpływu badanego czynnika: $F \geq F_{tab}$)

TABELA 6

The results of a statistical test evaluating the significance of experimental factors in pore volume for pores with: $R < 7.5$ nm (the significance criterion for the examined factor: $F \geq F_{tab}$)

Źródło zmienności	Suma kwadratów	Stopnie swobody	Test F	F_{tab} dla $\alpha = 0,05$	Istotność
Węgiel	0,00327	3	10,88	9,28	tak
Temperatura	0,01067	3	35,44	9,28	tak
Gęstość nasypowa	0,00000	3	0,01	9,28	—
Uziarnienie	0,00011	3	0,36	9,28	—
Błąd	0,00030	3			
Ogółem	0,01435	15			

TABELA 7

Ocena istotności wpływu czynników na objętość porów o promieniu 7,5—1000 nm (warunek istotności wpływu badanego czynnika: $F \geq F_{tab}$)

TABLE 7

The results of a statistical test evaluating the significance of experimental factors in pore volume for pores with: $7.5 \text{ nm} \leq R \leq 1000 \text{ nm}$ (the significance criterion for the examined factor: $F \geq F_{tab}$)

Źródło zmienności	Suma kwadratów	Stopnie swobody	Test F	F_{tab} dla $\alpha = 0,05$	Istotność
Węgiel	0,00353	3	112,77	9,28	tak
Temperatura	0,00075	3	23,88	9,28	tak
Gęstość nasypowa	0,00005	3	1,57	9,28	—
Uziarnienie	0,00004	3	1,40	9,28	—
Błąd	0,00003	3			
Ogółem	0,00440	15			

TABELA 8

Ocena istotności wpływu czynników na objętość porów o promieniu 1000—2500 nm (warunek istotności wpływu badanego czynnika: $F \geq F_{tab}$)

TABLE 8

The results of a statistical test evaluating the significance of experimental factors in pore volume for pores with: $1000 \text{ nm} < R \leq 2500 \text{ nm}$ (the significance criterion for the examined factor: $F \geq F_{tab}$)

Źródło zmienności	Suma kwadratów	Stopnie swobody	Test F	F_{tab} dla $\alpha = 0,05$	Istotność
Węgiel	0,00111	3	82,45	9,28	tak
Temperatura	0,00025	3	18,59	9,28	tak
Gęstość nasypowa	0,00003	3	2,22	9,28	—
Uziarnienie	0,00003	3	2,04	9,28	—
Błąd	0,00001	3			
Ogółem	0,00144	15			

TABELA 9

Ocena istotności wpływu czynników na objętość porów o promieniu 2500—7500 nm (warunek istotności wpływu badanego czynnika: $F \geq F_{tab}$)

TABLE 9

The results of a statistical test evaluating the significance of experimental factors in pore volume for pores with: $2500 \text{ nm} < R \leq 7500 \text{ nm}$ (the significance criterion for the examined factor: $F \geq F_{tab}$)

Źródło zmienności	Suma kwadratów	Stopnie swobody	Test F	F_{tab} dla $\alpha = 0,05$	Istotność
Węgiel	0,00031	3	61,26	9,28	tak
Temperatura	0,00008	3	15,70	9,28	tak
Gęstość nasypowa	0,00019	3	36,86	9,28	tak
Uziarnienie	0,00020	3	39,74	9,28	tak
Błąd	0,00001	3			
Ogółem	0,00078	15			

6. Ocena wpływu zmian objętości złoża w okresie termicznego uplastycznienia węgla na proces formowania się poszczególnych grup porów

Celem określenia wpływu zjawiska ekspansji złoża w okresie termicznego uplastycznienia węgla na formowanie się wydzielonych wcześniej grup porów badaniom poddano karbonizaty otrzymane z czterech krajowych węgla bitumicznych. Próbkę tych węgla o uziarnieniu 0–3 mm i dwóch różnych gęstościach nasypowych (800 i 1000 kg/m³) karbonizowano do temperatury o 10°C wyższej od temperatury resolidacji, zarówno w stałej objętości, jak i w warunkach swobodnej ekspansji. Wyniki tak przeprowadzonych badań przedstawiono w tabelach 10–12. Oceny istotności wpływu warunków karbonizacji na proces formowania się poszczególnych grup porów dokonano metodą analizy wariancyjnej (Volk 1973). Wyniki tej analizy, przedstawione w sposób syntetyczny w tabelach 13–15 wskazują, iż zjawisko ekspansji złoża wywiera istotny wpływ jedynie na proces formowania się porów grubych, czyli porów o średnicy powyżej 5000 nm. W przypadku porów o mniejszych wymiarach wyniki analizy nie dostarczyły dowodów na istotność wpływu zjawiska ekspansji złoża na proces ich formowania się.

