

ANDRZEJ STRUGAŁA*

Porowatość węgla bitumicznych

Słowa kluczowe

Węgiel kamienny, substancja organiczna, substancja mineralna, porowatość

Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki badań porowatości 18 polskich węgla bitumicznych przeprowadzonych metodą porozymetrii rtęciowej w połączeniu z oznaczeniami densymetrycznymi metodą helową. Dla badanej populacji próbek węgla stwierdzono występowanie korelacji pomiędzy objętością porów o promieniu $\leq 7,5$ nm a udziałem i strukturą substancji organicznej węgla. Tę ostatnią scharakteryzowano za pomocą jednego z cytowanych w literaturze wskaźników charakteryzujących tę strukturę. W przypadku porów o większym promieniu wykazano zależność ich objętości od udziału w węglu obu jego podstawowych składników, tj. substancji organicznej i mineralnej. Stwierdzono ponadto, iż przeważająca objętość porów w badanych węglach związana jest z porami o promieniu poniżej 2500 nm.

Wprowadzenie

Przedstawione w artykule empiryczne wzory opisujące objętość porów w węglach bitumicznych stanowiąc będą element modelu procesu formowania się porowatej struktury koksu. Pory znajdujące się w ziarnach węglowych zachowują się w zróżnicowany sposób w procesie karbonizacji. Pory w substancji organicznej węgla w zakresie temperatur uplastycznienia wskutek procesów reorganizacji jego wyjściowej struktury częściowo zanikają, a częściowo przekształcają się w tzw. pory dewolatyzyjne. Zmianom podlegają również pory związane z substancją mineralną węgla, m.in. wskutek jej zmian objętościowych (skurcz).

W wyniku wcześniejszych prac (Strugała 1993, 1994, 2000) wyznaczone zostały empiryczne zależności umożliwiające oszacowanie gęstości rzeczywistej i porowatości substancji organicz-

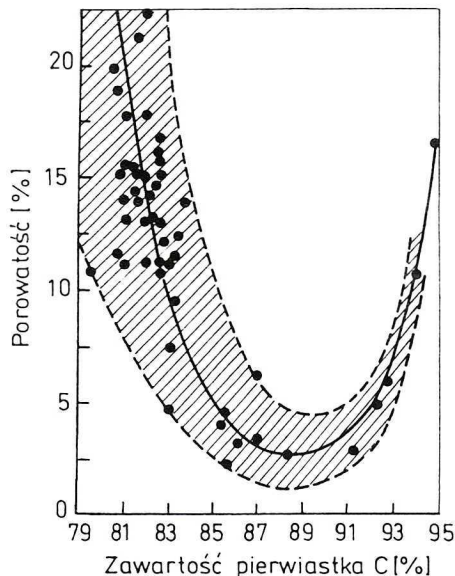
* Dr inż., Wydział Paliw i Energii AGH, Kraków

Recenzował prof. dr hab. inż. Aleksander Karcz

nej oraz mineralnej dla szerokiego spektrum węgla kamiennych. W odniesieniu do objętości porów dokładność otrzymanych wzorów nie była jednak wysoka — średni błąd kwadratowy oszacowania porowatości dla pojedynczego węgla wynosił $0,0132 \text{ cm}^3/\text{g}$. Z tych powodów konieczne było opracowanie wzorów umożliwiających dokładniejsze oszacowanie objętości porów w węglu, a także w jego substancji organicznej i mineralnej. Empiryczne zależności wyznaczone zostały tym razem dla nieco węższego spektrum węgla, a mianowicie dla węgla bitumicznych stosowanych jako komponenty przemysłowych mieszanek koksowniczych. Należy wyjaśnić, iż przyjęty w tej pracy podział porów na grupy wynika z podziału porów w karbonizatach we wspomnianym wcześniej modelu procesu formowania się porowatej struktury koksu.

1. Ogólna charakterystyka porowatej struktury węgla kamiennych

Porowatość węgla kamiennych, w zależności od ich stopnia uwęglenia, zmienia się w dość szerokim zakresie (van Krevelen i Schuyer 1959; Czaplinski, Lasoń 1965; Toda i in. 1970; Jasieńko 1978; Rybak 1988; Tomeczek, Gil 1997) (rys. 1). Znaczna jest też rozpiętość wymiarów porów; od dostrzegalnych makroskopowo szczelin i pęknięć, aż po pory o wymiarach molekularnych (Loison i in. 1970). Według Ettingera (1970) w węglach kamiennych występować mogą dwa typy rozkładów objętości porów, tj. rozkład monodispersyjny lub rozkład bidispersyjny. Pierwszy z nich występuje w tzw. „węglach tektonicznie nienaruszonych” i charakteryzuje się występowaniem wyłącznie porów o pochodzeniu endogenicznym. Objętość



Rys. 1. Zależność porowatości od stopnia metamorfizmu węgla (Kawęcka 1988)

Fig. 1. The dependence of total porosity on coal rank

tych porów zależna jest od stopnia metamorfizmu i osiąga minimum dla węgla o zawartości $C_{daf} = 88\text{--}89\%$. W przypadku „węgli naruszonych tektonicznie” występuje też druga grupa porów, tj. pory egzogeniczne. Pory te powstały w wyniku oddziaływań tektonicznych, procesów wietrzeniowych, a także wskutek naprężeń występujących w procesach eksploatacji. Ilość tych porów jest niezależna od stopnia metamorfizmu węgla i wykazuje dość duże zróżnicowanie (Gabzdyl 1978; Hołda 1988 i 1990).

