

Politechnika Gdańska
Wydział Chemiczny

Rozprawa doktorska

**ANALIZA PORÓWNAWCZA PRZEBIEGU ZMIAN STRUKTURALNO-
CHEMICZNYCH WĘGLI O RÓŻNEJ SPIEKALNOŚCI PODCZAS
PIROLIZY**

Andrzej Strójwąg

Promotor: prof. dr hab. inż. Wiktor Preżdo

Gdańsk - Kielce 2012

Składam serdeczne podziękowania mojemu
Promotorowi pracy, Panu Profesorowi dr hab.
inż. Wiktorowi Preżdo za życzliwość, zrozumienie
i pomoc w przygotowaniu niniejszej pracy.

Pragnę wyrazić serdeczne podziękowania
Pani dr Walentynie Zubkowej za wskazanie
interesującej tematyki, opiekę naukową, za
dyskusje, liczne podpowiedzi i zbliżanie
mnie do rozwiązania problemu.

Składam serdeczne podziękowania
Panu Profesorowi dr hab. inż.
Zygfriedowi Witkiewiczowi za cenne
uwagi w trakcie realizacji niniejszej
pracy.

Spis treści

I. Wstęp.....	7
II. Część literaturowa.....	11
1. Budowa organicznej substancji węglowej a jej zmiany w procesie pirolizy.....	11
2. Zastosowanie dyfrakcji rentgenowskiej do badań struktury uporządkowanej węgla.....	19
2.1. Zmiany struktury węgla zachodzące podczas procesu uwęglenia.....	22
2.2. Zmiany struktury węgla zachodzące podczas procesu pirolizy.....	31
3. Analiza transformacji parametrów strukturalno-chemicznych węgla za pomocą spektroskopii w podczerwieni.....	33
3.1. Współczesne techniki spektroskopii w podczerwieni w badaniach węgla.....	34
3.2. Zmiany zachodzące podczas metamorfizmu.....	37
3.3. Zmiany zachodzące podczas pirolizy.....	40
4. Wpływ dodatku uplastyczniającego na przebieg zmian strukturalnych.....	44
III. Część doświadczalna.....	47
1. Charakterystyka badanych węgla.....	47
2. Metodyka prowadzenia badań.....	51
2.1. Oznaczanie ubytku masy węgla wyjściowych.....	51
2.2. Otrzymywanie pirolizatów węglowych do prowadzenia badań.....	51
2.3. Rentgenowska ilościowa analiza fazowa.....	57
2.4. Badania pirolizatów węglowych z zastosowaniem skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM).....	63

2.5. Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fourierowską (FTIR) z wykorzystaniem techniki osłabionego całkowitego odbicia (ATR).....	64
2.6. Oznaczanie stężenia tlenowych grup funkcyjnych metodą Boehma.....	69
IV. Wyniki i ich dyskusja.....	72
1. Badanie przebiegu procesu pirolizy węgli wyjściowych z zastosowaniem metody termograwimetrycznej.....	72
2. Oznaczenie zmian parametrów strukturalnych węgli o różnym stopniu uwęglenia w zależności od temperatury pirolizy.....	74
3. Analiza grup funkcyjnych oraz wybranych ugrupowań atomowych w węglach wyjściowych i pirolizowanych.....	84
3.1. Oznaczanie udziału grup funkcyjnych oraz wybranych ugrupowań w tworzeniu pasm absorpcji na widmach ATR.....	84
3.2. Wyniki oznaczeń grup funkcyjnych z użyciem metody Boehma.....	104
4. Wyniki wpływu dodatku uplastyczniającego na przebieg zmian strukturalnych.....	107
V. Podsumowanie.....	125
VI. Bibliografia.....	130
VII. Spis rysunków.....	140
VIII. Spis tabel.....	145
IX. Dorobek naukowy.....	146

I. Wstęp

Węgle zaliczane są do podstawowych nieodnawialnych surowców energetycznych. Perspektywy wyczerpania się naturalnych zasobów paliw węglowodorowych, jak też wzrastające w zaskakującym tempie ich ceny oraz jednoczesny wzrost zapotrzebowania na energię przyczyniły się do szerokiego wykorzystania węgla nie tylko jako nośnika energii, ale również jako cennego surowca dla przemysłu chemicznego. Według BP Statistical Review of World Energy udokumentowane zasoby węgla, przy aktualnym światowym zapotrzebowaniu zapewniają jego wydobycie przez 133 lata [1].