TABELA 10

Objętość porów o promieniu < 7,5 nm w karbonizatach z pojedynczych węgla dla różnych warunków karbonizacji [cm³/g]

TABLE 10

The volume of pores with: $R < 7.5$ nm in chars obtained from single coals for various conditions of carbonization

Węgiel	Karbonizacja w stałej objętości		Karbonizacja w war. swobodnej ekspansji	
	gęstość nasypowa [kg/m ³]		gęstość nasypowa [kg/m ³]	
	800	1000	800	1000
Sośnica	0,1072	0,1093	0,1065	0,1096
Anna	0,1143	0,1166	0,1095	0,1152
1 Maj	0,0787	0,0749	0,0753	0,0723
Nowa Ruda	0,0719	0,0732	0,0723	0,0746

TABELA 11

Objętość porów o promieniu 7,5–2500 nm w karbonizatach z pojedynczych węgla dla różnych warunków karbonizacji [cm³/g]

TABLE 11

The volume of pores with: $7.5 \text{ nm} \leq R \leq 2500$ nm in chars obtained from single coals for various conditions of carbonization [cm³/g]

Węgiel	Karbonizacja w stałej objętości		Karbonizacja w war. swobodnej ekspansji	
	gęstość nasypowa [kg/m ³]		gęstość nasypowa [kg/m ³]	
	800	1000	800	1000
Sośnica	0,1639	0,1599	0,1605	0,1570
Anna	0,0930	0,0949	0,1024	0,0951
1 Maj	0,0798	0,0826	0,0765	0,0733
Nowa Ruda	0,1288	0,1254	0,1264	0,1229

TABELA 12

Porowatość karbonizatów z pojedynczych węgli dla różnych warunków karbonizacji — wyniki oznaczeń mikroskopowych [%]

TABELA 12

The porosity of chars obtained from single coals for various conditions of carbonization — microscope examination [%]

Węgiel	Karbonizacja w stałej objętości		Karbonizacja w war. swobodnej ekspansji	
	gęstość nasypowa [kg/m ³]		gęstość nasypowa [kg/m ³]	
	800	1000	800	1000
Sośnica	40,6	26,7	44,2	41,2
Anna	48,3	34,4	53,8	52,7
1 Maj	46,6	32,7	55,7	54,7
Nowa Ruda	42,0	28,7	45,5	42,8

TABELA 13

Ocena istotności różnic pomiędzy objętością porów o promieniu < 7,5 nm w karbonizatach otrzymanych w stałej objętości oraz w warunkach swobodnej ekspansji (warunek występowania istotnej różnicy pomiędzy porównywanymi wielkościami: $F \geq F_{tab}$)

TABLE 13

The significance evaluation of differences between the pore volume in chars obtained in the conditions of constant volume of the carbonization space and the pore volume in chars obtained in the conditions of free expansion — pores with: $R < 7.5$ nm (the significance criterion of evaluated differences: $F \geq F_{tab}$)

Źródło zmienności	Suma kwadratów	Stopnie swobody	F	F_{tab} dla $\alpha = 0,05$	Istotność
Mieszanka	0,00552	3	390,94	3,71	tak
Gęstość nasypowa	0,00001	1	1,33	4,96	—
Warunki karbonizacji	0,00001	1	1,55	4,96	—
Błąd	0,00005	10			
Ogółem	0,00558	15			

TABELA 14

Ocena istotności różnic pomiędzy objętością porów o promieniu 7,5—2500 nm w karbonizatach otrzymanych w stałej objętości oraz w warunkach swobodnej ekspansji (warunek występowania istotnej różnicy pomiędzy porównywanymi wielkościami: $F \geq F_{tab}$)

TABLE 14

The significance evaluation of differences between the pore volume in chars obtained in the conditions of constant volume of the carbonization space and the pore volume in chars obtained in the conditions of free expansion — pores with: $7.5 < R = 2500$ nm (the significance criterion of evaluated differences: $F \geq F_{tab}$)

Źródło zmienności	Suma kwadratów	Stopnie swobody	F	F_{tab} dla $\alpha = 0,05$	Istotność
Mieszanka	0,01554	3	497,83	3,71	tak
Gęstość nasypowa	0,00003	1	2,45	4,96	—
Warunki karbonizacji	0,00001	1	1,21	4,96	—
Błąd	0,00010	10			
Ogółem	0,01568	15			

TABELA 15

Ocena istotności różnic pomiędzy określoną mikroskopowo porowatością karbonizatów otrzymanych w stałej objętości oraz w warunkach swobodnej ekspansji (warunek występowania istotnej różnicy pomiędzy porównywanymi wielkościami: $F \geq F_{tab}$)

TABLE 15

The significance evaluation of differences between the porosity of chars obtained in conditions of constant volume of the carbonization space and the porosity of chars obtained in the conditions of free expansion — microscope examinations (the significance criterion of evaluated differences: $F \geq F_{tab}$)

Źródło zmienności	Suma kwadratów	Stopnie swobody	F	F_{tab} dla $\alpha = 0,05$	Istotność
Mieszanka	287	3	5,61	3,71	tak
Gęstość nasypowa	247	1	14,45	4,96	tak
Warunki karbonizacji	513	1	30,06	4,96	tak
Błąd	171	10			
Ogółem	1 217	15			