Według licznych autorów, m.in. Bonda (1956), Gregg’a i Pope (1959), Ganguli i in. (1961), Seewalda i in. (1985), Bhatii (1987), Marsha (1987), oraz Haenela (1992), porowatą strukturę węgla tworzy układ porów i szczelin połączonych wzajemnie systemem kapilarnych przewężeń o wymiarach poniżej 0,8 nm. Jednak wyniki późniejszych badań sugerują raczej występowanie izolowanych submikroporów, które mogą być wszakże dostępne dla atomów helu (Larsen i in. 1995; Antxustegi i in. 1998).

2. Wpływ struktury i składu petrograficznego węgla na ich porowatość

Według szeregu autorów, m.in. Larsen i in. (1978), Marzec (1986) i Given i in. (1986), w strukturze chemicznej węgla kamiennego wyróżnić można dwa składniki. Jednym z nich jest makromolekularny szkielet, który posiada liczne puste przestrzenie o wymiarach dziesiątych części nm. Objętość tych przestrzeni (porów) jest ściśle związana ze stopniem uwęglenia.

W świetle fizycznych modeli struktury węgla jego porowatość jest związana z ilością, wymiarami i sposobem upakowania podstawowych jednostek strukturalnych (Hirsch 1954; Crawford, Marsh 1976; Oberlin 1984; Rouzaud 1990; Xu i in. 1994; Bustin i in. 1995). Wyróżnić przy tym można dwie grupy porów, tj.:

— pory pomiędzy podstawowymi jednostkami strukturalnymi, czyli aromatycznymi skupieniami skondensowanych pierścieni,

— pory pomiędzy pakietami równolegle ułożonych skupień aromatycznych.

Grupę pierwszą stanowią pory o wymiarach molekularnych; ich ilość maleje ze wzrostem stopnia uwęglenia wskutek wzajemnego zbliżania się równolegle ułożonych skupień aromatycznych. Jest to możliwe dzięki zanikowi przeszkód sterycznych (ugrupowania alifatyczne, alicykliczne, połączenia tlenowe itp.). Druga grupa porów charakteryzuje się większymi wymiarami, a jej ilość jest największa dla węgla antracytowych (Oberlin i Terriere 1975; Xu i in. 1994; Freyer 1981). Należy przy tym zaznaczyć, iż tylko część substancji organicznej związanej z wityrytem węgla o średnim i wysokim stopniu metamorfizmu wykazuje cechy struktury uporządkowanej. Pozostała jej część posiada porowatą strukturę amorficzną (Jasieńko, Pielaszek 1993).

Wyniki badań poszczególnych składników petrograficznych węgla wskazują na duże różnice ich porowatej struktury (Harris i Yust 1976; Jasieńko i Pielaszek 1993; Jasieńko i in. 1997). Najbardziej jednorodną, mezoporowatą strukturę posiadają macerały grupy inertynytu. W strukturze egzynyty dominującą rolę odgrywają makropory; pewną ilość mezoporów zaobserwowano jedynie w przypadku węgla kamiennych o najniższym stopniu metamorfizmu (węgle płomienne). Z kolei najbardziej zróżnicowaną strukturę posiadają macerały grupy wityrynytu.

Charakteryzuje je stosunkowo duży udział mikroporów. Według Harris'a i Yusta (1976) występujące w węglu mikropory związane są wyłącznie z wityrytem, co wynika z faktu, iż tylko w tych składnikach petrograficznych występują elementy uporządkowanej struktury. Porowatość wityrytu jest silnie uzależniona od stopnia metamorfizmu węgla.

Własną porowatość posiada także obecna w węglu substancja mineralna. Dokładne określenie objętości porów w tej substancji jest jednak zadaniem bardzo trudnym. Pewnych informacji na ten temat dostarczają wyniki badań porowatości skał odpadowych oraz skał towarzyszących pokładom węgla kamiennego (tab. 1). Według Tody (1973), Freyera (1981) oraz Faulona (1994) w substancji mineralnej węgla nie występują mikropory. Zdaniem Hołdy (1990) i Żółcińskiej (1990) w minerałach dominującą rolę odgrywają makropory, mezopory natomiast występują w niewielkiej ilości.