Podstawowym kierunkiem wykorzystania węgla jest proces spalania, w którym wydzielona energia może być wykorzystywana do produkcji energii elektrycznej. Drugim bardzo istotnym procesem jest piroliza węgla, którego głównym celem jest otrzymanie wysokouwęglonego produktu – koksu. Aktualnie koksownictwo jako jedyne posiada znaczący udział w światowym wykorzystaniu węgla w procesie energochemicznego przetwórstwa. Udział węgla koksowego w światowym wykorzystaniu węgla kamiennego wynosi około 13 %. W Polsce roczna produkcja węgla koksowego w kopalniach Jastrzębskiej Spółki Węglowej S.A. wynosi około 11 mln ton, natomiast eksport koksu w naszym kraju osiąga 6,7 mln ton koksu rocznie co daje nam pierwsze miejsce wśród eksporterów na świecie. Produkty uboczne (ciekle i gazowe) z procesu koksowania znalazły zastosowanie jako paliwo lub cenny surowiec chemiczny. Kolejne niezwykle ważne procesy będące podstawą zaawansowanych technologii „czystego węgla” to zgazowanie i uwodornienie. Celem zgazowania jest otrzymanie gazu służącego jako paliwo dla układów parowo-

gazowych lub gazu syntezowego – podstawowego substratu do syntez chemicznych. Proces bezpośredniego uwodornienia węgla prowadzi do otrzymania paliwa płynnego - substytutu ropy naftowej. Znane są również technologie wykorzystujące jako substrat ciekłe produkty pirolizy węgla - smołę i prasmołę [2]. Wybór odpowiedniej technologii uzależniony jest od dostępności i jakości bazy surowcowej jak również od zapotrzebowania na rynku [3].

Polska dysponuje znaczącymi zasobami węgla kamiennego, jednak większa część tych zasobów nie została dokładnie zbadana i tylko część z nich występuje w pokładach, które nadają się do wydobycia. Analiza zmian zachodzących w bazie zasobów bilansowych węgla kamiennego w ciągu ostatnich kilkunastu lat wykazała, że zasoby te maleją z roku na rok. Wystarczalność zasobów węgla jest kształtowana przez dwa czynniki: wielkość bazy zasobowej i wielkość wydobycia, która jest uzależniona od zapotrzebowania krajowego i zagranicznego. Przykładowo w ostatnich latach popyt na węgiel koksowy produkowany przez Jastrzębską Spółkę Węglową S.A., która jest jedynym w Polsce i największym w Europie producentem wysokiej jakości węgla koksowego typu „hard” był bardzo duży, co wiązało się z uprzemysłowieniem i szybkim wzrostem PKB. Natomiast rok 2009 przyniósł gwałtowne załamanie się popytu na stal w wyniku głębokiej recesji [4]. W ocenie Głównego Instytutu Górnictwa przy wydobyciu węgla na poziomie 90 mln ton/rok wystarczalność bazy tego węgla kamiennego wyniesie tylko 30 lat. Problematiczne staje się wydobycie węgla z mocno wyeksploatowanych już kopalni. Fakt pozyskiwania węgla z coraz głębszych pokładów nie tylko wiąże się z wydobywaniem węgla bardziej uwęglonego, ale również wiąże się ze zmniejszeniem bezpieczeństwa

pracy w kopalni. W Polsce występują spore złoża węgla typu 34, jednak koks otrzymywany z tego węgla charakteryzuje się znacznie gorszymi parametrami a co za tym idzie nie jest wykorzystywany do produkcji stali. Obecna żywotność kopalni determinuje potrzebę ciągłego rozwoju bazy zasobowej, co można osiągnąć przez racjonalną gospodarkę zasobami oraz poprzez zagospodarowanie nowych złóż.

Podstawowym warunkiem otrzymania pirolizatu o dobrych właściwościach technologicznych jest uplastycznienie substancji węglowej podczas ogrzewania. Wyjaśnienie różnic w przebiegu zmian zachodzących w warstwie plastycznej węgla ma zasadnicze znaczenie praktyczne. W warunkach zmniejszenia zasobów węgla o dobrej spiekalności coraz większe zainteresowanie zyskują technologie mające na celu uzdatnianie węgla słabospiekających.

