

ANDRZEJ STRUGAŁA*

Empiryczne zależności dla prognozowania uzysku i gęstości rzeczywistej karbonizatów powstających w przedziale temperatur uplastycznienia węgla

Słowa kluczowe

Węgiel, karbonizacja, gęstość rzeczywista

Streszczenie

W artykule przedstawiono wzory umożliwiające prognozowanie uzysku i gęstości rzeczywistej karbonizatów węglowych powstających w okresie termicznego uplastycznienia węgla. W tym okresie karbonizacji luźne ziarna węglowce przekształcają się w zwartą strukturę koksu. Zmiany masy i gęstości rzeczywistej węgla w tym okresie mają duże znaczenie praktyczne, gdyż determinują zmiany objętościowe substancji węglowej. Te ostatnie decydują z kolei o porowatości formującej się w tym czasie struktury koksu. Z tego powodu wzory opisujące zmiany masy i gęstości rzeczywistej węgla na tym etapie karbonizacji stanowią ważny element modelu zachowania się poszczególnych składników mineralnych podczas koksowania, wyprowadzono i zweryfikowano wzory opisujące zmiany masy i gęstości substancji mineralnej karbonizowanych węgli. W następnym etapie, opierając się na wynikach badań laboratoryjnych, wyprowadzono wzory opisujące zmiany masy i gęstości rzeczywistej substancji organicznej karbonizowanych węgli w okresie ich termicznego uplastycznienia. Przy wyprowadzaniu tych wzorów przyjęto, iż w tym okresie karbonizacji substancję organiczną można umownie podzielić na substancję organiczną nie przeobrażonego jeszcze termicznie węgla oraz substancję organiczną powstającego półkoksu. Przebieg procesu przekształcania się wyjściowego węgla w półkoksa opisano za pomocą funkcji przemiany $\alpha_p(t)$, której postać wyznaczono na podstawie wyników eksperymentalnych. W ostatniej części artykułu, opierając się na wcześniej przyjętym założeniu oraz wykorzystując funkcję $\alpha_p(t)$, wyprowadzono i zweryfikowano wzory opisujące zmiany gęstości rzeczywistej substancji organicznej węgla w okresie ich termicznego uplastycznienia. Prezentowane w tym artykule wzory oparte zostały na wynikach badań laboratoryjnych, które przeprowadzone zostały w warunkach zbliżonych do panujących w komorze koksowniczej (szybkość nagrzewania, ciśnienie i skład atmosfery gazowej, właściwości i uziarnienie węgla). Z tego względu wzory te mogą być wykorzystane przy opracowaniu modelu procesu koksowania w skali przemysłowej.

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

Wprowadzenie

Zjawisko termicznego uplastycznienia węgla odgrywa w procesie koksowania decydującą rolę, gdyż umożliwia przekształcenie się luźnych ziaren węgla w zwartą strukturę koksu. Uplastyczniony węgiel posiada zdecydowanie odmienne właściwości fizykochemiczne zarówno od wyjściowego węgla, jak też od powstającego w wyższych temperaturach półkoksu i koksu. Z reologicznego punktu widzenia w rozpatrywanym okresie węgiel zachowuje się jak płyn nienewtonowski, a konkretnie jak reostabilny płyn nie posiadający granicy pełzania (Read i in. 1985; Strugała 1999; Rozwadowski 2001). Pomimo wieloletnich starań, mechanizm zjawiska termicznego uplastycznienia węgla nie został dotąd w sposób kompleksowy i jednoznaczny wyjaśniony. Główną przyczyną takiego stanu upatrywać należy w braku znajomości fizykochemicznej struktury węgla. W jednym z poprzednich artykułów zaprezentowany został przegląd prezentowanych w literaturze poglądów na temat struktury substancji organicznej węgla i jej zmiany podczas pirolizy (Strugała 1999). Żadna z tych koncepcji nie posiada jednak cech modelu kompleksowego, choć w określonych sytuacjach mogą one dość dobrze tłumaczyć zachowanie się węgla czy wskazywać możliwości przebiegu różnych procesów. Brak pełnej znajomości struktury węgla, jak również mechanizmu jego pirolizy w znacznym stopniu utrudnia opracowanie teoretycznego modelu procesu koksowania, w tym także zmian, jakim podlega węgiel w okresie termicznego uplastycznienia. W tej sytuacji jedynym możliwym rozwiązaniem jest oparcie się na modelach empirycznych. Taką właśnie drogę wybrano w tej pracy do sporządzenia ilościowego opisu zmian masy oraz gęstości rzeczywistej węgla w okresie ich termicznego uplastycznienia. Przy opracowaniu tych opisów oparto się na często przyjmowanym w takich przypadkach założeniu, iż węgiel można traktować jako układ dwóch faz, tj. substancji organicznej oraz substancji mineralnej (Strugała 1993, 1994, 2000; Niac 2000). Przy takim założeniu zmiany masy i gęstości rzeczywistej są wypadkową zmian, jakim podlegają obie substancje tworzące węgiel.

1. Przykłady modeli opisujących zmiany masy węgla w okresie jego termicznego uplastycznienia

Jeden z pierwszych ilościowych opisów przebiegu zmian masy węgla w okresie jego termicznego uplastycznienia zawarty został w matematycznym modelu procesu odgazowania (Postrzednik 1981, 1998). Przyjęto w nim, iż zmiany masy są wynikiem wyłącznie zmian masy substancji organicznej węgla. Autor wprowadził dwa pojęcia, tj. odgazowanie zupełne oraz odgazowanie całkowite. To pierwsze charakteryzuje stan, jaki osiągnięty zostaje po dostatecznie długim czasie karbonizacji w danej temperaturze. Pojęcie drugie charakteryzuje natomiast stan, jaki osiągnięty zostaje po dostatecznie długim czasie karbonizacji w odpowiednio wysokiej temperaturze, tzn. powyżej temperatury zakończenia procesów odpowiedzialnych za zmiany masy podczas karbonizacji węgla. Dla scharakteryzowania węgla w stanie odgazowania zupełnego autor posłużył się tzw. stosunkiem odgazowania zupełnego, zdefiniowanym jako:

$$Z_T^{\text{def}} = 1 - \frac{m_o^d(T)}{m_o^d} \quad (1)$$

gdzie:

- Z_T — stosunek odgazowania zupełnego dla temperatury T [-],
- T — końcowa temperatura karbonizacji [K],
- m_o^d — masa substancji organicznej w suchym węglu [g],
- $m_o^d(T)$ — masa substancji organicznej w karbonizacie otrzymanym w temperaturze T (po dostatecznie długim czasie karbonizacji) [g].

Na podstawie wyników cytowanych w literaturze badań autor opracował zależności pozwalające wyznaczyć wartości tego stosunku dla trzech charakterystycznych etapów karbonizacji.

Jak już wspomniano, osiągnięcie stanu odgazowania zupełnego wymaga odpowiednio długiego czasu. W warunkach nagrzewania z liniowym wzrostem temperatury przebieg procesu pirolizy opisuje równanie:

$$dZ = -(Z - Z_T) \cdot \frac{k(T)}{q} \cdot dT \quad (2)$$

gdzie:

- Z — stosunek odgazowania osiągnięty po czasie karbonizacji τ [-],
- τ — czas karbonizacji,
- q — szybkość wzrostu temperatury (nagrzewania) [K/min],
- $k(T)$ — współczynnik szybkości przemiany [1/s].

Analiza danych eksperymentalnych pozwoliła autorowi na opracowanie aproksymacji funkcyjnych współczynnika $k(T)$ dla poszczególnych etapów karbonizacji, w tym także dla okresu uplastycznienia węgla.

Jak podaje sam autor, błąd względny tak opracowanych aproksymacji funkcyjnych jest jednak dość duży (ok. 9%), co w znacznym stopniu ogranicza ich przydatność w prognozowaniu zmian masy węgla bitumicznych w okresie ich termicznego uplastycznienia.