TABELA 1

Porowatość skał odpadowych oraz skał towarzyszących pokładom węgla kamiennego

TABLE 1

The porosity of mineral tailings from coal washery and underground waste

Autor:	Rodzaj skały	Objętość porów [cm ³ /g]
J. Szczerbiński, U. Smolińska (1968)	Skały odpadowe z kopalń: Anna, Marcel, Dębiczeńsko, Chwałowice:	
	— iłowce z odpadów sortowni	0,0065—0,0373
	— iłowce z kamienia szybowego	0,0160—0,0283
W. Gabzdyl (1987)	Skały towarzyszące pokładom węglowym w GZG:	
	— iłowce	0,0099—0,0185
	— mułkowce	0,0110—0,0133
	— piaskowce	0,0257—0,0567
	— żwirowce	0,0439
J. Kuhl (1955)	Skały towarzyszące pokładom węglowym w GZG:	
	— iły	0,0089—0,0297
	— mułkowce	0,0107—0,0160
	— piaskowce	0,0103—0,0906
	— żwirowce	0,0269
	— margle	0,0342
	— łupki	0,0094
	— tufity	0,0256—0,0640

3. Wyniki badań objętości porów w węglach bitumicznych

Przedmiotem badań było 18 polskich węgla bitumicznych stosowanych jako komponenty przemysłowych mieszanek koksowniczych. Zawartość substancji mineralnej w tych węglach wyznaczono za pomocą metodyki przedstawionej we wcześniejszych publikacjach (Strugała 1993, 1994, 2000). Dla scharakteryzowania struktury chemicznej i właściwości substancji organicznej badanych węgla wykorzystano wskaźniki cytowane w literaturze (Oberlin 1984; Wilkinson 1984; Kosina, Heppner 1984, 1985; Dobronravov 1985; Buchtele i in. 1992; Buchtele, Straka 1995). Do pomiarów objętości porów w węglu stosowano metodę porozymetrii rтсiowej w połączeniu z metodą helową. Charakterystykę badanych węgla oraz wyniki pomiarów objętości porów przedstawiono w tabelach 2 i 3.

TABELA 2

Charakterystyka badanych węgla oraz wyniki pomiarów objętości porów

TABLE 2

Proximate and ultimate analyses of coals and the results of pore volume measurements

Węgiel	An. techn.		Analiza elementarna						An. petrograf.			Objętość porów	
	A ^d	V ^{daf}	C ^{daf}	H ^{daf}	N ^{daf}	S _t ^d	S _p ^d	S _{SO₄} ^d	W	E	I	r ≤ 7,5 nm	r > 7,5 nm
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	cm ³ /g	cm ³ /g
Makoszowy	7,7	36,0	83,6	5,36	1,96	0,67	0,37	0,04	60	10	30	0,0151	0,0111
Szczygłowice	7,8	34,5	83,7	5,25	1,94	0,77	0,30	0,03	63	9	28	0,0169	0,0155
Sośnica I	6,8	34,4	83,1	5,16	1,88	0,85	0,41	0,06	65	9	26	0,0222	0,0113
Sośnica II	15,0	34,8	84,2	5,00	1,75	1,05	0,50	0,14	68	8	24	0,0146	0,0179
Rydułtowy	6,8	35,6	84,1	5,28	1,68	0,76	0,35	0,03	68	9	23	0,0151	0,0135
Dębieńsko I	19,0	34,9	84,2	5,30	2,41	1,15	0,65	0,08	67	7	26	0,0059	0,0202
Dębieńsko II	7,8	35,2	84,9	5,42	2,29	0,90	0,42	0,05	69	8	23	0,0089	0,0118
Anna	6,5	34,0	85,3	5,50	1,68	0,72	0,42	0,05	66	10	24	0,0069	0,0131
Jastrzębic I	7,3	25,6	88,5	4,37	2,06	0,71	0,34	0,05	61	7	32	0,0089	0,0120
Jastrzębic II	13,8	26,3	88,7	4,15	2,00	0,95	0,42	0,08	65	5	30	0,0231	0,0171
Zofiówka	7,2	28,9	88,5	4,76	2,27	0,76	0,30	0,03	74	4	22	0,0197	0,0122
I Maj	6,4	26,8	86,8	5,11	1,67	0,68	0,33	0,03	67	6	27	0,0050	0,0133
Gliwice	8,6	23,6	88,4	4,88	2,19	1,01	0,51	0,10	73	3	24	0,0202	0,0163
Moszczenica	6,8	24,2	84,5	5,42	2,20	0,90	0,45	0,09	61	4	35	0,0218	0,0153
Nowa Ruda I	8,7	26,5	87,9	5,01	1,36	0,80	0,37	0,15	57	8	35	0,0333	0,0122
N Ruda II	16,0	25,1	88,3	4,95	1,40	0,99	0,52	0,20	60	6	34	0,0645	0,0185
Victoria	8,8	18,5	91,0	4,16	1,20	1,03	0,65	0,21	75	2	23	0,0718	0,0154
Wąbrzych	7,5	16,4	89,7	4,40	1,30	0,95	0,52	0,16	74	1	25	0,0169	0,0151

TABELA 3

Zawartość substancji mineralnej oraz wskaźniki charakteryzujące strukturę i właściwości substancji organicznej badanych węgla