Brak wiedzy o mechanizmie przemian strukturalnych w węglu uniemożliwia wprowadzenie nowoczesnych procesów technologicznych czy też zmodyfikowanie już istniejących, które umożliwiłyby wykorzystanie węgla o gorszych właściwościach. Poznanie różnic w zachowaniu się węgla wobec temperatury, zrozumienie, w jaki sposób zachodzą w nich przemiany strukturalno-chemiczne umożliwi opracowanie czynności mających na celu rozszerzenie bazy zasobowej eksploatowanych obecnie kopani.

Celem niniejszej pracy było:

- zbadanie przebiegu transformacji struktury wybranych węgla, które charakteryzują się różną spiekalnością, a więc i różną budową warstwy plastycznej podczas pirolizy w korelacji z teksturą materiału ścianek porów pirolizatów;

- porównanie przebiegu zmian strukturalnych zachodzących podczas pirolizy węgla z KWK „Budryk” w relacji ze zmianami zachodzącymi w węglach tradycyjnie stosowanych w polskim przemyśle koksowniczym,
- ustalenie rodzaju i rozkładu grup funkcyjnych w organicznej substancji węglowej podczas pirolizy;
- ocena wpływu dodatku uplastyczniającego (paku węglowego) na przebieg zmian struktury, oraz tekstury otrzymanych ko-pirolizatów.

II. Część literaturowa

1. Budowa organicznej substancji węglowej a jej zmiany w procesie pirolizy

Heterogeniczność węgla wynika ze zróżnicowanego składu genetycznego substancji roślinnych z których powstał jak i różnorodnych przemian tych substancji (biochemiczne reakcje utleniania i redukcji) w środowisku tlenowym lub beztlenowym przy bezpośrednim udziale mikroorganizmów oraz przy zmiennych warunkach ciśnienia i temperatury. Skutkiem heterogenicznej budowy węgla są jego odmiany, różniące się składem pierwiastkowym, petrograficznym, zawartością grup funkcyjnych jak również różnym stopniem uporządkowania struktury, który utrudnia poznanie budowy węgla. W ciągu ostatnich kilkadziesiąt lat naukowcy opracowali wiele modeli struktury węgla opartych na wynikach różnorodnych badań, Dokładnego przeglądu i analizy tych modeli dokonał w swojej monografii van Krevelen [5]. Jednak żaden z proponowanych do tej pory modeli struktury węgla nie jest modelem „idealnym” – nie wyjaśnia w sposób wyczerpujący wszystkich zjawisk zachodzących w organicznej masie węgla pod wpływem temperatury.

Piroliza jako proces przekształceń organicznej substancji węglowej charakteryzuje się przebiegiem pierwotnych reakcji destrukcji i wtórnych reakcji oddziaływania pomiędzy peryferyjnymi fragmentami wyjściowych makrocząsteczek [6]. Proces ten w sposób ogólny można scharakteryzować za pomocą kolejno przebiegających stadiów takich jak całkowita lub częściowa eliminacja grup funkcyjnych, rozszczepienie szkieletu węglowego, odszczepienie wodoru od rodników węglowodorowych, izomeryzacja poprzedzająca i towarzysząca procesom destrukcji czy wzajemne oddziaływania peryferyjnych fragmentów wyjściowych molekuł

i tworzących się produktów ich rozkładu. Można stwierdzić, że prawidłowości procesów termicznej destrukcji węgla determinowane są głównie termiczną odpornością poszczególnych związków wchodzących w jego skład jak również określonych fragmentów w makrocząsteczkach. Ich termiczna odporność uzależniona jest od termicznej stabilności wiązań chemicznych między molekułami jak i między atomami w samych molekułach [7].

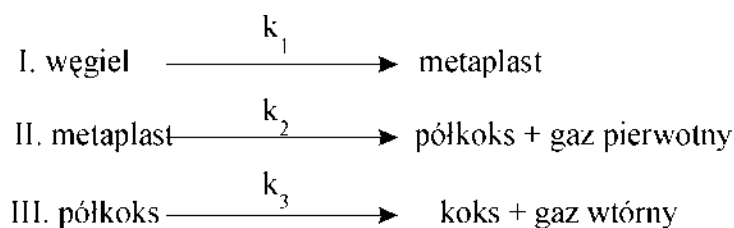
W procesie pirolizy rozerwanie wiązań chemicznych odbywa się selektywnie w zależności od ich energii. Jednak średnie wartości energii nie decydują w jakiej kolejności powinny zachodzić procesy chemiczne, gdyż mają miejsce wahania energii wiązań w zależności od budowy sąsiednich ugrupowań atomów i budowy makrocząsteczki jako całości [7]. Największym prawdopodobieństwem rozerwania wiązania charakteryzują się wiązania o najniższej energii.