Według Radki i Mianowskiego (1998) procesy przebiegające w zakresie temperatur uplastycznienia węgla obejmują zarówno fizykochemiczną transformację substancji organicznej węgla, jak i formowanie się struktury koksu. Pierwsza z wymienionych grup procesów przebiega w obszarze kinetycznym, druga natomiast w obszarze dyfuzyjnym. Należy zaznaczyć, iż w pewnym przedziale temperatur oba te obszary mogą się pokrywać. Dla opisu przebiegu procesu w okresie termicznego uplastycznienia węgla autorzy zaproponowali następujące układy równań:

— dla obszaru kinetycznego

$$-\ln(1 - \alpha_K) = \frac{A_K \cdot R \cdot T^2}{q \cdot E} \cdot \exp\left[-\frac{E}{RT}\right] \quad (3)$$

gdzie:

$$\alpha_K = \frac{m_{D,i} - m(T)}{m_{K,i} - m_{K,f}} \quad (4)$$

— dla obszaru dyfuzyjnego

$$-\ln(1 - \alpha_D) = \frac{A_D}{q} \cdot (T - T_{D,i}) \quad (5)$$

gdzie:

$$\alpha_D = \frac{m_{D,i} - m(T)}{m_{D,i} - m_{D,f}} \quad (6)$$

oraz

- α_K, α_D — współczynnik przemiany odpowiednio w obszarze kinetycznym i obszarze dyfuzyjnym [-],
- A_K, A_D — współczynniki częstości odpowiednio dla obszaru kinetycznego i dyfuzyjnego [1/min],
- R — uniwersalna stała gazowa równa 8,314 [J/(mol·K)],
- T — końcowa temperatura karbonizacji [K],
- E — energia aktywacji dla obszaru kinetycznego [kJ/mol],
- q — szybkość wzrostu temperatury (nagrzewania) [K/min],
- $m_{K,i}, m_{K,f}$ — masa próbki odpowiednio na początku oraz końcu przedziału temperatur obszaru kinetycznego [g],
- $m_{D,i}, m_{D,f}$ — masa próbki odpowiednio na początku oraz końcu przedziału temperatur obszaru dyfuzyjnego [g],
- $T_{D,i}$ — temperatura, dla której $\alpha_D = 0$ [K].

Należy zaznaczyć, iż omawiany model opracowany został celem wyjaśnienia charakteru reakcji determinujących przebieg poszczególnych etapów procesu uplastycznienia węgla. Jego ewentualne wykorzystanie dla prognozowania przebiegu zmian masy węgla w okresie uplastycznienia wymagałoby każdorazowo wcześniejszego przeprowadzenia badań termogravimetrycznych.

W świetle powyższych uwag uzasadnione jest podjęcie próby opracowania modelu umożliwiającego dokładne prognozowanie zmian masy węgla w okresie ich termicznego uplastycznienia w oparciu o powszechnie stosowane parametry charakteryzujące fizykochemiczne właściwości karbonizowanego węgla.

2. Zmiany masy węgla bitumicznych w okresie ich termicznego uplastycznienia

2.1. Ustalenie ogólnej postaci zależności opisującej przebieg zmian masy

Wybór ogólnej postaci rozpatrywanej zależności dokonany został w oparciu o następujące założenia:

— zmiany masy karbonizowanego węgla w przedziale temperatur uplastycznienia są wynikiem zmian, jakim podlega zarówno jego substancja organiczna, jak również jego substancja mineralna,

— w okresie uplastycznienia węgla substancję organiczną karbonizatu można w sposób umowny podzielić na dwie części, tj. substancję organiczną wyjściowego węgla oraz substancję organiczną powstającego półkoku,

— w rozpatrywanym okresie zmiany masy substancji organicznej węgla są wynikiem dwóch równolegle przebiegających procesów, tj. przekształcania się w substancji organicznej wyjściowego węgla w substancję organiczną półkoku oraz przemianami termicznymi, jakim podlega powstający półkok w miarę dalszego wzrostu temperatury,

— szybkość procesu przekształcania się substancji organicznej wyjściowego węgla w substancję organiczną półkoku można opisać za pomocą funkcji $\alpha_p(t)$,

— jako miarę zmiany masy można przyjąć współczynnik uzysku, będący ilorazem masy po zakończeniu karbonizacji do masy początkowej rozpatrywanej substancji.

Przy powyższych założeniach przebieg zmian masy karbonizowanego węgla w okresie jego uplastycznienia można opisać równaniem:

$$U^{pl}(t) = x_M \cdot U_M(t) + x_o \cdot U_o^{pl}(t) = x_M \cdot U_M(t) + x_o \cdot \alpha_p(t) + x_o \cdot [1 - \alpha_p(t)] \cdot U_o^c(t) \quad (7)$$

gdzie:

$U^{pl}(t)$ — współczynnik uzysku karbonizatu podczas karbonizacji do temperatury t , leżącej w obszarze uplastycznienia węgla [–],

x_M — udział masowy substancji mineralnej w węglu [–],

x_o — udział masowy substancji organicznej w węglu [–],

$U_M(t)$ — współczynnik uzysku substancji mineralnej węgla podczas karbonizacji do temperatury t [–],

$U_o^{pl}(t)$ — współczynnik uzysku dla całej substancji organicznej karbonizatu podczas karbonizacji do temperatury t , leżącej w obszarze uplastycznienia węgla [–],

$U_o^c(t)$ — współczynnik uzysku dla substancji organicznej półkoku podczas karbonizacji do temperatury t [–],

$\alpha_p(t)$ — funkcja opisująca stopień przekształcenia węgla w półkok w okresie termicznego uplastycznienia [–],

t — końcowa temperatura karbonizacji [°C].

Pierwszy z członów występujących po prawej stronie równania (7) przedstawia zmianę masy substancji mineralnej węgla. Drugi z członów równania opisuje przebieg zmian masy substancji

organicznej węgla w wyniku jego przekształcania się w karbonizat. Szybkość przebiegu tego procesu opisuje funkcja $\alpha_p(t)$; wyznaczenie jej postaci jest jednym z celów tej pracy. Ostatni z członów równania (7) przedstawia zmiany masy związane z powstawaniem karbonizatu oraz przemianami, jakim podlega on w miarę dalszego wzrostu temperatury.

2.2. Zmiany masy substancji mineralnej

W pracach dotyczących substancji mineralnej węgla oraz jej zachowania się podczas pirolizy bardzo często dokonuje się umownego podziału tej substancji na dwie części, tj. część „ciężką” (głównie piryt) oraz pozostałe, znacznie lżejsze minerały (Strugała 1993, 1994). Uwzględniając taki podział, występujący we wzorze (7) współczynnik uzysku dla substancji mineralnej węgla $U_M(t)$ można przedstawić wzorem:

$$U_M(t) = \frac{U_{h-M} \cdot 1,871 \cdot S_p^d}{M^d} + \frac{U_{l-M}(t) \cdot (M^d - 1,871 \cdot S_p^d)}{M^d} \quad (8)$$

gdzie:

- M^d — zawartość substancji mineralnej w wyjściowym węglu [%],
- S_p^d — zawartość siarki pirytowej w wyjściowym węglu [%],
- $U_{h-M}(t)$ — współczynnik uzysku dla części „cięższej” subst. mineralnej [-],
- $U_{l-M}(t)$ — współczynnik uzysku dla „lekkich” składników mineralnych [-].

Występujący we wzorze (8) iloczyn: $1,871 \cdot S_p^d$ wyraża procentową zawartość pirytu w wyjściowym węglu. Zawartość substancji mineralnej w węglu M^d może być wyznaczona eksperymentalnie lub obliczona za pomocą jednego z licznych, cytowanych w literaturze wzorów empirycznych (Strugała 1993, 1994).

Dla opisu zmian masy „lekkiej” części substancji mineralnej podczas karbonizacji można wykorzystać empiryczne zależności podane w jednej z wcześniejszych prac (Strugała 2000):

$$\begin{aligned} U_{l-M}(t) = & 0,09 \cdot 10^{-6} \cdot t^2 - 0,19 \cdot 10^{-3} \cdot t + \\ & + (0,05 \cdot 10^{-6} \cdot t^2 - 0,09 \cdot 10^{-3} \cdot t + 0,03) \cdot [\text{CO}_2]_{l-M} + \\ & + (0,08 \cdot 10^{-6} \cdot t^2 - 0,12 \cdot 10^{-3} \cdot t + 0,04) \cdot [\text{Fe}]_{l-M} + \\ & + (0,02 \cdot 10^{-6} \cdot t^2 - 0,04 \cdot 10^{-3} \cdot t) \cdot [\text{S}_{\text{SO}_4}]_{l-M} \end{aligned} \quad (9)$$

gdzie:

- $[\text{CO}_2]_{l-M}$ — zawartość CO_2 w „lekkiej” części substancji mineralnej [%],
- $[\text{Fe}]_{l-M}$ — zawartość żelaza w „lekkiej” części substancji mineralnej [%],
- $[\text{S}_{\text{SO}_4}]_{l-M}$ — zaw. siarki siarczanowej w „lekkiej” części substancji mineralnej [%],
- t — końcowa temperatura karbonizacji [$^{\circ}\text{C}$].