TABLE 3

Mineral matter content in coals and characteristics of their organic matter

Węgiel	M ^d	Wskaźniki charakteryzujące strukturę i właściwości węgla:						
		$\left(\frac{H^o}{O^o}\right)_{at}$	$\left(\frac{H^o}{C^o}\right)_{at}$	$\left(\frac{H^o}{H^o + C^o}\right)_{at}$	$\left(\frac{H^o + O^o}{C^o}\right)_{at}$	$\left(\frac{H^o}{O^o + S^o}\right)_{at}$	C ^o	V ^o
		(a), (b)	(c), (d)	(e)	(a), (b)	(f)	(a), (b)	(c)
		%	—	—	—	—	—	%
Makoszowy	8,70	11,1	0,769	0,435	0,839	10,9	84,5	36,4
Szczygłowice	8,78	12,0	0,770	0,435	0,834	11,6	84,3	34,9
Sośnica I	7,71	10,5	0,786	0,440	0,861	10,2	83,1	34,7
Sośnica II	16,87	12,6	0,713	0,416	0,769	12,1	86,1	35,6
Rydułtowy	7,69	11,1	0,753	0,430	0,821	10,9	84,9	35,9
Dębieńsko I	21,37	18,2	0,755	0,430	0,797	17,3	86,7	36,0
Dębieńsko II	8,82	15,6	0,747	0,428	0,795	15,0	86,3	35,6
Anna	7,38	14,6	0,747	0,428	0,798	14,3	86,1	34,3
Jastrzębie I	8,24	18,8	0,593	0,372	0,624	18,0	89,4	25,9
Jastrzębie II	15,50	25,0	0,561	0,360	0,584	22,8	90,5	26,8
Zofiówka	8,12	23,1	0,686	0,407	0,715	21,7	88,4	29,2
I Maj	7,24	17,0	0,706	0,414	0,748	16,4	87,6	27,0
Gliwice	9,75	23,9	0,612	0,380	0,638	22,3	89,5	23,9
Moszczenica	7,72	24,4	0,587	0,370	0,611	22,8	90,5	24,4
Nowa Ruda I	9,86	25,7	0,631	0,387	0,655	24,5	89,4	26,8
N Ruda II	18,32	31,4	0,594	0,373	0,613	30,0	90,4	25,8
Victoria	10,02	31,4	0,549	0,354	0,566	30,1	92,2	18,7
Wałbrzych	8,52	22,0	0,589	0,371	0,615	21,0	90,7	16,6

(a) — Buchtele i Straka 1995; (b) — Buchtele i in. 1992; (c) — Wilkinson 1984; (d) — Košina i Heppner 1994; (e) — Dobronravov 1985; (f) — Oberlin 1984.

4. Wyznaczenie empirycznych wzorów opisujących objętość porów w węglach bitumicznych

Początkową postać wzorów opisujących objętość obu rozpatrywanych grup porów w węglach bitumicznych wyznaczano na podstawie przedstawionych w tabeli 2 wyników pomiarów. Występujące w tych wzorach współczynniki wyznaczono stosując metodę analizy regresji. Kończącą postać wzorów, zawierającą wszystkie istotne elementy, a zarazem pozbawioną elementów nieistotnych, otrzymano posługując się metodą dołączania i odrzucania, której zasady podaje Mańczak (1976). Adekwatność tak otrzymanych wzorów sprawdzono za pomocą testu Fischera-Snedecora na poziomie istotności $\alpha = 0,05$.

4.1. Pory o promieniu $r \leq 7,5$ nm

Jako wyjściowe założenie przyjęto, iż objętość tych porów jest sumą ich objętości w substancji organicznej oraz w substancji mineralnej. Ponadto na podstawie wyników uzyskanych przez innych autorów (Buchtele i in. 1992) na tym etapie analizy statystycznej założono, że objętość rozpatrywanej grupy porów w substancji organicznej węgla związana jest ze wskaźnikiem charakteryzującym jego strukturę chemiczną i właściwość zależnością drugiego stopnia. Przy takich założeniach analizowana zależność posiadała następującą postać początkową:

$$V_{\text{POR-A}} = X_m^{\text{org}} \cdot (a_2 \cdot \gamma_{\text{at}}^2 + a_1 \cdot \gamma_{\text{at}} + a_0) + X_m^{\text{M}} \cdot b \quad (1)$$

gdzie:

- $V_{\text{POR-A}}$ — objętość porów o promieniu $\leq 7,5$ nm [cm^3/g],
- $X_m^{\text{org}}, X_m^{\text{M}}$ — udziały masowe w węglu odpowiednio substancji organicznej oraz mineralnej [-],
- γ_{at} — wskaźnik charakteryzujący strukturę węgla [-],
- a_2, a_1, a_0, b — współczynniki regresji [-].