Najciekawszym zjawiskiem procesu pirolizy jest zjawisko mięknięcia i przechodzenie węgla w stan plastyczny. Zdolność węgla do mięknięcia i przechodzenie w stan plastyczny jest podstawowym warunkiem zdolności spiekania. Temperatura początku mięknięcia węgla jak również zakres temperaturowy plastyczności zależy od stopnia uwęglenia i mieści się w granicach $\sim 350-520$ °C.

Fischer [8,9] prowadząc ekstrakcję węgla otrzymał frakcję rozpuszczalną w eterze naftowym „Oelbitumen” - bituminy olejowe, frakcję nierozpuszczalną w eterze naftowym – „Festbitumen” – bituminy stałe oraz węgiel reszkowy (Restkohle) - pozostałość po ekstrakcji. Jego zdaniem za właściwości plastyczne węgla odpowiedzialne są bituminy olejowe, natomiast bituminy stałe wpływają na pęcznienie węgla i ciśnienie rozprężania. Według teorii topienia zaproponowanej

przez Stadnikowa [10] dobra spiekalność uwarunkowana jest przejściem węgla przed jego rozkładem termicznym w ciekłą masę plastyczną, która powstaje w wyniku topienia bituminów oraz rozpraszania i rozpuszczania w nich składników nietopliwych. Z kolei teoria cementacji zakłada, że podczas ogrzewania główna część węgla pozostaje stała, natomiast na jej powierzchni powstaje cienka warstwa ciekła. Warstwa ta w wyższych temperaturach rozkłada się z wytworzeniem stałej pozostałości, która „cementuje” ziarna węglowe. W opinii Saprożnikowa [11] teorie topienia i cementacji są skrajnymi przypadkami i rzadko mają miejsce w praktyce. Procesy spiekania większości węgla przebiegają według schematów pośrednich. Teoria smarowa [12] opiera się na założeniu, że podstawowymi procesami zachodzącymi podczas pirolizy są procesy porządkowania cząsteczek wskutek drgań termicznych. Ugrupowania cząsteczek o niższej masie cząsteczkowej znajdujące się na peryferiach szkieletu węglowego uzyskują ruchliwość pod wpływem drgań termicznych. Działają one jak smary dla cięższych fragmentów i umożliwiają im ruch. Według Świątosławskiego [13] węgle stosowane w koksownictwie charakteryzują się nadmiarem bituminów. W procesie koksowania można stosować wszystkie węgle o określonej zawartości części lotnych, wówczas, gdy warunki panujące podczas odgazowania będą przeciwdziałały zbyt dużemu rozkładowi termicznemu bituminów w stanie przedplastycznym, który w stanie plastycznym obniżałby zdolność spiekania.

Van Krevelen i Chermin [14] w oparciu o wiedzę teoretyczną oraz uwzględniając równania kinetyki chemicznej oparte na prawie Arrheniusa opracowali kinetyczny model procesu pirolizy. Naukowcy założyli, że w procesie pirolizy węgla można wyróżnić trzy następujące kolejno po sobie reakcje:



gdzie k_1 , k_2 i k_3 – sta\u0142e szybko\u015bci reakcji

Reakcja pierwsza jest reakcj\u0105 depolimeryzacji, w kt\u00f3rej tworzy si\u0119 nietrwa\u0142y produkt po\u015bredni – metaplast, kt\u00f3ry decyduje o uplastycznieniu. Reakcja druga odpowiada procesowi krakingu. W trakcie trwania tego procesu nast\u0119puje odszczepienie ugrupowa\u0144 niearomatycznych. Reakcji tej towarzyszy powt\u00f3rna kondensacja metaplastu i tworzenie si\u0119 p\u00f3lkoksu. Reakcja trzecia to odgazowanie wt\u00f3rne, podczas kt\u00f3rego jednostkowe elementy tworz\u0105ce p\u00f3lkoks ulegaj\u0105 po\u0142\u0105czeniu w wyniku czego powstaje koks a kt\u00f3remu towarzyszy powstawanie metanu i wodoru.