7. Ocena addytywnego charakteru porowatości karbonizatów węglowych

7.1. Pory o promieniu ≤ 2500 nm

Celem oceny addytywnego charakteru tej grupy porów badaniom poddano karbonizaty otrzymane z pojedynczych węgla oraz karbonizaty otrzymane z ich mieszanek. Na tym etapie badań karbonizację prowadzono do temperatury 500°C zarówno w stałej objętości, jak i w warunkach swobodnej ekspansji, stosując uziarnienie próbki 0—3 mm oraz dwie różne gęstości nasypowe (800 oraz 1000 kg/m^3). Dla każdego z karbonizatów wyznaczono doświadczalnie objętość porów o promieniu ≤ 2500 nm. Następnie dla karbonizatów otrzymanych z mieszanek węgla, zakładając addytywny charakter porowatości oraz posługując się wynikami pomiarów uzyskanymi dla poszczególnych ich składników, obliczono objętość porów za pomocą poniższego wzoru:

$$v_{\text{POR(A+B)}}(t) = \frac{\sum_{i=1}^n x_{m_i} \cdot \chi_{m_i}(t) \cdot v_{\text{POR(A+B)}_i}(t)}{\sum_{i=1}^n x_{m_i} \cdot \chi_{m_i}(t)} \quad (14)$$

gdzie:

$v_{\text{POR(A+B)}}(t)$ — objętość właściwa porów o promieniu ≤ 2500 nm w karbonizacie otrzymanym z mieszanki w temperaturze t [cm^3/g],

$v_{\text{POR(A+B)}_i}$ — objętość właściwa porów o promieniu poniżej 2500 nm w karbonizacie otrzymanym z i -tego węgla w temperaturze t [cm^3/g],

x_{m_i} — udział masowy i -tego składnika w mieszance węglowej [—],

$\chi_{m_i}(t)$ — współczynnik zmiany masy i-tego składnika w procesie karbonizacji do temperatury t [-].

Występujące w powyższym wzorze współczynniki zmiany masy wyznaczono za pomocą wzorów podanych w publikacji Strugały (2000).

W tabeli 16 zamieszczono porównanie wyników pomiarów objętości rozpatrywanej grupy porów z wartościami uzyskanymi za pomocą wzoru (14) dla karbonizatów otrzymanych z mieszanek o gęstości nasypowej 800 kg/m^3 . Istotność różnic pomiędzy wynikami pomiarów oraz obliczeń sprawdzono metodą analizy wariancyjnej, stosując test F na poziomie istotności $\alpha = 0,05$ (Volk 1973). Wyniki tej analizy (tab. 17) wskazują na brak istotnych różnic między objętością porów zmierzoną i obliczoną ze wzoru (14), co może świadczyć o addytywnym charakterze rozpatrywanej wielkości. Należy zaznaczyć, iż podobne rezultaty analizy uzyskano dla karbonizatów otrzymanych z mieszanek o gęstości nasypowej 1000 kg/m^3 .

TABELA 16

Porównanie wyników pomiarów objętości porów o promieniu $\leq 2500 \text{ nm}$ dla badanych mieszanek z wartościami obliczonymi ze wzoru (14)

TABLE 16

The comparison of the results of pore volume measurements for chars obtained from coal blends with values calculated from Eq. (14) — pores with: $R \leq 2500 \text{ nm}$

Mieszanek a	Skład	Warunki karbonizacji	Objętość porów [cm^3/g]	
			obliczona	zmierzona
nr 1	Sośnica — 70% I Maj — 30%	stała objętość	0,2350	0,2265
		swobodna ekspansja	0,2300	0,2327
nr 2	Sośnica — 42% Anna — 23% I Maj — 35%	stała objętość	0,2150	0,2117
		swobodna ekspansja	0,2119	0,2093
nr 3	Sośnica — 30% Anna — 30% I Maj — 30% Nowa Ruda — 10%	stała objętość	0,2095	0,2136
		swobodna ekspansja	0,2073	0,2031
nr 4	Sośnica — 40% I Maj — 40% Nowa Ruda — 20%	stała objętość	0,2097	0,2011
		swobodna ekspansja	0,2049	0,2041

7.2. Pory grube

W celu oceny addytywnego charakteru porowatości w zakresie tej grupy porów otrzymane wcześniej karbonizaty poddano badaniom mikroskopowym (przy powiększeniu $\times 100$). Wyniki pomiarów porowatości karbonizatów otrzymanych z pojedynczych węgli zawiera tabela 12, natomiast w tabeli 18 porównano wyniki pomiarów porowatości dla czterech badanych mieszanek z wartościami porowatości obliczonymi z poniższego wzoru, wyprowadzonego przy założeniu jej addytywnego charakteru:

TABELA 17

Ocena istotności różnic pomiędzy objętością porów o promieniu ≤ 2500 nm zmierzoną i obliczoną ze wzoru (14)
(warunek występowania istotnej różnicy pomiędzy porównywanymi wielkościami: $F \geq F_{tab}$)

TABLE 17

The significance evaluation of differences between the pore volume measured and calculated from Eq. (14) — pores
with: $R \leq 2500$ nm (the significance criterion of evaluated differences: $F \geq F_{tab}$)

Źródło zmienności	Suma kwadratów	Stopnie swobody	F	F_{tab} dla $\alpha = 0,05$	Istotność
Mieszanka	0,00163	3	53,48	3,71	tak
Sposób wyznaczenia	0,00003	1	2,73	4,96	—
Warunki karbonizacji	0,00002	1	2,14	4,96	—
Błąd	0,00010	10			
Ogółem	0,00179	15			

TABELA 18

Porównanie wyników pomiarów porowatości metodą mikroskopową z wartościami obliczonymi dla badanych
mieszanek ze wzoru (15)

TABLE 18

The comparison of the results of porosity measurements for chars obtained from coal blends with values calculated
from Eq. (15) — pores examined by means of a microscope