W pierwszym etapie analizy wykazano metodą dołączania brak zasadności wprowadzenia do wzoru (1) członu trzeciego stopnia, opisującego zależność objętości porów w substancji organicznej od wskaźnika γ_{at} charakteryzującego strukturę i właściwości substancji organicznej węgla. Następnie dokonano oceny przydatności różnych postaci tego wskaźnika (tab. 3) na potrzeby szacowania objętości rozpatrywanej grupy porów, porównując w tym celu współczynniki korelacji wielokrotnej dla zależności wyrażonej wzorem (1). Na tej podstawie do dalszej analizy przyjęto stosunek atomowy, o postaci zbliżonej do wskaźnika zaproponowanego przez Oberlina (1984):

$$\gamma_{\text{at}} = \left(\frac{H^{\circ}}{O^{\circ} + S^{\circ}} \right)_{\text{at}} \quad (2)$$

W ramach kolejnych etapów analizy, stosując metodę odrzucania wyeliminowano ze wzoru (1) występujące w nim elementy nieistotne. W wyniku takiego postępowania otrzymano końcową postać analizowanej zależności, którą przedstawia wzór:

$$V_{\text{POR-A}} = X_m^{\text{org}} \left[0,000369 \cdot \left(\frac{H^o}{O^o + S^o} \right)_{\text{at}}^2 - 0,011884 \cdot \left(\frac{H^o}{O^o + S^o} \right)_{\text{at}} + 0,10435 \right] \quad (3)$$

W kolejnym etapie analizy sprawdzono, czy skutek odrzucenia z początkowej postaci wzoru elementów nieistotnych, najlepszą dokładność oszacowania nadal gwarantuje wskaźnik struktury węgla wyrażony wzorem (2). Zamieszczone w tabeli 4 wyniki potwierdzają słuszność wyboru tego właśnie wskaźnika. W końcowym etapie analizy istotność wzoru (3) potwierdzono za pomocą testu F-Snedecora na poziomie istotności $\alpha = 0,05$ (tab. 5). W tabeli 5 podano także

TABELA 4

Ocena przydatności wybranych wskaźników charakteryzujących strukturę substancji organicznej węgla na potrzeby opisu objętości porów w węglu

TABLE 4

Evaluation of the selected coefficients related to the structure and properties of coal organic matter to be utilised for total pore volume approximation

Wzór	$V_{\text{POR-A}} = X_m^{\text{org}} \cdot (a_2 \cdot Y_{\text{at}}^2 + a_1 \cdot Y_{\text{at}} + a_0)$						
Wskaźnik γ_{at}	$\left(\frac{H^o}{O^o} \right)_{\text{at}}$	$\left(\frac{H^o}{C^o} \right)_{\text{at}}$	$\left(\frac{H^o}{H^o + C^o} \right)_{\text{at}}$	$\left(\frac{H^o + O^o}{C^o} \right)_{\text{at}}$	$\left(\frac{H^o}{O^o + S^o} \right)_{\text{at}}$	C^o	V^o
Współczynnik korelacji R	0,9940	0,8507	0,8600	0,8655	0,9953	0,9054	0,7743

TABELA 5

Ocena istotności i dokładności wzoru (3) opisującego objętość w węglu porów o promieniu $r \leq 7,5$ nm

TABLE 5

Investigation of the adequacy and the accuracy of the regression function (Eq. 3)

Postać wzoru:				
$V_{\text{POR-A}} = X_m^{\text{org}} \left[0,000369 \cdot \left(\frac{H}{O + S} \right)_{\text{at}}^2 - 0,011884 \cdot \left(\frac{H}{O + S} \right)_{\text{at}} + 0,10435 \right]$				
N = 18	k = 3	R = 0,9953	F = 783,85	$F_{\text{kr}}(0,05) = 3,68$
Ocena adekwatności otrzymanego wzoru: $F > F_{\text{kr}}(0,05)$				
Odchylenie standardowe: $\sigma(\hat{y}) = 0,0017 \text{ cm}^3/\text{g}$				

wielkość odchylenia standardowego, będącego miarą dokładności aproksymacji objętości tej grupy porów za pomocą otrzymanego wzoru (3).

Wyniki tak przeprowadzonej analizy wskazują, iż obecność rozpatrywanej grupy porów w węglu jest związana z jego substancją organiczną. Wniosek taki jest zgodny z przytoczonymi już wcześniej opiniami innych autorów (Toda 1973; Freyer 1983 oraz Faulon i in. 1994).

4.2. Pory o promieniu: $7,5 \text{ nm} < r \leq 7500 \text{ nm}$

Na podstawie wyników wstępnej analizy uzyskanych wyników pomiarów, jak też wyników uzyskanych przez innych autorów (Buchtele i in. 1992), jako początkową postać wzoru opisującego objętość tej grupy porów przyjęto:

$$V_{\text{POR-B}} = X_m^{\text{org}} \cdot (a_1 \cdot \gamma_{\text{at}} + a_0) + X_m^{\text{M}} \cdot b \quad (4)$$

gdzie:

$V_{\text{POR-B}}$ — objętość porów o promieniu: $7,5 < r \leq 7500 \text{ nm}$ [cm^3/g],

$X_m^{\text{org}}, X_m^{\text{M}}$ — udziały masowe w węglu odpowiednio substancji organicznej i mineralnej [-],

a_1, a_0, b — współczynniki regresji [-].