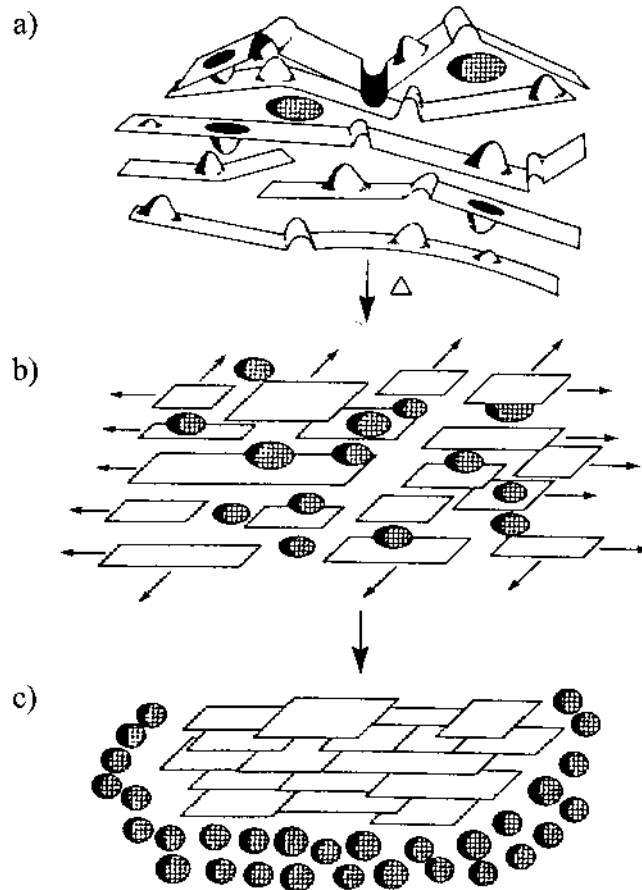
Teoria opracowana przez Zaszkwara i wsp\u00f3lpracownik\u00f3w [15] zak\u0142ada, \u017ce proces pirolizy polega na powierzchniowym zlepianiu si\u0119 ziaren w\u0119glowych, kt\u00f3remu sprzyja ci\u015bnienie wydzielaj\u0105cych si\u0119 gaz\u00f3w. W teorii tej szczególne znaczenie odgrywa rozmieszczenie, upakowanie oraz wielko\u015b\u0107 i powierzchnia ziaren w\u0119glowych.

Griaznow [16] stwierdzi\u0142, \u017ce w\u0119gle o niestabilnej termicznie strukturze maj\u0105 zdolno\u015b\u0107 mi\u0119knienia i przej\u015bcia w stan plastyczny. Warunkiem mi\u0119knienia w\u0119gla jest naruszenie jego sztywnego szkieletu. Przej\u015bcie w\u0119gla w stan plastyczny mo\u017ce odbywa\u0107 si\u0119 na drodze roz\u0142adu sztywnych liniowych makrocza\u015bteczek i niszczenia struktur przestrzennych poprzez rozerwanie wi\u0105za\u0144 mostkowych, przy czym musi r\u00f3wnocze\u015bnie nast\u0119powa\u0107 blokowanie powstaj\u0105cych wolnych rodnik\u00f3w. Wolne

rodniki ulegają nasyceniu wodorem, mogą również ulegać rekombinacji z małymi rodnikami lub przegrupowaniom. Nasycenie wodorem odbywa się głównie drogą redystrybucji wodoru. Wzbogacone wodorem produkty pirolizy ulegają przekształceniu w nasycone cząsteczki o mniejszych masach, dzięki czemu stają się bardziej stabilne. Wchodzą one w skład gazów i par smołowych. Z nich również powstaje faza ciekła, dzięki której węgle osiągają zdolność do przechodzenia w stan plastyczny.