Dla węgla, których skład substancji mineralnej spełnia poniższe warunki:

$$[\text{CO}_2]_{\text{I-M}} \leq 10\%$$

$$[\text{Fe}]_{\text{I-M}} \leq 7,5\%$$

$$[\text{S}_{\text{SO}_4}]_{\text{I-M}} \leq 5\%$$

– współczynnik $U_{\text{I-M}}(t)$ wyznaczyć można za pomocą poniższej zależności:

$$U_{\text{I-M}}(t) = 0,34 \cdot 10^{-6} \cdot t^2 - 0,59 \cdot 10^{-3} \cdot t + 1,144 \quad (10)$$

Dla oceny dokładności aproksymacji zmian masy tej części substancji mineralnej podczas karbonizacji w przedziale temperatur 350—550°C wyniki tej aproksymacji porównano z wynikami obliczeń dla 77 cytowanych w literaturze składów substancji mineralnej węgla oraz towarzyszących im skał (tab. 1). Obliczenia te przeprowadzono wykorzystując podane w tabeli 2 wartości współczynników uzysku dla poszczególnych składników substancji mineralnej. Wartości te wyznaczone zostały w oparciu o przedstawiony we wcześniejszych publikacjach model przemian, jakim podlegają te składniki w procesie koksowania (Strugała 1998, 2000). Wyniki porównania wykazały, iż średni błąd kwadratowy aproksymacji współczynnika uzysku dla podanych w tabeli 2 przykładów substancji mineralnej za pomocą wzoru (9) wynosi: $\delta = 0,0047$, a za pomocą wzoru (10): $\delta = 0,0027$.

Dla opisu zmian masy „ciężkiej” części substancji mineralnej wykorzystano wyniki badań nad zachowaniem się piryty w procesie koksowania (Gryglewicz 1995, 1992; Ibarra i in. 1994; Merkiel, Suchy 1991). W tabeli 3 zamieszczono wyznaczone w oparciu o wyniki tych badań wartości wskaźnika opisującego przebieg rozkładu piryty $\beta_{\text{pir}}(t)$. Przyjmując, iż proces rozkładu piryty rozpoczyna się w temperaturze 350°C, wartość wskaźnika $\beta_{\text{pir}}(t)$ można wyznaczyć ze wzoru:

$$\beta_{\text{pir}}(t) = \exp \left\{ -c_1 \cdot \left(\frac{t-350}{100} \right)^2 \cdot \exp \left[-\frac{c_2}{\left(\frac{t-350}{100} \right)} \right] \right\} \quad (11)$$

gdzie:

$\beta_{\text{pir}}(t)$ — wskaźnik opisujący przebieg rozkładu piryty podczas koksowania [–],

c_1, c_2 — współczynniki.

Korzystając z przedstawionych w tabeli 3 danych doświadczalnych wyznaczono wartości występujących w powyższym wzorze współczynników:

$$c_1 = 22,0052$$

$$c_2 = 5,2062$$

Wykaz analizowanej substancji mineralnej

Reference data on mineral matter

Autor	Metoda oceny składu mineralogicznego	Badany materiał	Ilość prób
Mielecki (1968)	Obliczanie ze składu popiołu i zawartości siarki pirytowej	Węgla kamienne górnosląskie z warstw: — libiąskich — łaziskich — orzeskich — rudzkich — siodłowych — porębskich	6
Mielecki (1957)	Obliczanie ze składu popiołu i zawartości siarki pirytowej	Węgla kamienne z kopalń rejonu gliwickiego: — Knurów I — surowy — Knurów I — wzbogacony — Knurów II — surowy — Knurów II — wzbogacony — Makoszowy I — Makoszowy II — Makoszowy III	7
Mielecki (1948)	Obliczanie ze składu popiołu i zawartości siarki pirytowej	Węgla kamienne z kopalń: — Pokój — Karol — Szombierki — Łagiewniki — Śląsk — Paweł	9
Kuhl (1955)	Badanie składników rozpuszczalnych w H ₂ O, HCl oraz mikroskopowa analiza pozostałości po niskotemperaturowym spicplaniu	Węgiel kamienny z kop. 1Maj: — pokład 12 A — pokład 14	2
Winnicki (1964)	Analiza mikroskopowa i chemiczna	Witrynyty z kop. Siemianowice: — profil 1 — profil 2	10
Szczerbiński, Smolińska (1968)	Analiza mikroskopowa, rentgenograficzna i chemiczna	Odpady z sortowni kopalń: — Marcel — Dębieniecko — Chwałowice — Anna	10
Kuhl (1961)	Analiza mikroskopowa, chemiczna i uzupełniająca badania właściwości fizyko mechanicznych	Skały towarzyszące pokładom węgla w Zagłębiu Górnosląskim	33

TABELA 2

Wartości wskaźników uzysku poszczególnych składników substancji mineralnej węgla podczas jego karbonizacji

TABLE 2

Coefficients of yield for the selected components of mineral matter in coal

	Końcowa temperatura karbonizacji [°C]				
	350	400	450	500	550
Halit, sylwin, hydrofillit	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Gips	0,735	0,623	0,484	0,467	0,457
Anhydryt	0,929	0,788	0,612	0,591	0,578
Epsomit	0,449	0,371	0,274	0,262	0,256
Sól MgSO ₄ bezwodna	0,920	0,761	0,561	0,537	0,523
Melanteryt	0,611	0,546	0,503	0,474	0,425
Kalcyt	1,000	1,000	1,000	1,000	0,973
Magnezyt	1,000	0,870	0,739	0,609	0,478
Dolomit	1,000	1,000	0,940	0,881	0,821
Syderyt	0,981	0,924	0,658	0,620	0,620
Apatyty (nie zaw. wody i grup hydroksyl.)	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Kaolinit	1,000	0,998	0,893	0,883	0,871
Haloizyt	1,000	0,998	0,893	0,883	0,872
Allofan	0,920	0,910	0,905	0,901	0,898
Muskowit, tremolit	0,992	0,990	0,988	0,985	0,982
Serycyt	0,996	0,996	0,996	0,996	0,996
Illit	0,954	0,951	0,948	0,945	0,942
Montmorillonit (typ Wyoming)	0,976	0,975	0,974	0,973	0,972
Chloryt, biotyt	1,000	1,000	1,000	1,000	0,943
Skalenic	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Kwarc, chalcedon	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Opal	0,890	0,890	0,890	0,890	0,890
Hematyt	0,967	0,967	0,967	0,967	0,967
Rutyl, korund	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Gibbsyt	0,850	0,850	0,850	0,850	0,850
Goethyt	1,000	0,869	0,869	0,869	0,869
CaO, MgO, CaO + K ₂ O, Na ₂ O + K ₂ O, GeO ₂	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Siarka	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

TABELA 3

Wartości wskaźnika opisującego przebieg rozkładu pirytu $\beta_{\text{pir}}(t)$ podczas karbonizacji

TABLE 3

Values of the coefficient $\beta_{\text{pir}}(t)$ which characterizes pyrite decomposition during carbonization

Temperatura koksowania [°C]	$\beta_{\text{pir}}(t)$
360	1,00
400	0,99
450	0,89
500	0,21
600	0,02
700	0,02
900	0,00
1 000	0,00

Współczynnik korelacji dla tak wyznaczonej postaci równania regresji wynosi $r = 0,9997$ a średni błąd kwadratowy aproksymacji $\delta = 0,0115$.