W wyniku podobnego postępowania jak w przypadku porów o promieniu $r \leq 7,5 \text{ nm}$ otrzymano następującą końcową postać wzoru opisującego objętość tej grupy porów w węglach bitumicznych:

$$V_{\text{POR-B}} = 0,0090 \cdot X_m^{\text{org}} + 0,06138 \cdot X_m^{\text{M}} \quad (5)$$

Istotność tak otrzymanego wzoru zbadano za pomocą testu F-Snedecora na poziomie istotności $\alpha = 0,05$ (tab. 6). W tabeli 6 podano także wielkość odchylenia standardowego. Wyniki przeprowadzonej analizy wykazały dla badanej populacji węgla brak istotnej zależności

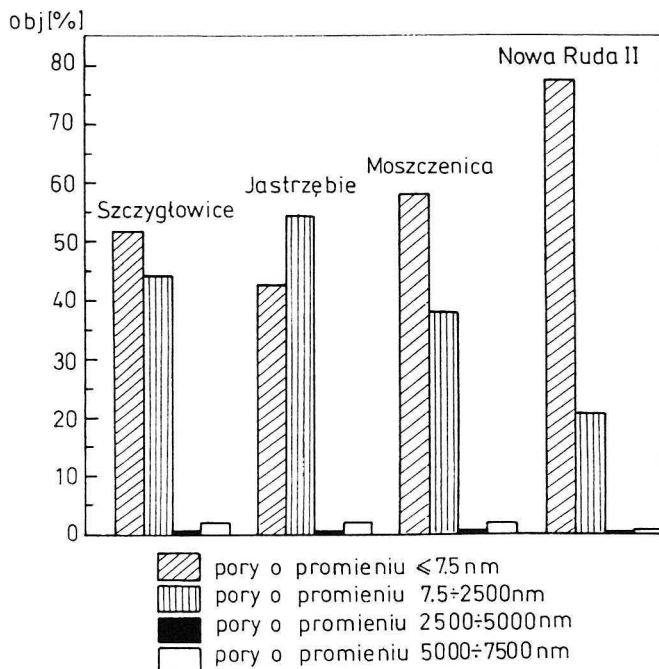
TABELA 6

Ocena istotności i dokładności wzoru (5) opisującego objętość w węglu porów o promieniu: $7,5 < r \leq 7500 \text{ nm}$

TABLE 6

Investigation of the adequacy and the accuracy of the regression function (Eq. 5)

Postać wzoru:				
$V_{\text{POR-B}} = 0,0090 \cdot X_m^{\text{org}} + 0,06138 \cdot X_m^{\text{M}}$				
N = 18	k = 2	R = 0,8537	F = 42,9	$F_{\text{kr}}(0,05) = 4,49$
Ocena adekwatności otrzymanego wzoru: $F > F_{\text{kr}}(0,05)$				
Odchylenie standardowe: $\sigma(\hat{y}) = 0,0015 \text{ cm}^3/\text{g}$				



Rys. 2. Udział poszczególnych grup wymiarowych porów w ogólnej objętości porów w węglu

Fig. 2. Percentage of selected groups of pores in total pore volume of coal

między objętością tej grupy porów a strukturą węgla i jego właściwościami scharakteryzowanymi za pomocą wskaźników podanych w tabeli 3. Istotny wpływ na objętość rozpatrywanej grupy porów wywiera natomiast zawartość substancji mineralnej w węglu.

Na podkreślenie zasługuje fakt, iż dominująca część objętości porów związana jest z porami, których promień nie przekracza 2500 nm. Na rysunku 2 dla czterech badanych węgli przedstawiono udziały poszczególnych grup wymiarowych porów w całkowitej objętości porów. Tego typu rozkład objętości wystąpił też w przypadku pozostałych badanych węgli. Podobny charakter rozkładu porów w węglu zaobserwowali także Toda (1973), Spitzer (1981), Nodzeński (1990) oraz Ceglarska-Stefańska (1990 i 1993).

Podsumowanie

Uzyskane wyniki pomiarów oraz ich statystyczna analiza pozwalają na sformułowanie następujących wniosków dotyczących badanej populacji węgla bitumicznych:

1. Objętość porów o promieniu $r \leq 7,5 \text{ nm}$ jest zależna od udziału w węglu substancji organicznej oraz jej struktury chemicznej; wyniki analizy statystycznej w połączeniu z wynikami innych autorów pozwalają na przyjęcie założenia, iż ten typ porów nie występuje w substancji mineralnej węgla.

2. Dla badanej populacji węgla w aspekcie opisu objętości porów o promieniu $r \leq 7,5$ nm najbardziej przydatny dla scharakteryzowania struktury substancji organicznej jest wskaźnik wyrażony wzorem:

$$\gamma_{at} = \left(\frac{H^o}{O^o + S^o} \right)_{at}$$

3. Pory o promieniu 7,5—7500 nm występują zarówno w substancji organicznej, jak i substancji mineralnej węgla. Objętość tych porów uzależniona jest od udziału w węglu obu tych substancji, nie stwierdzono natomiast istotnego wpływu struktury substancji organicznej węgla, scharakteryzowanej za pomocą przedstawionych w tabeli 3 wskaźników.

4. Analiza rozkładu objętości porów w zależności od ich wymiarów wskazuje, iż przeważająca część tej objętości zawarta jest w porach o promieniu $r \leq 2500$ nm.