Miesz.	Skład	Gęstość nasykowa [kg/m ³]	Karbonizacja w war. stałej objętości		Karbonizacja w war. swobodnej ekspansji	
			porowatość [%]		porowatość [%]	
			obliczona	zmierzona	obliczona	zmierzona
nr 1	Sośnica — 70%	800	42,5	43,1	47,8	47,0
	1 Maj — 30%	1 000	28,6	29,3	45,4	43,8
nr 2	Sośnica — 42%	800	44,5	44,0	50,5	49,3
	Anna — 23% 1 Maj — 35%	1 000	30,6	30,1	48,7	46,9
nr 3	Sośnica — 30%	800	44,8	44,1	50,7	49,3
	Anna — 30% 1 Maj — 30% Nowa Ruda — 10%	1 000	31,0	30,6	48,9	47,6
nr 4	Sośnica — 40%	800	43,3	42,8	49,2	48,0
	1 Maj — 40% Nowa Ruda — 20%	1 000	29,6	29,9	47,1	46,2

$$\varepsilon_c(t) = \frac{\sum_{i=1}^n \left[\frac{x_{m_i}}{\rho_i} \cdot \chi_{v_i}(t) \cdot \varepsilon_{c_i}(t) \right]}{\sum_{i=1}^n \left[\frac{x_{m_i}}{\rho_i} \cdot \chi_{v_i}(t) \right]} \quad (15)$$

gdzie:

- $\varepsilon_c(t)$ — porowatość karbonizatu otrzymanego z mieszanki w temperaturze t [%],
 $\varepsilon_{c_i}(t)$ — porowatość karbonizatu otrzymanego z i -tego węgla w temperaturze t [%],
 $\chi_{v_i}(t)$ — współczynnik określający zmianę objętości i -tego węgla w trakcie jego karbonizacji do temperatury t [-],
 x_{m_i} — udział masowy i -tego węgla w mieszance [-],
 d_i — gęstość rzeczywista i -tego węgla [g/cm³].

Istotność różnic pomiędzy wynikami pomiarów porowatości oraz wartościami obliczonymi ze wzoru (15) sprawdzono oddzielnie dla karbonizatów otrzymanych w stałej objętości oraz w warunkach swobodnej ekspansji. W tym celu wykorzystano metodę analizy wariancyjnej (Volk 1973). Jej przebieg i wyniki końcowe przedstawiono w tabelach 19 i 20. Wyniki tej analizy świadczą, iż tylko w przypadku karbonizacji w warunkach stałej objętości porowatość określana mikroskopowo ma charakter addytywny.

TABELA 19

Ocena istotności różnic pomiędzy porowatością zmierzoną i obliczoną ze wzoru (15) dla karbonizatów otrzymanych w warunkach stałej objętości (warunek występowania istotnej różnicy pomiędzy porównywanymi wielkościami:

$$F \geq F_{tab}$$

TABLE 19

The significance evaluation of differences between the porosity measured and calculated from Eq. (15) for chars obtained in the conditions of constant volume of the carbonization space — pores examined by means of a microscope (the significance criterion of evaluated differences: $F \geq F_{tab}$)

Źródło zmienności	Suma kwadratów	Stopnie swobody	F	F_{tab} dla $\alpha = 0,05$	Istotność
Mieszanka	7,95	3	18,92	3,71	tak
Sposób wyznaczenia	0,06	1	0,43	4,96	—
Gęstość nasypowa	749,65	1	5355,21	4,96	tak
Błąd	1,40	10			
Ogółem	759,06	15			

TABELA 20

Ocena istotności różnic pomiędzy porowatością zmierzoną i obliczoną ze wzoru (15) dla karbonizatów otrzymanych w warunkach swobodnej ekspansji (warunek występowania istotnej różnicy pomiędzy porównywanymi wielkościami:

$$F \geq F_{tab}$$

TABLE 20

The significance evaluation of differences between the porosity measured and calculated from Eq. (15) for chars obtained in the conditions of free expansion — pores examined by means of a microscope (the significance criterion of evaluated differences: $F \geq F_{tab}$)

Źródło zmienności	Suma kwadratów	Stopnie swobody	F	F_{tab} dla $\alpha = 0,05$	Istotność
Mieszanka	24,40	3	81,35	3,71	tak
Sposób wyznaczenia	6,43	1	64,28	4,96	tak
Gęstość nasypowa	18,58	1	185,75	4,96	tak
Błąd	1,00	10			
Ogółem	50,41	15			

8. Ocena porowatości całkowitej ziaren karbonizatu

W niniejszej pracy dla oceny objętości porów o promieniu ≤ 2500 nm autor stosował metodę porozymetryczną, natomiast pory o większych wymiarach badane były za pomocą mikroskopu optycznego (powiększenie $\times 100$). Celem sprawdzenia możliwości wykorzystania kombinacji tych metod dla oceny porowatości całkowitej karbonizatów dokonano porównania tak wyznaczonej porowatości z wartością porowatości obliczoną za pomocą wzoru (5). Przedmiotem porównania była porowatość karbonizatów otrzymanych w warunkach stałej objętości w temperaturze o 10°C wyższej od temperatury resolidacji według Gieselera. Dla takich warunków eksperymentu objętość otrzymanego karbonizatu była równa początkowej objętości złoża ziaren węgla. Korzystając z wyników pomiarów porozymetrycznych oraz mikroskopowych, całkowitą porowatość karbonizatów wyznaczano ze wzoru:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_c(t) + [100 - \varepsilon_c(t)] \cdot \frac{v_{\text{POR(A+B)}}(t)}{v_{\text{POR(A+B)}}(t) + v_s(t)} = \varepsilon_c(t) + [100 - \varepsilon_c(t)] \cdot \frac{v_{\text{POR(A+B)}}(t)}{v_{\text{POR(A+B)}}(t) + \frac{1}{\rho(t)}} \quad (16)$$

gdzie:

- $\varepsilon(t)$ — całkowita porowatość karbonizatu otrzymanego w temperaturze t [%],
- $\varepsilon_c(t)$ — porowatość karbonizatu określona metodą mikroskopową [%],
- $v_{\text{POR(A+B)}}(t)$ — objętość właściwa porów o promieniu ≤ 2500 nm [cm^3/g],
- $v_s(t)$ — objętość właściwa substancji stałej karbonizatu [cm^3/g],
- $\rho(t)$ — gęstość rzeczywista karbonizatu [g/cm^3].

Wyniki tak określonej porowatości całkowitej porównano z wartością porowatości wyznaczonej za pomocą wzoru (5) — tabela 21. Maksymalna wartość niezgodności określenia porowatości całkowitej karbonizatów porównywanymi metodami nie przekraczała 1,2%.

TABELA 21

Porównanie wyników wyznaczenia porowatości całkowitej różnymi metodami

TABLE 21

The comparison of the results of total porosity determinations according to different methods

Węgiel	Wyznaczanie porowatości — wzór (5)				Wyznaczanie porowatości — wzór (16)				Różnica bezwzgl.
	ε^0	$\chi_m(t)$	$\chi_p(t)$	$\varepsilon(t)$	$\varepsilon_c(t)$	$v_{\text{POR(A+B)}}(t)$	$\rho(t)$	$\varepsilon(t)$	
	[%]	[-]	[-]	[%]	[%]	[cm^3/g]	[g/cm^3]	[%]	
Sośnica	41,3	0,741	1,036	58,0	40,6	0,2711	1,4125	57,0	+0,9
	26,6	0,741	1,036	47,5	26,7	0,2692	1,4125	46,9	+0,6
Anna	41,3	0,744	1,068	59,1	48,3	0,2073	1,4569	60,3	-1,2
	26,6	0,744	1,068	48,9	34,4	0,2115	1,4569	49,9	-1,0
1 Maj	41,6	0,817	1,074	55,6	46,6	0,1585	1,4733	56,7	-1,1
	27,0	0,817	1,074	44,5	32,7	0,1575	1,4733	45,4	-0,9
Nowa Ruda	43,6	0,826	1,075	56,7	42,0	0,2007	1,5262	55,6	+1,1
	29,5	0,826	1,075	45,9	28,7	0,1986	1,5262	45,3	+0,6

Podsumowanie

Uzyskane wyniki świadczą, iż zjawisko wzrostu objętości złoża ziaren węgla w okresie ich termicznego uplastycznienia wywiera istotny wpływ na formowanie się porowatej struktury karbonizatu. Zjawisko to, dotychczas pomijane, winno być uwzględnione we wszelkich modelach i analizach procesu formowania się porowatej struktury koksu. W warunkach koksovania w komorze przemysłowej wzrost objętości złoża ziaren węgla w okresie ich termicznego uplastycznienia (warstwy plastycznej) odpowiada przypadkowi pośredniemu pomiędzy karbonizacją w stałej objętości oraz karbonizacją w warunkach swobodnej ekspansji. Przyjmując jako punkt wyjścia bilans objętości złoża oraz zmiany objętości poszczególnych jego elementów w trakcie karbonizacji, wyprowadzono matematyczne wzory pozwalające prognozować porowatość całkowitą powstającego karbonizatu.

W strukturze porowatej karbonizatów węglowych wyróżniono trzy charakterystyczne grupy wymiarowe porów. Specyficzną cechą pierwszej z nich (pory o promieniu poniżej 7,5 nm) jest występowanie maksimum objętości w zakresie temperatur karbonizacji 600—800°C. Grupę drugą stanowią pory o promieniu 7,5—2500 nm, dla której to grupy objętość porów powyżej temperatur 600—800°C nie wykazuje tak wyraźnego spadku. Wspólną cechą obu grup porów jest brak zależności ich objętości od takich czynników, jak wymiar ziaren węgla i gęstość nasypowa. Ostatnią grupę stanowią pory o promieniu > 2500 nm, które formują się w przedziale temperatur uplastycznienia węgla. Na objętość tych porów silny wpływ wywierają zarówno gęstość nasypowa, jak i wymiary ziaren węgla.

Zjawisko wzrostu objętości złoża wywiera istotny wpływ jedynie na formowanie się grupy największych porów, tj. porów o promieniu > 2500 nm. Objętość porów o mniejszych wymiarach w karbonizatach otrzymanych w warunkach stałej objętości nie różniła się w istotny sposób od objętości tych porów w karbonizatach uzyskanych w warunkach swobodnej ekspansji.