Wykorzystując wskaźnik $\beta_{\text{pir}}(t)$, przebieg zmian masy „ciężkiej” części substancji mineralnej podczas koksowania można opisać zależnością:

$$U_{h-M}(t) = \beta_{\text{pir}}(t) + \frac{87,911}{119,975} \cdot [1 - \beta_{\text{pir}}(t)] \quad (12)$$

gdzie:

87,911 — masa cząsteczkowa pirotynu,
119,975 — masa cząsteczkowa pirytu.

2.3. Zmiany masy substancji organicznej

Zgodnie z przyjętymi wcześniej założeniami, współczynnik uzysku dla całej substancji organicznej w przedziale temperatur uplastycznienia przedstawia wzór:

$$U_o^{\text{pl}}(t) = \alpha_p(t) + [1 - \alpha_p(t)] \cdot U_o^{\text{c}}(t) \quad (13)$$

gdzie:

$\alpha_p(t)$ — funkcja opisująca stopień przekształcenia węgla w półkoks w okresie termicznego uplastycznienia.

Występujący w powyższym wzorze współczynnik $U_o^{\text{c}}(t)$ można wyznaczyć wykorzystując poniższy zestaw wzorów (Strugała 2000):

$$U_0^c(t) = \frac{1 - X^o}{1 - X^o(t)} \quad (14)$$

$$X^o = \frac{V^d - \{1 - U_M(850)\} \cdot M^d}{100 - M^d} \quad (15)$$

$$X^o(t) = 0,177 \cdot 10^{-6} \cdot t^2 - 0,397 \cdot 10^{-3} \cdot t + 0,241 \quad (16)$$

gdzie:

- X^o — wyrażenie określające tę część substancji organicznej węgla, która w warunkach oznaczania zawartości części lotnych nie tworzy stałej pozostałości [-],
- $X^o(t)$ — wyrażenie określające tę część substancji organicznej koksu, która w warunkach oznaczania zawartości części lotnych nie tworzy stałej pozostałości [-],
- V^d — zawartość części lotnych w wyjściowym węglu [%],
- $U_M(850)$ — współczynnik uzysku dla substancji mineralnej węgla przy temperaturze karbonizacji $t = 850^\circ\text{C}$ [-],
- C^{daf} — zawartość pierwiastka C w wyjściowym węglu [%].

Wykorzystanie wzoru (13) do opisu zmian masy substancji organicznej węgla w okresie jego termicznego uplastycznienia wymaga wyznaczenia postaci funkcji $\alpha_p(t)$.

2.4. Ustalenie ogólnej postaci funkcji $\alpha_p(t)$

Ustalając ogólną postać funkcji $\alpha_p(t)$ jako punkt wyjścia przyjęto funkcję stosowaną dla opisu przebiegu procesu pirolizy węgla w warunkach ogrzewania węgla ze stałą szybkością (Juntgen, van Heek 1970, 1979; Porada 1984; Karcz, Porada 1990):

$$\frac{c}{c_0} = \exp\left[-\frac{k_0}{m} \cdot \frac{RT^2}{E} \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\right] \quad (17)$$

gdzie:

- c — stężenie reagenta przy temperaturze T ,
- c_0 — początkowe stężenia reagenta,
- k_0 — współczynnik częstości,
- R — uniwersalna stała gazowa,
- T — temperatura pirolizy,
- E — energia aktywacji,
- m — szybkość nagrzewania.

Uwzględniając fakt, iż proces uplastycznienia rozpoczyna się po przekroczeniu pewnej charakterystycznej dla danego węgla temperatury, funkcja $\alpha_p(t)$ przyjmuje postać:

$$\alpha_p(t) = \exp \left\{ -k_1 \cdot \left(\frac{t - \Theta_A}{100} \right)^2 \cdot \exp \left[-\frac{k_2}{\left(\frac{t - \Theta_A}{100} \right)} \right] \right\} \quad (18)$$

gdzie:

- Θ_A — temperatura początkowa procesów odpowiedzialnych za zmianę masy substancji organicznej węgla,
 k_1, k_2 — współczynniki.

Jako początkową temperaturę procesów odpowiedzialnych za zmianę masy substancji organicznej węgla przyjęto temperaturę mięknięcia t_1 według Gieselera. Ponadto na wstępnym etapie analizy założono, iż występujące we wzorze (18) współczynniki k_1 oraz k_2 , które determinują szybkość przebiegu wspomnianych procesów powiązać można z szerokością przedziału temperatur uplastycznienia danego węgla przy pomocy zależności liniowych:

$$k_1 = a_1 \cdot \left(\frac{t_3 - t_1}{100} \right) + a_0 \quad (19)$$

$$k_2 = b_1 \cdot \left(\frac{t_3 - t_1}{100} \right) + b_0 \quad (20)$$

gdzie:

- a_1, a_0, b_1, b_0 — współczynniki,
 t_1, t_3 — temperatury mięknięcia i resolidacji według Gieselera [°C].

2.5. Wyznaczenie końcowej postaci funkcji $\alpha_p(t)$

Celem wyznaczenia wartości współczynników: a_1, a_0, b_1, b_0 oraz ustalenia końcowej postaci wzoru (18), jak również statystycznej oceny jego istotności wykorzystano wyniki badań laboratoryjnych. Przedmiotem tych badań były karbonizaty otrzymane z 10 polskich węgla bitumicznych, których charakterystykę przedstawiono w tabelach 4—7. Gęstość rzeczywistą węgla oznaczano metodą helową, natomiast gęstość rzeczywistą substancji mineralnej oraz organicznej, a także udziały masowe tych substancji w węglu obliczono za pomocą wzorów podanych w publikacjach (Strugała 1999, 2000). Zawartość CO_2 , Fe oraz siarki siarczanowej w „lekkiej” części substancji mineralnej obliczono ze wzorów:

TABELA 4

Analiza techniczna i clementarna badanych węgli

TABLE 4

Proximate and ultimate analyses of examined coals

Węgiel	A ^d [%]	V ^d [%]	C ^d [%]	H ^d [%]	N ^d [%]	S _t ^d [%]	S _p ^d [%]	S _{SO₄} ^d [%]
Szczygłowice	7,8	31,8	76,9	4,93	2,37	0,87	0,33	0,03
Sośnica	6,8	32,1	76,7	5,02	2,36	0,94	0,31	0,05
Dębieńsko	7,8	32,2	78,7	4,90	2,06	0,90	0,26	0,02
Anna	6,5	31,8	79,8	4,97	1,98	0,78	0,24	0,02
Zofiówka	7,2	26,8	81,2	4,64	2,55	0,76	0,42	0,03
1 Maj	6,4	25,1	81,3	4,79	1,72	0,74	0,17	0,01
Gliwice	8,6	21,5	80,9	4,13	1,97	1,01	0,22	0,11
Moszczenica	6,8	22,6	83,5	4,08	2,68	0,90	0,49	0,02
Nowa Ruda	8,7	24,2	80,6	4,24	2,47	0,99	0,58	0,21
Victoria	8,8	16,9	83,1	3,80	0,66	1,12	0,35	0,02

TABELA 5

Zakres temperatur plastyczności badanych węgli według Gieselera

TABLE 5

The Gieseler temperatures of examined coals

Węgiel	t ₁ [°C]	t _{max} [°C]	t ₃ [°C]	t ₁ - t ₃ [°C]
Szczygłowice	373	422	491	118
Sośnica	371	426	475	104
Dębieńsko	375	425	458	83
Anna	374	438	464	90
Zofiówka	384	444	480	96
1 Maj	383	461	489	106
Gliwice	388	454	488	100
Moszczenica	391	449	484	93
Nowa Ruda	403	451	478	75
Victoria	418	444	461	43

TABELA 6

Zawartość substancji mineralnej (M^d), gęstość rzeczywista substancji węglowej ogółem (ρ), gęstość rzeczywista substancji mineralnej (ρ_M) oraz gęstość rzeczywista substancji organicznej (ρ_o) badanych węgla

TABLE 6

True densities of: coal (ρ), mineral matter (ρ_M) and organic matter (ρ_o) as well as mineral matter content (M^d) in examined coals