Badania, których wyniki zostały przedstawione w tym artykule, były częściowo finansowane ze środków KBN: projekt AGH No. 10.210.52

LITERATURA

- Antxustegi M.M. i in., 1998 — Development of porosity in Pittsburgh No.8 coal char as investigated by contrast-matching small-angle neutron scattering and gas adsorption techniques. *Energy & Fuels* 12, s. 542.
- Bhatia S.K., 1987 — Modelling the pore structure of coal. *A.I.Ch.E.J.* 33, s. 1707.
- Bond R.L., 1956 — Capillary structure of coals. *Nature* 178, s. 104.
- Bustin R.M. i in., 1995 — Natural graphitization of anthracite — experimental consideration. *Carbon* 33, s. 679.
- Buchtele J. i in., 1992 — Wpływ struktury substancji organicznej węgla na własności koksotwórcze i na tworzącą się teksturę kokсів modelowych. *Proc. 2nd International Cokemaking Process, London, vol. 2, s. 214.*
- Buchtele J., Straka P., 1995 — Wpływ inertynitu na porowatą teksturę węgla oraz otrzymanych z nich kokсів. *Karbo-Energochemia-Ekologia* 3, s. 76.
- Ceglarska-Stefańska G., 1990 — Współzależność procesów sorpcyjnych i dylatometrycznych zachodzących w układach: węgle kamiennie-para wodna, dwutlenek węgla, metan. *Zeszyty Naukowe AGH nr 1371, Chemia* 16, s. 18.
- Ceglarska-Stefańska G., Brzóska K., 1993 — Sorpcja pary wodnej na koncentraty wityrnytu. *Zeszyty Naukowe AGH nr 13545, Chemia* 16, s. 191.
- Crawford D., Marsh H., 1976 — High-resolution electron microscopy of disordered carbon. *Fuel* 55, s. 251.
- Czapliński A., Lasoń M., 1965 — Sorpcja dwutlenku węgla przy wysokich ciśnieniach na węglach kamiennych o różnym stopniu metamorfizmu. *Archiwum Górnicztwa* 10/1, s. 53.
- Dobronravov W.F., 1985 — Diejstwielnaja plotnost kamiennych uglej kak funkcija ich gieneticzeskich osobiennotiej. *Chimia Twierdowo Topliwa* 1, s. 16.
- Ettinger I.L., 1970 — Poristaja struktura iskopajemych uglej. *Chimia Twierdowo Topliwa* 2, s. 22.
- Faulon J.L. i in., 1994 — Correlation between microporosity and fractal dimension of bituminous coal based on computer generated models. *Energy & Fuels* 8, s. 408.
- Freyer J.R., 1981 — The micropore structure of disordered carbons determined by high resolution electron microscopy. *Carbon* 19, s. 431.
- Gabzdyl W., 1978 — Wybrane zagadnienia z petrografii węgla. *Skrypt Pol. Śląskiej nr 803, Gliwice.*
- Ganguli N.C. i in., 1961 — Surface area of coal. *Fuel* 40, s. 525.
- Given P.H. i in., 1986 — The concept of a mobile or molecular phase within the macromolecular network of coals — a debate. *Fuel* 65, s. 155.