Objętość porów o promieniu ≤ 2500 nm jest wielkością o charakterze addytywnym niezależnie od tego, w jakich warunkach wyprodukowano karbonizaty. W przypadku większych porów ich objętość ma charakter addytywny jedynie w karbonizatach uzyskanych w warunkach stałej objętości.

Prezentowane w tym artykule wyniki oparte zostały na badaniach laboratoryjnych przeprowadzonych w warunkach zbliżonych do panujących w komorze przemysłowej (szybkość nagrzewania, skład i ciśnienie atmosfery gazowej, właściwości i uziarnienie węgla, gęstość nasypowa). Z tego powodu wyniki te oraz sformułowane na ich podstawie wnioski mogą być pomocne dla wyjaśnienia mechanizmu formowania się porowatej struktury koksu w warunkach przemysłowych.

Niniejsza praca finansowana była ze środków KBN; praca własna AGH na 10.10.210.52.

LITERATURA

Aarna J., Suuberg E.M., 1998 — The role of porosity and surface area in carbon combustion and gasification reactions. Ext. Abstracts and Programme; Science and Technology of Carbon — Strasbourg vol. 1, s. 157.

- Albiniak A. i in., 1997 — Pore structure evolution of low rank coals during rapid and slow pyrolysis. Proc. 9th International Conference on Coal Science — Essen vol. 2, s. 785.
- Asada S. i in., 1993 — The mechanism of formation of density-distribution in lump coke made from wet coal charge. Cokemaking International 5, s. 23.
- Bała now W.G. i in., 1982 — Izuczeniejce poristoj struktury kokska s pomoszczciu mikroanalizatora Epikwant. Koks i Chimia 10, s. 17.
- BCRA, 1979 — Studies of coke texture using a computerized microscope for automatic image analysis. Carbonization Research Report No.73, Chesterfield.
- BCRA, 1981 — Microstructure and porosity and their relation to the mechanical properties of carbons and cokes. Carbonization Research Report No. 96, Chesterfield.
- BCRA, 1983 — Studies of the factors controlling the formation and development of the porous structure of coke. Carbonization Research Report No. 123, Chesterfield.
- Bratek K., Wilk P., 1989 — Nowa metoda oznaczania struktury makroporowatej koksów przy zastosowaniu analizatora obrazu Mini-Mop. Karbo – Energochemia – Ekologia 34, s. 239.
- Bratek K., Wilk P., 1992 — Badania makroporowatości koksów z wityrtów węgli gazowych i semikoksowych. Karbo – Energochemia – Ekologia 37, s. 243.
- Buchtele J. i in., 1990 — Zawislost porowitcho systemu koksua na hustotě a vlkhost vsazky a na režimu jejijho ohřevu. Hutnicke listy 6, s. 377.
- Buchtele J. i in., 1992 — Wpływ struktury substancji organicznej węgla na własności koksotwórcze i na tworzącą się teksturę koksów modelowych. Proc. 2nd International Cokemaking Process – London, vol. 2, s. 214.
- Buchtele J. i in., 1995 — Wpływ inertynitu na porowatą teksturę węgla oraz otrzymanych z nich koksów. Karbo – Energochemia – Ekologia 40, s. 76.
- Długosz A., Budzyń St., 1998 — Wpływ obróbki termicznej na kształtowanie się porowatości koksua hutniczego i elektrodowego. Karbo – Energochemia – Ekologia 43, s. 18.
- Drake L.C., Pitter H.L., 1945 — Pore size distribution in porous materials. Industrial and Engineering Chemistry – Analytical Edition 17, s. 782.
- Drake L.C., Pitter H.L., 1945 — Macropore size distributions in some typical porous substances. Industrial and Engineering Chemistry – Analytical Edition 17, s. 787.
- Eifert K.D. i in., 1971 — Untersuchung zur Kennzeichnung der Reaktionsfläche bei der Vergasung von Koksen mit Kohlenoxid. Glückauf – Forschungshefte 32, s. 237.
- Elliot M.H., Howard J.B., 1981 — Fundamentals of coal pyrolysis and hydrolyrolysis. Ed. John Wiley, New York.
- Gavalas G.R., 1980 — A random capillary model with application to char gasification at controlled rates. AIChE Journal 26, s. 577.
- Griaznow N.S., 1976 — Osnowy teoriji koksowanija. Izd. Mictałurgija, Moskwa.
- Hartwell i in., 1982 — Effect of low-volatile additives on the structure and strength of cokes. Fuel 61, s. 329.
- Hatano M., Fukada M., 1976 — Coke quality and behaviour in the blast furnacc. Ironmaking Proc. AIME 35, s. 2.
- Hautkappe J., 1986 — Untersuchungen über den Gasdruck in der plastischen Zone. Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktor-Ingenieurs – TU Berlin.
- Hays i in., 1976 — Pore structure development during coal carbonization. Part I – Behaviour of single coals. Fuel 55, s. 297.
- Heckman H., Klose W., 1994 — Beeinflussung des Durchgasungsverhaltens der plastischen Zone und des Halbkoksua. Glückauf Forschungshefte 55, s. 5.
- Heilpern S., 1969 — Badanie wpływu warunków termicznych i surowcowych na porowatą strukturę koksua w oparciu o porozymetrię ciśnieniowo-rtęciową. Koks – Smoła – Gaz 24, s. 191.
- Heilpern S., 1971 — Badania mikrostruktury koksua. Koks – Smoła – Gaz 26, s. 230.
- Heilpern S., 1971 — Wpływ stabilizacji termicznej koksua na jcego własności fizykochemiczne. Koks – Smoła – Gaz 26, s. 268.
- Jankowska i in., 1985 — Węgiel aktywny. WNT, Warszawa.
- Jasicńko S., Bratek K., 1978 — Badania fizykochemiczne własności i struktury węgla z Rybnickiego Okręgu Węglowego i otrzymanych z nich koksów. Chemia Stosowana 22, s. 235.
- Jasicńko S. i in., 1997 — Atlas mikroskopowych typów struktur występujących w węglach kamiennych i koksach. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław.