Węgiel	M^d [%]	ρ [g/cm ³]	ρ_M [g/cm ³]	ρ_o [g/cm ³]
Szczygłowice	8,8	1,3717	2,8221	1,3070
Sośnica	7,7	1,3620	2,8294	1,3058
Dębieńsko	8,8	1,3733	2,8022	1,3091
Anna	7,3	1,3627	2,8102	1,3094
Zofiówka	8,2	1,3852	2,8580	1,3246
1 Maj	7,2	1,3706	2,7874	1,3187
Gliwice	9,6	1,4229	2,7852	1,3523
Moszczenica	7,7	1,4217	2,8891	1,3636
Nowa Ruda	9,9	1,4191	2,8768	1,3444
Victoria	9,9	1,4545	2,8165	1,3810

TABELA 7

Wybrane wskaźniki charakteryzujące badane węgle

TABLE 7

Selected characteristics of examined coals

Węgiel	Węgiel	Popiół	Substancja mineralna — cz. „lekka”		
	$[(CO_2)_M^d]$ [%]	$[Fe_2O_3]_{pop}$ [%]	$[CO_2]_{1-M}$ [%]	$[Fe]_{1-M}$ [%]	$[SO_4]_{1-M}$ [%]
Szczygłowice	0,53	11,95	6,48	4,45	0,37
Sośnica	0,49	11,73	6,88	4,04	0,70
Dębieńsko	0,78	12,04	9,38	5,17	0,24
Anna	0,61	12,09	8,90	4,97	0,29
Zofiówka	0,37	10,86	4,99	2,44	0,40
1 Maj	0,27	11,33	3,92	5,21	0,15
Gliwice	0,82	11,97	8,92	5,75	1,20
Moszczenica	0,15	9,39	2,21	0,29	0,29
Nowa Ruda	0,45	8,81	5,11	0,35	2,38
Victoria	0,46	12,03	4,98	4,71	0,22

$$[\text{CO}_2]_{\text{I-M}} = \frac{100}{M^{\text{d}} - 1,871 \cdot S_{\text{p}}^{\text{d}}} \cdot [(\text{CO}_2)_{\text{p}}^{\text{d}}] \quad (21)$$

$$[\text{Fe}]_{\text{I-M}} = \frac{M^{\text{d}}}{M^{\text{d}} - 1,871 \cdot S_{\text{p}}^{\text{d}}} \cdot \left\{ 0,699 \cdot [\text{Fe}_2\text{O}_3]_{\text{pop}} \cdot \frac{A^{\text{d}}}{M^{\text{d}}} - 0,871 \cdot S_{\text{p}}^{\text{d}} \cdot \frac{100}{M^{\text{d}}} \right\} \quad (22)$$

$$[\text{S}_{\text{SO}_4}]_{\text{I-M}} = \frac{S_{\text{SO}_4}^{\text{d}}}{M^{\text{d}} - 1,871 \cdot S_{\text{p}}^{\text{d}}} \cdot 100 \quad (23)$$

gdzie:

- $[(\text{CO}_2)_{\text{M}}^{\text{d}}]$ — zawartość CO_2 w węglanach w próbce suchego węgla [%],
 $[\text{Fe}_2\text{O}_3]_{\text{pop}}$ — zawartość Fe_2O_3 w popiele [%],
 $S_{\text{SO}_4}^{\text{d}}$ — zawartość siarki siarczanowej w węglu [%].

Karbonizaty wyprodukowano w retorcie laboratoryjnej. Proces karbonizacji węgla o uziarnieniu poniżej 3 mm prowadzono w atmosferze gazów pirolitycznych ze stałą szybkością nagrzewania około 4 K/min. Współczynniki uzysku dla otrzymanych karbonizatów podano w tabeli 8, a wyznaczono je na podstawie wyników pomiarów masy próbki przed i po zakończeniu karbonizacji. Współczynniki uzysku dla substancji mineralnej karbonizatów obliczono za pomocą wzorów (8), (10), (11) i (12), natomiast współczynniki uzysku dla całej substancji organicznej karbonizatów obliczono ze wzoru:

$$U_{\text{o}}^{\text{pl}}(t) = \frac{U^{\text{pl}}(t) - x_{\text{M}} \cdot U_{\text{M}}(t)}{x_{\text{o}}} \quad (24)$$

Udziały masowe substancji mineralnej i organicznej w otrzymanych karbonizatach obliczono ze wzorów:

$$x_{\text{M}}(t) = \frac{x_{\text{M}} \cdot U_{\text{M}}(t)}{x_{\text{M}} \cdot U_{\text{M}}(t) + x_{\text{o}} \cdot U_{\text{o}}^{\text{pl}}(t)} \quad (25)$$

$$x_{\text{o}}(t) = \frac{x_{\text{o}} \cdot U_{\text{o}}^{\text{pl}}(t)}{x_{\text{M}} \cdot U_{\text{M}}(t) + x_{\text{o}} \cdot U_{\text{o}}^{\text{pl}}(t)} \quad (26)$$

gdzie:

- $x_{\text{M}}(t)$ — udział masowy substancji mineralnej w karbonizacie [-],
 $x_{\text{o}}(t)$ — udział masowy całej substancji organicznej w karbonizacie [-].

Eksperymentalne wartości wskaźników uzysku karbonizatów (U^{Pl}) dla różnych temperatur karbonizacji (t)

TABLE 8

Experimental data concerning the yield of char (U^{Pl}) for various temperatures of carbonization (t)

Węgiel									
Szczygłowice		Sońnica		Dębicńsko		Anna		Zofiówka	
t [°C]	$U^{Pl}(t)$ [-]	t [°C]	$U^{Pl}(t)$ [-]	t [°C]	$U^{Pl}(t)$ [-]	t [°C]	$U^{Pl}(t)$ [-]	t [°C]	$U^{Pl}(t)$ [-]
385	0,990	390	0,991	385	0,995	385	0,990	395	0,999
410	0,951	410	0,930	400	0,943	410	0,908	415	0,955
425	0,914	425	0,804	410	0,900	425	0,815	430	0,913
440	0,845	435	0,782	420	0,852	440	0,803	445	0,835
460	0,790	445	0,756	435	0,806	455	0,765	455	0,820
480	0,766	470	0,745	460	0,755	470	0,744	470	0,811
500	0,741	500	0,730	500	0,738	500	0,740	500	0,800
Węgiel									
1 Maj		Gliwice		Moszczenica		Nowa Ruda		Victoria	
t [°C]	$U^{Pl}(t)$ [-]	t [°C]	$U^{Pl}(t)$ [-]	t [°C]	$U^{Pl}(t)$ [-]	t [°C]	$U^{Pl}(t)$ [-]	t [°C]	$U^{Pl}(t)$ [-]
395	0,990	405	0,998	400	0,991	415	0,984	425	0,995
420	0,968	420	0,968	420	0,983	430	0,962	435	0,975
430	0,920	430	0,941	435	0,936	440	0,902	445	0,956
440	0,904	440	0,928	450	0,900	450	0,885	450	0,930
460	0,838	455	0,900	465	0,866	470	0,841	470	0,924
480	0,828	480	0,865	480	0,850	485	0,833	500	0,903
500	0,816	500	0,854	500	0,848	500	0,824	—	—

W celu ustalenia końcowej postaci funkcji $\alpha_p(t)$ przeprowadzono analizę statystyczną opartą na metodzie dołączania i odrzucania (Mańczak 1976). W pierwszym etapie tej analizy poddano statystycznej ocenie wzór (13), w którym funkcja $\alpha_p(t)$ wyrażona została wzorem (18), a współczynniki k_1 oraz k_2 wzorami (19) i (20). W tym celu, stosując metodę analizy regresji oraz zamieszczone w tabeli 8 wartości współczynników uzysku $U_0^{Pl}(t)$, wyznaczono wartości współczynników a_1 , a_0 , b_1 i b_2 we wzorach (19) oraz (20), a także wartość współczynnika korelacji dla tak otrzymanego równania regresji. Następnie stosując metodę dołączania sprawdzono

celowość uwzględnienia członów wyższego stopnia w równaniach opisujących zależność współczynników k_1 oraz k_2 od szerokości zakresu temperatur uplastycznienia węgla ($t_3 - t_1$), tj. celowość stosowania poniższych postaci rozpatrywanych współczynników:

$$k_1 = a_2 \cdot \left(\frac{t_3 - t_1}{100} \right)^2 + a_1 \cdot \left(\frac{t_3 - t_1}{100} \right) + a_0 \quad (27)$$

$$k_2 = b_2 \cdot \left(\frac{t_3 - t_1}{100} \right)^2 + b_1 \cdot \left(\frac{t_3 - t_1}{100} \right) + b_0 \quad (28)$$