- Gregg S.J., Pope M., 1959 — Some observations on the specific surface of coals. *Fuel* 38, s. 501.
- Haenel M., 1992 — Recent progress in coal structure research. *Fuel* 71, s. 1211.
- Harris L.A., Yust Ch.S., 1976 — Transmission electron microscope observations of porosity in coal. *Fuel* 55, 2.233.
- Hirsch P.B., 1954 — X-ray scattering from coals. *Proc. Royal Soc. A* 226, s. 143.
- Hołda S., 1988 — Wytrzymałość węgla i jej zmiany pod wpływem sorpcji cieczy i gazów. *Zeszyty Naukowe AGH nr 1215, Chemia* 9, s. 73.
- Hołda S., 1990 — Wpływ sorpcji gazów, par i cieczy na wytrzymałość skał. Górótwór jako ośrodek wielofazowy. T. 2, AGH Kraków, Red. J. Litwiniszyn, s. 443.
- Jasieńko S., 1978 — The nature of coking coals. *Fuel* 57, s. 131.
- Jasieńko S., Pielaszek J., 1993 — Metody rentgenowskie w badaniach struktury węgla. Wyd. Fundacji im. W. Świątosławskiego, Warszawa.
- Jasieńko S. i in., 1997 — Atlas mikroskopowych struktur występujących w węglach kamiennych i koksach. Oficyna Wydawnicza Pol. Wrocławskiej, Wrocław.
- Kawęcka J., 1988 — Struktura porowata węgla kamiennych. *Zeszyty Naukowe AGH nr 1212, Chemia* 8, s. 69.
- Košina M., Heppner P., 1984 — Macerals in bituminous coals and the coking process. Part 1: Effect of basic coal properties on the process of thermal degradation. *Fuel* 63, s. 838.
- Košina M., Heppner P., 1985 — Macerals in bituminous coals and the coking process. Part 2: Coal mass and coke mechanical properties. *Fuel* 64, s. 53.
- Kuhl J., 1955 — Petrograficzna klasyfikacja skał towarzyszących pokładom węgla w Zagłębiu Górnego Śląska, Komunikat GIG nr 171, Katowice.
- Larsen J.W., Kovač J., 1978 — Organic Chemistry of Coal. A.C.S. Symp. Series No 71, Ed. Larsen J.W., Washington.
- Larsen J.W. i in., 1995 — Pore structure of the Argonne Premium Coals. *Energy & Fuels* 9, s. 324.
- Loison R. i in., 1970 — *Le Coke*, Ed. Dunod, Paris.
- Mańczak K., 1976 — Technika planowania eksperymentu. WNT, Warszawa.
- Marsh H., 1987 — Adsorption methods to study microporosity in coals and carbons — a critique. *Carbon* 25, s. 49.
- Marzec A., 1986 — Macromolecular and molecular model of coal structure. *Fuel Processing Technology* 14, s. 39.
- Nodzeński A., 1990 — Wysokociśnieniowa desorpcja dwutlenku węgla z węgla kamiennych w aspekcie procesu uwalniania gazu z pokładu węglowego. *Zeszyty Naukowe AGH nr 1383, Chemia* 17, s. 44.
- Oberlin A., Terriere C., 1975 — Graphitization studies of anthracites by high resolution electron microscopy. *Carbon* 13, s. 367.
- Oberlin A., 1984 — Carbonization and graphitization. *Carbon* 22, s. 521.
- Rouzaud J.N., 1990 — Contribution of transmission electron microscopy to the study of coal carbonisation processes. *Fuel Processing Technology* 24, s. 55.
- Rybak W., 1988 — Reactivity of heat treated coals. *Fuel Proc. Technology* 19, s. 107.
- Seewald H. i in., 1985 — Coal structure. *Proceedings International Conference on Coal Science*, Sydney, s. 54.
- Strugała A., 1993 — Gęstość rzeczywista substancji nieorganicznej węgla kamiennych. *Karbo-Energochemia-Ekologia* 6, s. 112.
- Strugała A., 1993 — Wyznaczanie gęstości rzeczywistej substancji organicznej węgla kamiennych. *Karbo-Energochemia-Ekologia* 7, s. 143.
- Strugała A., 1993 — Gęstość rzeczywista substancji organicznej węgla kamiennych — model matematyczny. *Karbo-Energochemia-Ekologia* 8, s. 168.
- Strugała A., 1993 — Porowatość węgla — model matematyczny. *Karbo-Energochemia-Ekologia* 11, s. 232.
- Strugała A., 1994 — Empirical formulae for calculation of real density and total pore volume of hard coals. *Fuel* 73, s. 1781.
- Strugała A., 2000 — Empirical relationships for the determination of true density of coal chars. *Fuel* 79, s. 743.
- Szczerbiński J., Smolińska U., 1968 — Charakterystyka mineralogiczno-chemiczna skał odpadowych z niektórych kopalń ROW oraz możliwości ich wykorzystania. Komunikat GIG nr 273, Katowice.
- Toda Y., 1973 — A study by density measurement of changes in pore structures of coals with heat treatment. Part 1 — Micropore structure. *Fuel* 52, s. 36.
- Toda Y., 1973 — A study by density measurement of changes in pore structures of coals with heat treatment. Part 2 — Macropore structure. *Fuel* 52, s. 99.
- Toda Y. i in., 1970 — Fine structure of carbonized coals. *Carbon* 8, s. 565.

- Tomczek J., Gil S., 1997 — Pore structure evolution and volatiles release during high pressure coal pyrolysis. Proceedings 9th International Conference on Coal Science, Essen vol. 2, s. 545.
- van Krevelen D.W., Schuyler J., 1959 — Węgiel — Chemia węgla i jego struktura. PWN, Warszawa.
- Wilkinson H.C., 1984 — Correspondence between the composition and plastic properties of British coals and the structural properties and reactivity of the corresponding cokes. Fuel 63, s. 101.
- Xu Y. i in., 1994 — Pore size distribution of coals and chars from western Canada. Fuel 73, s. 1797.
- Żółcińska J., 1991 — Badania struktury porowatej węgla kamiennych i piaskowców metodami sorpcyjnymi. Górotwór jako ośrodek wielofazowy. T. 3, AGH, Kraków, red. J. Litwiniszyn, s. 379.

ANDRZEJ STRUGAŁA

POROSITY OF BITUMINOUS COALS

Key words

Coal, organic matter, mineral matter, porosity

Abstract

The results of the total pore volume examination of 18 Polish bituminous coals are presented in the paper. The research was carried out by the mercury porosimetry in connection with the mercury and helium density measurements. For the tested population of coals it was stated that there occurred a correlation between the volume of pores with the radius smaller than 7.5 nm and the mass proportion and structure of the organic matter of coal. The structure was characterised by means of a structural index similar to the one suggested by Oberlin. In the case of pores greater than 7.5 nm it was proved that their volume depended only on the mass proportion in coal of both of the basic components, i.e. organic and mineral matter. Moreover, it was stated that the predominant volume of pores in the examined coals was connected with the pores with radius $r \leq 2500$ nm.