- Kasjan I.I. i in., 1987 — Wlianije usłowij počuczenia koks na jcwu poristuju strukturu. *Chimia Twierdowo Topliwa* 1, s. 97.
- Kawęcka J., 1988 — Struktura porowata węgla kamiennych. *Zeszyty Naukowe AGH nr 1212, Chemia* 8, s. 69.
- Kerckoner O., 1998 — The study of coke porous structure using automatic image analysis. *Ext. Abstracts and Programme; Science and Technology of Carbon – Strasbourg vol. 1, s. 7.*
- Klose W., Lent M., 1984 — Agglomerationskinetik von Koks-kohlenpartikeln während der Erweichung. *Chemic Ingenieur Technik* 56, s. 772.
- Klose W., Lent M., 1985 — Agglomeration kinetics of coking coal particles during the softening phase. *Fuel* 64, s. 193.
- Klose W., 1987 — The development of a comprehensive coking mechanisms. *Proc. 1st International Cokemaking Congress – Essen vol. 1, s. D1.*
- Lester E. i in., 1996 — Char characterisation using image analysis techniques. *Energy & Fuels* 10, s. 696.
- Loison R. i in., 1970 — *Le Cokc. Dunod, Paris*
- Marsh, 1981 — The relation between the coke porosity and the strength of metallurgical coke. *Proc. of the Conference on Coke Oven Techniques – Luxembourg, s. 53.*
- Mastral A.M. i in., 1992 — From coal to char. *Carbon* 30, s. 375.
- Merrick D., 1983 — Mathematical models of the thermal decomposition of coal. Part 3 – density, porosity and contraction behaviour, *Fuel* 62, s. 547.
- Miura S., Silveston P.L., 1980 — Change of pore properties during carbonization of coking coal, *Carbon* 18, s. 93.
- Muczniak D.A. i in., 1987 — Metlod uskorieńnowo opricdielienija poristosti koks. *Chimia Twierdowo Topliwa* 1, s. 17.
- Nodzeński A. i in., 2001 — Struktura porów wybranych węgla kamiennych z Dolnośląskiego Zagłębia Węglowego. *Karbo – Energochemia – Ekologia* 46, s. 2.
- Ogórek J., Wróblewska J., 1994 — Pomiar porowatości za pomocą analizy obrazowej. *Karbo – Energochemia – Ekologia* 39, s. 18.
- Oshovsky W. i in., 1998 — Statistic regulations of pores and walls distribution in coal activation products. *Ext. Abstracts and Programme; Science and Technology of Carbon – Strasbourg vol. 1, s. 303.*
- Otlík A., 1980 — Kompleksowa analiza ilościowa struktury koksów naftowych metodą statystyczną pięciopunktową. *Mat. VIII Sympozjum Przemysłu Elektrodowego, Racibórz, s. 36.*
- Pampuch R. i in., 1971 — Mikroskopowa metoda oznaczania parametrów tworzyw węglowych i grafitowych. *Zeszyty Naukowe AGH nr 275, Ceramika* 17, s. 77.
- Patrick J.W., Walker A., 1985 — Preliminary studies of the relation between the carbon texture and the strength of metallurgical coke. *Fuel* 64, s. 136.
- Patrick J.W., Walker A., 1989 — Macroporosity in cokes; its significance, measurement and control. *Carbon* 27, s. 117.
- Pluta M., 1982 — *Mikroskopia optyczna. PWN, Warszawa.*
- Pruss W., 1961 — Die Bestimmung der Porengrößen und Porenverteilung in Kohle und Koks. *Brennstoff Chemie* 42, s. 157.
- Reifenstein A.P., 1997 — Transformation of coal grains to coke microstructure. *Cokemaking International* 9, s. 45.
- Ritter H., Juranek G., 1960 — Eine neue Methode zur Untersuchung und Beschreibung der Erweichungsverhaltens von Kohlen. *Brennstoff Chemie* 4, s. 170.
- Rybak W., 1988 — Reactivity of heat-treated coals. *Fuel Processing Technology* 19, s. 107.
- Ryś J., 1995 — *Stereologia materiałów. Wyd. Fobit Design, Kraków.*
- Sakawa M., Shiraishi K., 1987 — In-situ observation of coal carbonization process and estimate of coke quality in width direction of oven chamber by computerized tomography (CT). *Proc. 1st International Cokemaking Congress – Essen vol. 1, s. D2.*
- Sato H. i in., 1998 — Effect of coal properties and porous structure on tensile strength of metallurgical coke. *Fuel* 77, s. 1203.
- Singla P.K. i in. 1983 — Pore development during carbonization of coals. *Fuel* 62, s. 645.
- Spitzer Z., 1981 — Mercury porosimetry and its application to the analysis of coal pore structure, *powder Technology* 29, s. 177
- Stiepanow J.W. i in., 1985 — Opricdielienije poristosti koks na awtomatyczskim strukturnom analizatorie Epikwant, *Koks i Chimia* 7, s. 17.