Zamieszczone w tabeli 9 wyniki tego etapu analizy nie dostarczają dowodów na istotność członów a_2 i b_2 . W następnym etapie analizy, stosując metodę odrzucania dokonano oceny istotności członów a_1 , a_0 , b_1 oraz b_0 . Przedstawione w tabeli 10 wyniki tego etapu analizy potwierdziły istotność współczynników a_1 , a_0 oraz b_1 . W efekcie przeprowadzonego postępowania uzyskano następującą końcową postać funkcji $\alpha_p(t)$:

$$\alpha_p(t) = \exp \left\{ \left[11,6495 \cdot \left(\frac{t_3 - t_1}{100} \right) - 18,1874 \right] \cdot \left(\frac{t - t_1}{100} \right)^2 \cdot \exp \left[0,4709 \cdot \frac{(t_3 - t_1)}{(t - t_1)} \right] \right\} \quad (29)$$

W ostatnim etapie analizy, stosując test F-Snedecora (Volk 1973) potwierdzono istotność tak otrzymanej postaci funkcji regresji (tab. 11).

TABELA 9

Badanie funkcji regresji wyrażonej wzorem (18) — etap I: dołączanie
(kryterium istotności dołączanego członu: $F' \geq F'_{cr}$)

TABLE 9

Examination of the regression function expressed by Eq. (18) — stage I: adjoining
(The significance criterion of adjoined element: $F' \geq F'_{cr}$)

	Postać wyjściowa — wzór (18)	Dołączenie członu ze współczynnikiem:	
		a_2	b_2
Liczba pomiarów (N)	69	69	69
Liczba współczynników regresji (k)	4	5	5
Współczynnik korelacji (R)	0,99398	0,99404	0,99401
Wartość testu cząstkowego (F')	—	0,64	—
Krytyczna wartość testu (F'_{cr} dla $\alpha = 0,05$)	—	3,99	—

TABELA 10

Badanie funkcji regresji wyrażonej wzorem (18) — etap II: odrzucanie
(kryterium istotności odrzucanego członu: $F' \geq F'_{cr}$)

TABLE 10

Examination of the regression function expressed by Eq. (18) — stage II: rejecting
(The significance criterion of rejected element: $F' \geq F'_{cr}$)

	Postać wyjściowa — wzór (18)	Odrzucenie członu ze współczynnikiem:			
		a_1	a_2	b_1	b_2
Krok 1					
Liczba pomiarów (N)	69	69	69	69	69
Liczba współczynników regresji (k)	4	3	3	3	3
Współczynnik korelacji (R)	0,99398	0,99238	0,99034	0,99279	0,99398
Wartość testu cząstkowego (F')	—	—	—	—	0,00
Krytyczna wartość testu (F'_{cr} dla $\alpha = 0,05$)	—	—	—	—	3,99
Krok 2					
Liczba pomiarów (N)	69	69	69	69	—
Liczba współczynników regresji (k)	3	2	2	2	—
Współczynnik korelacji (R)	0,99398	0,98607	0,97424	0,98615	—
Wartość testu cząstkowego (F')	—	—	—	85,25	—
Krytyczna wartość testu (F'_{cr} dla $\alpha = 0,05$)	—	—	—	3,99	—

TABELA 11

Ocena adekwatności funkcji regresji wyrażonej wzorem (29) (kryterium adekwatności: $F \geq F_{cr}$)

TABLE 11

Adequacy of regression function expressed by Eq. (29) (The criterion of adequacy: $F \geq F_{cr}$)

Liczba pomiarów (N)	69
Liczba współczynników regresji (k)	3
Współczynnik korelacji (R)	0,99398
Wartość testu (F)	2716,14
Krytyczna wartość testu (F_{cr} dla $\alpha = 0,05$)	3,14
Średni błąd kwadratowy prognozy (σ)	0,0092

3. Gęstość rzeczywista karbonizatów powstających w przedziale temperatur uplastycznienia węgla

3.1. Ogólna postać zależności opisującej gęstość rzeczywistą karbonizatów

Zmiany gęstości rzeczywistej karbonizowanego węgla są wypadkową zmian zarówno gęstości rzeczywistej, jak również masy obu składników substancji węglowej, tj. substancji organicznej oraz substancji mineralnej. Przedstawia to poniższa zależność:

$$d^{pl}(t) = \left[\frac{x_M(t)}{d_M(t)} + \frac{x_o^{pl}(t)}{d_o^{pl}(t)} \right]^{-1} = \left[\frac{M^d \cdot U_M(t)}{100 \cdot U^{pl}(t)} + \frac{(100 - M^d) \cdot U_o^{pl}(t)}{100 \cdot U^{pl}(t)} \right]^{-1} \quad (30)$$

gdzie:

- $d^{pl}(t)$ — gęstość rzeczywista karbonizatu otrzymanego podczas karbonizacji do temperatury t , leżącej w obszarze uplastycznienia węgla [g/cm^3],
- $d_M(t)$ — gęstość rzeczywista substancji mineralnej karbonizatu otrzymanego w zakresie temperatur uplastycznienia węgla [g/cm^3],
- $d_o^{pl}(t)$ — gęstość rzeczywista substancji organicznej karbonizatu otrzymanego w zakresie temperatur uplastycznienia węgla [g/cm^3],
- $x_o^{pl}(t)$ — udział masowy całej substancji organicznej w karbonizacie [-].

3.2. Gęstość rzeczywista substancji mineralnej karbonizatów

Uwzględniając stosowany już wcześniej umowny podział substancji mineralnej na część „ciężką”, czyli piryt oraz część „lekką”, czyli pozostałe składniki mineralne, gęstość rzeczywistą substancji mineralnej karbonizatów można wyznaczyć ze wzoru:

$$d_M(t) = \left[\frac{U_{h-M}(t) \cdot 1,871 \cdot S_p^d}{d_{h-M}(t) \cdot U_M(t) \cdot M^d} + \frac{U_{l-M}(t) \cdot (M^d - 1,871 \cdot S_p^d)}{d_{l-M}(t) \cdot U_M(t) \cdot M^d} \right]^{-1} \quad (31)$$

gdzie:

- $d_{l-M}(t)$ — gęstość rzeczywista „lekkiej” części substancji mineralnej [g/cm^3],
- $d_{h-M}(t)$ — gęstość rzeczywista „ciężkiej” części substancji mineralnej [g/cm^3].

Gęstość rzeczywistą „ciężkiej” części substancji mineralnej można obliczyć wykorzystując wyznaczony wcześniej wskaźnik $\beta_{pir}(t)$:

$$d_{h-M}(t) = \left\{ \frac{\beta_{pir}(t)}{5,10} + \frac{0,7327 \cdot [1 - \beta_{pir}(t)]}{4,61} \right\} U_{h-M}(t) \quad (32)$$

gdzie:

5,10 — gęstość rzeczywista pirytu,

4,61 — gęstość rzeczywista pirotynu,

0,7327 — iloraz masy cząsteczkowej pirotynu i pirytu.