Spiro [17] założył, że w strukturze węgla występują lamele w postaci płaskich aromatycznych płaszczyzn. Płaszczyzny te poprzerywane są „wystającymi” fragmentami alifatycznymi (rys. 1a). Mając na uwadze powyższe założenie Spiro zaproponował swój mechanizm pirolizy. Autor stwierdził, że jeżeli „wystające” fragmenty alifatyczne związane są z lamelami najslabszymi wiązaniami kowalencyjnymi to one jako pierwsze ulegają rozkładowi podczas pirolizy. Gdy znacząca liczba tych fragmentów ulegnie pirolizie pozostają płaskie struktury wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, które mogą swobodnie przesuwać względem siebie w dwóch wymiarach. Mniejsze fragmenty alifatyczne wraz z uwięzionymi cząsteczkami gazu początkowo działają jako wysoce mobilne „wstawki dystansowe” między płaszczyznami, które hamują reakcje sieciowania (rys. 1b). W sensie makroskopowym są one analogiczne do smarów lub łożysk kulkowych. Odprowadzanie mobilnych układów alifatycznych oraz oddziaływania π - π pomiędzy aromatycznymi fragmentami makrocząsteczek węgla prowadzą do powstania obszarów składających się jedynie z lameli (rys. 1c). W opinii Spiro podobna reorganizacja w strukturze węgla odpowiedzialna jest za zjawisko termoplastyczności

obserwowane w węglach bitumicznych. Ostatecznie, gdy fragmenty „smarujące” i gazy dyfundują z płaszczyzn powstaje półkoksz z rozwiniętym systemem porów.

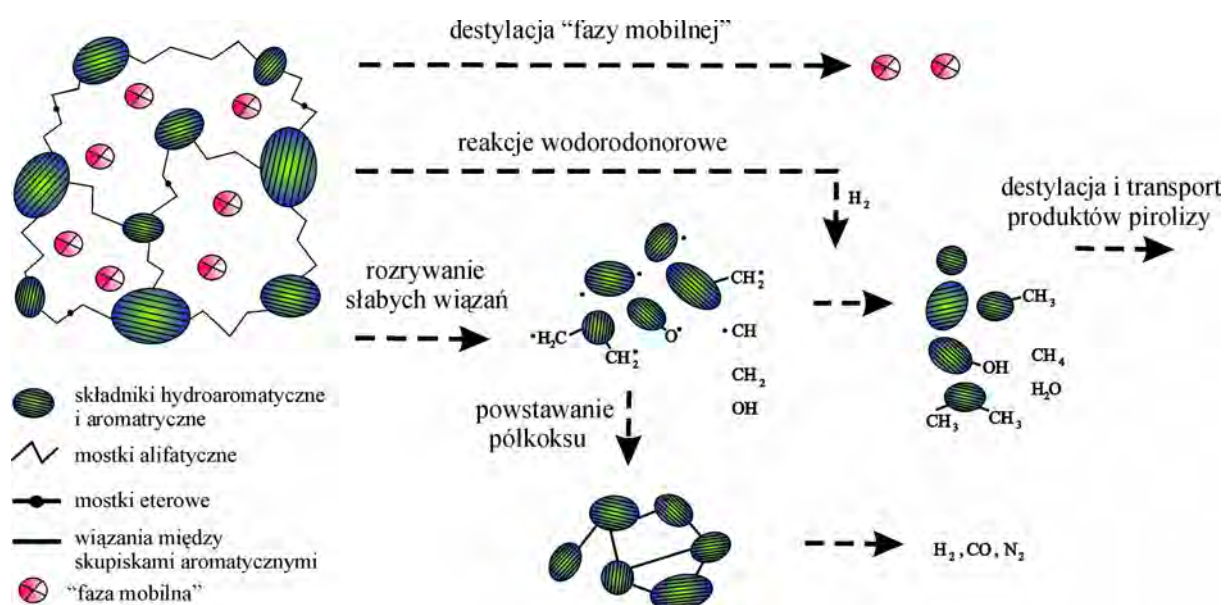


Rys. 1. Schematyczne przedstawienie procesu pirolizy zaproponowane przez Spiro [17]

Rozpad mostków podczas pirolizy nie tylko uwalnia płaszczyzny arylowe z kowalencyjnych połączeń krzyżowych, ale także łagodzi naprężenia steryczne, które blokują struktury policykliczne.

Inny pogląd na temat mechanizmu pirolizy miał Van Heek [18]. Podsumowując wiedzę na temat pirolizy węgla przedstawił w sposób schematyczny mechanizm oraz

transformacje zachodzące w organicznej substancji węglowej. Mechanizm pirolizy, który przedstawił w pracy [18] zakłada, że molekularna struktura węgla składa się z sieci aromatycznych i hydroaromatycznych klastrów, które są usieciowane przez mostki alifatyczne lub eterowe. Sieć posiada przestrzenie „dziury”, w których znajdują się cząsteczki natury głównie alifatycznej. Sieć jest nieruchoma a uwiecznione w niej cząsteczki nazwano „fazą mobilną”. Ta ostatnia może stanowić od 10 do aż 50 % węgla.