- Straka P., 1990 — Vztah tloušťky stěn hrubých poru koksu k mechanickým vlastnostem koksu po reakci s oxidem uhličitým. *Hutnik* 40, s. 203.
- Straka P., Buchtele J., 1993 — Použití analýzy obrazu ke stanovení mechanických parametrů koksu, *Hutnické Listy* 3, s. 4.
- Strugała A., Burmistrz P., 1988 — Identyfikacja czynników determinujących parametry tekstury porowatych koksów. *Koks – Smoła – Gaz* 33, s. 87.
- Strugała A., 1998 — Zmiany gęstości rzeczywistej substancji mineralnej węgla kamiennych w procesie pirolizy. *Karbo – Energochemia – Ekologia* 43, s. 105.
- Strugała A., 1998 — Substancja mineralna węgla kamiennego i jej przemiany w procesie koksowania. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi* 14, s. 9.
- Strugała A., 1999 — Substancja organiczna węgla kamiennego i jej przemiany w procesie pirolizy. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi* 15, s. 5.
- Strugała A., 2000 — Empirical relationships for the determination of true density of coal chars. *Fuel* 79, s. 743.
- Suginobe H., 1985 — Zur Veränderung der Porenverteilung im Verlauf der Verkokung und deren Auswirkung auf die Spaltzugfestigkeit und den Elastizitätsmodul von Koks. *Koks i Chimia* 6, s. 14.
- Szapiró F.L. i in., 1984 — Struktura miedziogigroskopowa koksa. *Koks i Chimia* 3, s. 18.
- Tajc E.M., 1980 — Formowanie poristych struktur koksa. *Koks i Chimia* 3, s. 18.
- Toda Y. i in., 1970 — Fine structure of carbonized coals. *Carbon*, 8, s. 565.
- Toda Y., Toyoda S., 1972 — Application of mercury porosimetry to coal. *Fuel* 51, s. 199.
- Toda Y., 1973 — A study by density measurement of changes in pore structures of coals with heat treatment. Part 1: Macropore structure. *Fuel* 52, s. 52.
- Toda Y., 1973 — A study by density measurement of changes in pore structures of coals with heat treatment. Part 2: Micropore structure. *Fuel* 52, s. 99.
- Tomczek J., Gil S., 1997 — Pore structure evolution and volatiles release during high — pressure coal pyrolysis. *Proc. 9th International Conference on Coal Science – Essen* vol. 2, s. 545.
- Volk W., 1973 — Statystyka stosowana dla inżynierów. WNT, Warszawa.
- Weishauptova Z. i in., 1992 — A change in the porous structure of coke between 1540 and 2880°C. *Carbon* 30, s. 1055.
- Zwietering P., van Krevelen D.W., 1954 — Chemical Structure and Properties of Coal. Part IV: Pore Structure, *Fuel* 33, s. 331.
- Zygourakis K., 1997 — Effect of pyrolysis conditions on the macropore structure of coal-derived chars. *Energy & Fuels* 7, s. 33.

ANDRZEJ STRUGAŁA

THE IMPACT OF COAL GRAIN BED EXPANSION WITHIN ITS TEMPERATURE RANGE OF PLASTICITY ON THE POROSITY OF ORIGINATING CHARs

Key words

Coal, carbonization, porosity

Abstract

The paper explains the influence of the increase in the volume of coal bed during its thermoplasticity stage on the process of char porous structure formation. Basing oneself on the volume balance of the particular elements of coal bed a mathematical model has been developed for the description of the influence of changes in bed volume as well as its solid phase during carbonization on the total porosity of originating chars. The model has subsequently been used to evaluate the possibility of determining the porosity by means of microscopy, mercury porosimetry and helium method. In order to give a detailed description of the impact of bed expansion on the formation of char porous structure, the pores

have been divided into three groups, i.e. pores with radius $< 7,5$ nm, pores with radius $7,5$ — 2500 nm and pores with radius > 2500 nm. The division has been made on the basis of different influence of factors like carbonization temperature, bulk density and coal grain size on the volume of these pore groups. As a result of the comparison of the pore volume in chars obtained in the conditions of constant volume and those obtained in the conditions of free expansion, the increase in the volume of the bed has been observed to significantly influence only the formation of the pores with radius > 2500 nm. Basing oneself on the examination of pore volume in chars produced from single coals and those obtained from their blends, it has been stated that volume of pores with radius ≤ 2500 nm is of additive nature. In the case of pores with radius > 2500 nm their volume is of additive nature only in chars obtained in the conditions of constant volume of the carbonization space.

The results presented in this paper are based on laboratory research carried out in the conditions similar to those in commercial coking plants (the rate of heating, the composition and pressure of gaseous atmosphere, the bulk density and the size of coal grains). For this reason the obtained results and conclusions that have been drawn, can be used to explain the process of coke porous structure formation in the conditions of a commercial coking chamber.