Gęstość rzeczywistą „lekkiej” części substancji mineralnej można obliczyć wykorzystując empiryczne wzory podane w publikacji Strugały (2000):

$$\begin{aligned} d_{l-M}(t) = & (0,69 \cdot 10^{-6} \cdot t^2 - 1,02 \cdot 10^{-3} \cdot t + 2,953) + \\ & + (-0,04 \cdot 10^{-6} \cdot t^2 - 0,09 \cdot 10^{-3} \cdot t + 0,03) \cdot [CO_2]_{l-M} + \\ & + (-0,07 \cdot 10^{-6} \cdot t^2 - 0,11 \cdot 10^{-3} \cdot t + 0,02) \cdot [Fe]_{l-M} + \\ & + (0,01 \cdot 10^{-6} \cdot t^2 - 0,03 \cdot 10^{-3} \cdot t - 0,02) \cdot [SO_4]_{l-M} \end{aligned} \quad (33)$$

Dla węgli, których skład substancji mineralnej spełnia podane w punkcie 2.2 warunki, do wyznaczania gęstości rzeczywistej „lekkiej” części tej substancji w karbonizatach można wykorzystać wzór:

$$d_{l-M}(t) = 0,45 \cdot 10^{-6} \cdot t^2 - 0,61 \cdot 10^{-3} \cdot t + 2,848 \quad (34)$$

Celem oceny dokładności aproksymacji gęstości rzeczywistej „lekkiej” części substancji mineralnej karbonizatów wyniki tej aproksymacji porównano z wynikami obliczeń wykonanymi dla podanych w tabeli 1 składów substancji mineralnych węgla i towarzyszących im skał. Wspomniane obliczenia przeprowadzono wykorzystując podane w tabeli 12 współczynniki względnej zmiany gęstości rzeczywistej poszczególnych składników mineralnych. Wskaźniki te wyznaczone zostały w oparciu o przedstawiony we wcześniejszych publikacjach model przemian, jakim podlegają te składniki w procesie koksowania (Strugała 1998, 2000). Wyniki tego porównania wykazały, iż średni błąd kwadratowy aproksymacji współczynnika zmiany gęstości rzeczywistej dla podanych w tabeli 2 przykładów substancji mineralnej wyliczony za pomocą wzoru (33) wynosi: $\delta = 0,1068 \text{ g/cm}^3$; a za pomocą wzoru (34): $\delta = 0,1295 \text{ g/cm}^3$.

3.3. Gęstość rzeczywista substancji organicznej karbonizatów

Zgodnie z przyjętym wcześniej założeniem, w substancji organicznej karbonizatów otrzymanych w przedziale temperatur uplastycznienia węgla umownie wyróżnić można substancję

TABELA 12

Wartości współczynników względnej zmiany gęstości rzeczywistej dla poszczególnych składników substancji mineralnej węgla podczas jego karbonizacji

TABLE 12

Coefficients of true density changes for the selected components of mineral matter in coal

	Końcowa temperatura karbonizacji [°C]				
	350	400	450	500	550
Halit, sylwin, hydrofilit	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Gips	1,220	1,140	1,013	0,995	0,991
Anhydryt	0,972	0,908	0,807	0,794	0,790
Epsomit	1,565	1,519	1,433	1,421	1,419
Sól MgSO ₄ bezwodna	0,989	0,959	0,905	0,898	0,895
Melanteryt	1,676	1,838	1,899	1,949	2,037
Kalcyt	1,000	1,000	1,000	1,000	1,022
Magnezyt	1,000	1,027	1,065	1,125	1,233
Dolomit	1,000	1,000	1,002	1,004	1,007
Sydcryt	1,010	1,039	1,309	1,466	1,466
Apatyty (nie zaw. wody i grup hydroksyl.)	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Kaolinit	1,000	1,000	0,943	0,936	0,942
Haloizyt	0,990	0,981	0,939	0,935	0,941
Allofan	0,990	0,981	0,939	0,935	0,941
Muskowit	1,005	1,010	1,017	1,021	1,007
Serycyt	1,005	1,010	1,017	1,021	1,007
Illit, tremolit	1,005	1,010	1,017	1,021	1,007
Montmorillonit (typ Wyoming)	0,969	0,969	0,969	0,969	0,969
Chloryt	1,000	1,000	1,000	1,000	0,927
Biotyt	1,000	1,000	1,000	1,000	0,927
Skalenic	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Kwarc, chalcedon	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Opal	1,200	1,200	1,200	1,200	1,200
Hematyt	0,990	0,990	0,990	0,990	0,990
Rutyl, korund	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Gibbsyt	1,319	1,698	1,698	1,698	1,698
Goethyt	1,000	1,300	1,300	1,300	1,300
CaO, MgO, CaO + K ₂ O, Na ₂ O + K ₂ O, GcO ₂	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

organiczną nie przeobrażonego jeszcze termicznie węgla oraz substancję organiczną powstałego już półkoku. Przy takim założeniu gęstość rzeczywistą całej substancji organicznej karbonizatu można przedstawić wzorem:

$$d_o^{pl}(t) = \left\{ \frac{\alpha_p(t)}{U_o^{pl}(t)} + \frac{[1 - \alpha_p(t)] \cdot U_o^{pl}(t)}{d_o^c(t)} \right\}^{-1} \quad (35)$$

gdzie:

d_o — gęstość rzeczywista substancji organicznej węgla [g/cm^3],

$d_o^c(t)$ — gęstość rzeczywista substancji organicznej powstałego półkoku [g/cm^3],

TABELA 13

Eksperymentalne wartości gęstości rzeczywistej karbonizatów (ρ) dla różnych temperatur karbonizacji (t)

TABLE 13

Experimental data concerning the true density (ρ) of chars produced at various temperatures of carbonization (t)

Węgiel									
Szczygłowice		Sośnica		Dębieńsko		Anna		Zofiówka	
t [°C]	ρ [g/cm ³]	t [°C]	ρ [g/cm ³]	t [°C]	ρ [g/cm ³]	t [°C]	ρ [g/cm ³]	t [°C]	ρ [g/cm ³]
385	1,3638	385	1,3663	385	1,3867	385	1,3623	395	1,3795
425	1,3775	430	1,3529	430	1,3897	440	1,3779	445	1,4223
480	1,4245	465	1,3735	450	1,4292	455	1,3997	470	1,4522
500	1,4498	500	1,4241	500	1,4674	500	1,4516	500	1,4921
Węgiel									
1 Maj		Gliwice		Moszczenica		Nowa Ruda		Victoria	
t [°C]	ρ [g/cm ³]	t [°C]	ρ [g/cm ³]	t [°C]	ρ [g/cm ³]	t [°C]	ρ [g/cm ³]	t [°C]	ρ [g/cm ³]
395	1,3634	405	1,4229	400	1,4247	415	1,4236	425	1,4479
465	1,4175	455	1,4675	455	1,4676	455	1,4558	445	1,4661
480	1,4473	480	1,4828	480	1,5122	470	1,4775	455	1,4821
500	1,4658	500	1,5095	500	1,5178	500	1,5285	500	1,5519

Występującą w powyższym wzorze gęstość rzeczywistą substancji organicznej półkoku można wyznaczyć ze wzoru (Strugała 2000):

$$d_o^c(t) = (1,209 \cdot 10^{-3} \cdot t + 1,0122) \cdot \frac{C^{daf}}{100} \quad (36)$$

gdzie:

C^{daf} — zawartość pierwiastka C w wyjściowym węglu [%].

3.4. Gęstość rzeczywista karbonizatów powstających w przedziale temperatur uplastycznienia węgla

Zestaw wzorów (30)—(36) umożliwia prognozowanie gęstości rzeczywistej karbonizatów powstających w przedziale temperatur uplastycznienia węgla. Celem oceny istotności i dokładności tej prognozy porównano jej wyniki z wynikami pomiarów zamieszczonymi w tabeli 13. Należy zaznaczyć, iż gęstość rzeczywistą „lekkich” składników mineralnych obliczono ze wzoru (34). Podane w tabeli 14 rezultaty tej oceny wskazują, iż prezentowany zestaw wzorów umożliwia uzyskanie adekwatnej prognozy gęstości rzeczywistej takich karbonizatów.

TABELA 14

Statystyczna ocena istotności prognozy gęstości rzeczywistej karbonizatów otrzymanych w przedziale temperatur uplastycznienia węgla (kryterium adekwatności prognozy: $F < F_{cr}$)

TABLE 14

Adequacy of true density approximation for chars produced within the temperature range of plasticity (The criterion of adequacy: $F < F_{cr}$)

Liczba pomiarów (N)	40
Liczba porównywanych grup danych (n)	2
Wartość testu (F)	0,02
Ilość stopni swobody w mianowniku ($f_1 = N - n$)	78
Ilość stopni swobody w liczniku ($f_2 = n - 1$)	1
Krytyczna wartość testu (F_{cr} dla $\alpha = 0,05$)	3,96
Średni błąd kwadratowy prognozy (σ)	0,0081 g/cm ³

Podsumowanie

Przedstawiony zestaw wzorów umożliwia prognozowanie uzysku i gęstości rzeczywistej karbonizatów powstających w okresie termicznego uplastycznienia węgla. Wzory te uwzględ-

nią zmiany, jakim podlega zarówno substancja organiczna, jak i substancja mineralna karbo-
nizowanego węgla. W przypadku tej pierwszej podstawę dla opracowania wzorów stanowił
opublikowany wcześniej model zachowania się poszczególnych składników mineralnych w pro-
cesie koksowania (Strugała 1999, 2000). W przypadku substancji organicznej wyprowadzenie
wzorów oparto na założeniu, iż w okresie uplastycznienia węgla można w niej wyróżnić
substancję która nie uległa jeszcze termicznemu przeobrażeniu (wyjściowy węgiel), oraz sub-
stancję już przeobrażoną termicznie (półkoks). Przebieg przekształcania się substancji orga-
nicznej węgla w substancję organiczną półkoku opisano za pomocą funkcji $\alpha_p(t)$, której postać
została wyznaczona empirycznie. Dla opisu zmian masy i gęstości rzeczywistej półkoku
wykorzystano opublikowane wcześniej zależności empiryczne (Strugała 2000).