Rys. 2. Mechanizm pirolizy węgla zaproponowany przez van Heeka [18]

Zdaniem van Heeka we wczesnym stadium pirolizy w temperaturze ~ 120 °C następuje desorpcja wody i gazów. Destylacja „fazy mobilnej” ma początek w temperaturze ~ 250 °C po przekroczeniu, której wydzielają się smoły alifatyczne.

węgiel		▶	półkoks		▶	koks
desorpcja	destylacja "fazy mobilnej"		degradacja makromolekuły			kondensacja struktur aromatycznych rozkład związków heterocyklicznych
▼	▼		▼			▼
H ₂ O	zw. alifatyczne		zw. aromatyczne			gazy
CH ₄	zw. aromatyczne		smoła			H ₂ , CO, N ₂ , CH ₄
N ₂	smoła		> 400 °C			> 600 °C
120 °C	> 250 °C					

Rys. 3. Transformacje zachodzące w organicznej substancji węglowej podczas pirolizy węgla [18]

Dalszy wzrost temperatury prowadzi do wydzielania się smoły aromatycznej i gazów, czemu w coraz większym stopniu towarzyszy kondensacja struktur aromatycznych, która wiąże się z powstawaniem CO, H₂, CH₄ i N₂. W temperaturze 400 °C rozpoczyna się degradacja molekuly węglowej dzięki rozszczepieniu słabych wiązań alifatycznych. Reakcje te prowadzą do wytworzenia smoły i niektórych gazów, takich jak lekkie węglowodory, które są destylowane i uwalniane z cząstek węgla w procesach transportu.

W opinii van Heeka wodór nie ma większego wpływu na reakcje przebiegające w niskich temperaturach, natomiast wraz ze wzrostem temperatury, procesy uwodornienia i hydrokrakingu nabierają znaczenia, szczególnie, jeżeli wodór jest obecny pod wysokim ciśnieniem. Reakcje rozkładu konkurują z reakcjami rekombinacji i kondensacji prowadzącymi do powstania półkoks i gazów.

Reasumując można stwierdzić, że mechanizm pirolizy nie został jednoznacznie wyjaśniony. W literaturze opisane są sprzeczne poglądy, co do transformacji zachodzących w organicznej substancji węglowej podczas pirolizy węgla. Zaistniałe

różnice w poglądach mogą wynikać z faktu, że wyniki badań otrzymano w oparciu o różne metody badawcze, jak również z założeń dotyczących struktury węgla. W przeprowadzonych do tej pory badaniach nie brano pod uwagę zmian struktury molekularnej węgla. Nie próbowano również określić tych zmian z zastosowaniem metod ilościowych.

2. Zastosowanie dyfrakcji rentgenowskiej do badań struktury uporządkowanej węgla

Początek prac dotyczących badań strukturalnych węgla z zastosowaniem techniki rentgenowskiej sięga lat dwudziestych dwudziestego wieku [19]. Badania z tego okresu były dość prymitywne i polegały na wizualnych porównaniach rentgenogramów węgla i grafitu, które opierały się na obserwacji zgodności występowania pasm interferencyjnych.

Pierwsze rentgenowskie analizy materiałów węglowych mające na celu określenie „ilości” przeprowadził Warren [20], który zaproponował model strukturalny dla materiałów o „nieidealnych warstwach” a następnie wyprowadził równania intensywności dla profili linii pasm dyfrakcyjnych. Z powodzeniem zastosował swoje równania do badań różnych rodzajów sadzy [21].