Prezentowane w tym artykule wzory oparte zostały na wynikach badań laboratoryjnych,
które przeprowadzone zostały w warunkach zbliżonych do panujących w komorze koksow-
niczej (szybkość nagrzewania, ciśnienie i skład atmosfery gazowej, właściwości i uziarnienie
węgla). Z tego względu wzory te mogą być wykorzystane w modelu procesu koksowania
w komorze przemysłowej.

Praca finansowana była ze środków KBN; praca własna AGH nr 10,10,210,52.

LITERATURA

- Ibarra J.V., Bonet A.J., Molinar R., 1994 — Release of volatile sulfur compound during low temperature
pyrolysis of coal. *Fuel* 73, s. 933.
- Gryglewicz G., 1991 — Ugrupowania siarki w węglach wsadowych i mechanizm przechodzenia siarki do koksu.
Karbo-Energochemia-Ekologia 41, s. 186.
- Gryglewicz G., Jasińko S., 1992 — The behavior of sulfur forms during pyrolysis of low — rank coal. *Fuel* 71,
s. 1225.
- Gryglewicz G., 1995 — Sulfur transformations during pyrolysis of a high sulfur Polish coking coal. *Fuel* 74,
s. 356.
- Jüntgen H., van Heck K.H., 1970 — Reaktionsabläufe unter nicht — isothermisch Bedingungen. *Fortschritte
der Chem. Forschung* 13, s. 601.
- Jüntgen H., van Heck K.H., 1979 — An update of German non — isothermal coal pyrolysis works. *Fuel
Processing Technology* 2, s. 261.
- Karcz A., Porada S., 1984 — Kinetics of the formation of C₁–C₃ hydrocarbons in pressure pyrolysis of coal.
Fuel Processing Technology 26, s. 1.
- Kuhl J., 1955 — Petrograficzna klasyfikacja skał towarzyszących pokładom węgla w Zagłębiu Górnego Śląska.
Prace Głównego Instytutu Górnictwa 171, s. 2.
- Kuhl J., 1961 — Chemiczna i mineralna budowa nieorganicznej substancji mineralnej w węglu kamiennym.
Kwartalnik Geologiczny 5, s. 801.
- Mańczak K., 1976 — Technika planowania eksperymentu. WNT, Warszawa.
- Markiel K., Suchy L., 1991 — Zachowanie się piryty w podwyższonej temperaturze. *Przegląd Górniczy* 3, s. 27.
- Mielecki T., 1948 — Badania nad popiołami węgla Zagłębia Górnośląskiego. *Biuletyn Instytutu Naukowo-
Badawczego Przemysłu Węglowego* 25, s. 3.
- Mielecki T., Krzyżanowska W., Perkowska M., 1957 — Popioły węgla okręgu gliwickiego — Średni
skład popiołów jako cecha charakterystyczna grupy pokładów — Wpływ składu substancji mineralnej na spic-
kalność węgla. *Komunikat Głównego Instytutu Górnictwa* 203, s. 5.
- Mielecki T., Krzyżanowska W., 1961 — Charakterystyka chemiczna popiołów węgla górnośląskich (próbki
pokładowe). *Komunikat Głównego Instytutu Górnictwa* 273, s. 2.

- Niac G., Muresan J., 2000 — The two — phase model applied to some U.S. coals. *Energy & Fuels* 14, s. 364.
- Porada S., 1984 — Tworzenie się metanu podczas pirolizy i hydrozgazowania węgla i karbonizatów węglowych w warunkach niczotermicznych. Praca doktorska AGH, Kraków.
- Postrzednik S., 1981 — Analiza termodynamiczna procesu odgazowania paliw stałych. *Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej* 77, s. 23.
- Postrzednik S., 1991 — Analysis of factors determining the course of solid fuel devolatilization and energy consumption. *Cokemaking International* 1, s. 43.
- Radko T., Mianowski A., 1998 — The influence of mineral matter upon the coking characteristics of coal. *Fuel* 77, s. 503.
- Read R.B., 1985 — Rheological properties of selected bituminous coals. *Fuel* 64, s. 495.
- Rozwadowski A., 2001 — Analiza możliwości produkcji wysokoreakcyjnego koksu opałowego z mieszanek węgla kamiennego i brunatnego w klasycznych bateriach koksowniczych. Praca doktorska AGH, Kraków.
- Strugała A., 1993 — Gęstość rzeczywista substancji nieorganicznej węgla kamiennych. *Karbo-Energochemia-Ekologia* 38, s. 111.
- Strugała A., 1993 — Wyznaczenie gęstości rzeczywistej substancji organicznej węgla kamiennych. *Karbo-Energochemia-Ekologia* 38, s. 143.
- Strugała A., 1994 — Empirical formulae for calculation of real density and total pore volume of hard coals. *Fuel* 73, s. 1781.
- 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., Porada S., 1999 — Substancja organiczna węgla kamiennego i jej przemiany w procesie pirolizy. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi* 15, s. 5.
- Strugała A., 1999 — Ocena reologicznych właściwości węgla w stanie termicznego uplastycznienia. *Karbo* 44, s. 380.
- 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 niektórych kopalń ROW oraz możliwości ich wykorzystania. *Komunikat Głównego Instytutu Górnictwa* 444, s. 3.
- Volk W., 1973 — Statystyka stosowana dla inżynierów. Warszawa, WNT.
- Winnicki J., 1964 — German a nicorganiczna substancja mineralna w węglu pokładu 510 w Górnośląskim Zagłębiu Węglowym. *Komunikat Głównego Instytutu Górnictwa* 354, s. 168.

ANDRZEJ STRUGAŁA

EMPIRICAL RELATIONSHIPS FOR THE DETERMINATION OF YIELD AND TRUE DENSITY OF CHARs PRODUCED WITHIN THE TEMPERATURE RANGE OF COAL PLASTICITY

Key words

Coal, carbonization, true density

Abstract

The paper presents empirical relationships for the determination of yield and true density of chars produced within the temperature range of coal plasticity. At this stage of carbonisation process, loose coal grains are transformed into agglomerated coke structure. The course of this transformation determines the properties of produced coke. Mass and true density changes of carbonised coal at this stage of carbonisation influence volume changes of solid material and, as a result, the porosity of obtained coal. Therefore the formulae concerning mass and volume changes within the temperature range of coal plasticity constitute an important element of the model of coking process. The first part of the

paper contains the formulae referring to the mass and true density changes of mineral matter in carbonised coals. These formulae have been derived on the basis of the model of mineral components behaviour during carbonisation. The next part of the paper presents the formulae concerning the mass changes of organic matter in coal within the temperature range of its plasticity. On deriving the formulae it was assumed that, within the temperature range of plasticity, the organic matter could be divided into two types, i.e. the organic matter of raw coal and the organic matter of resulting semi-coke. Moreover, the conversion of coal into semi-coke has been described by means of the $\alpha_p(t)$ — function. The parameters of this function have been determined on the basis of experimental data. The final part of the paper contains the formulae for calculation of yield and true density of chars produced within the temperature range of coal plasticity. The formulae presented in this paper are based on laboratory research carried out under conditions similar to those in coking chamber (the rate of heating, the composition and pressure of gaseous atmosphere, the bulk density and the size of coal grains). For this reason the presented formulae can be used in the modelling of coking process on commercial scale.