Z biegiem lat odległości międzypłaszczyznowe i rozmiar krystalitów (L_a i L_c) stały się parametrami oceny wysoko krystalicznej struktury materiałów węglowych [22]. Istnienie krystalitów w strukturze węgla zostało udowodnione przez występowanie pików pokrywających się z refleksami grafitu (002, 100 i 110) [5]. Jednak brak precyzji profilu dyfrakcyjnego, dla węgla o niskim stopniu krystaliczności często sprawia trudności w ilościowej ocenie struktury. Ponad pół wieku temu, Hirsch

[23] i Diamond [24] zaproponowali statystyczną interpretację profili dyfrakcyjnych dla materiałów węglowych o niskiej krystaliczności. To właśnie ich badania [23 - 26] odegrały znaczącą rolę w rozwoju wiedzy dotyczącej struktury węgla. Badając węgle o różnym stopniu uwęglenia stwierdzili, że ostrość refleksów dyfrakcyjnych wzrasta wraz ze wzrostem uwęglenia, co również potwierdziły badania Westrika [27]. Co więcej porównując intensywności krzywych eksperymentalnych z krzywymi teoretycznymi stwierdzili, że tylko część węgla występuje w postaci uporządkowanej. Jednak dokładność tych oznaczeń była niewielka ze względu na nakładanie się pasm dyfrakcyjnych.

W 1963 roku w Japonii opracowano procedurę dla oznaczania stałych sieci krystalicznej i rozmiarów krystalitów materiałów węglowych (w szczególności grafityzowanych) zwaną jako metoda „Gakushin” [28]. Wyniki uzyskane tą metodą były porównywalne z wynikami otrzymanymi w innych laboratoriach. Główne założenia tej metody dotyczyły konieczności dokonania korekcji otrzymanego dyfraktogramu uwzględniając współczynniki: absorpcji (A), Lorentza (L), polaryzacji (P) i rozpraszania atomowego (f_c) jak również zastosowania krzemu jako wzorca wewnętrznego w celu uniknięcia poszerzenia czy przesunięcia pasma dyfrakcyjnego. Biorąc pod uwagę rozwój technik komputerowych, umożliwiające dokładniejsze obliczenia i bardziej szczegółową analizę profili dyfrakcyjnych, procedury dotyczące pomiarów opartych na dyfrakcji rentgenowskiej musiały zostać zmodernizowane. W związku z tym w 1986 roku Shiraishi [29] opracował program komputerowy w celu zastosowania metody „Gakushin”. Natomiast w 2002 roku Fujimoto [30] zaproponował wprowadzenie niektórych współczesnych procesów obliczeniowych,

takich jak automatyczny krok skanowania pomiaru intensywności czy też dopasowanie do linii dyfrakcyjnych. Obaj naukowcy [31] zmodyfikowali statystyczną metodę Diamonda i Hirscha szacowania wielkości warstwy węgla i zaprezentowali swoją metodę, dzięki której dokonali charakterystyki mikrostruktury nieuporządkowanego węgla. Takie opracowanie metody umożliwiło im dwuwymiarowe oszacowanie rozkładu wielkości krystalitów [32].

W literaturze polskiej w pracy zbiorowej pod redakcją Jasieńki i Pielaszka [33] został przedstawiony obszerny przegląd prac dotyczących określania struktury węgla i produktów ich pirolizy, w których zastosowano dyfrakcję rentgenowską. W pracy tej szczególną uwagę zwrócono na zastosowanie radialnej funkcji dystrybucji (RDF) otrzymanej z transformacji Fouriera rozpraszania molekularnego i obszernie przedstawiono jej zastosowanie do badań materiałów węglpochodnych jak również zastosowania metod komputerowych do opracowywania otrzymanych krzywych rozpraszania rentgenowskiego.

Zastosowanie metod komputerowych do analizy profili refleksów, które w przypadku materiałów węglpochodnych są na ogół asymetryczne, wymagało opracowania specjalnych zabiegów matematycznych. Wymagały one wprowadzenia współczynników asymetrii, które umożliwiały między innymi ustalenie zależności funkcji interferencyjnej od wektora falowego a także oznaczanie odległości międzyatomowych. Zabiegi takie doprowadziły do stwierdzenia nieobecności w węglach i produktach ich pirolizy obszarów, charakteryzujących się heksagonalnym ułożeniem atomów węgla. Stwierdzenie to wydaje się być sprzeczne z zasadami rentgenowskiej jakościowej analizy fazowej [34], ponieważ dyfraktogramy węgla

zawierają pasma (002), (100) i (004) z których wyznaczone odległości międzyplaszczynowe oraz stosunek wysokości pików są charakterystyczne dla materiałów grafitopodobnych.

Grigoriewa [35] stwierdziła, że aby uzyskać wiarygodne wyniki, metodę RDF można zastosować wtedy, gdy nie uwzględnia się obecności fazy nieuporządkowanej oraz zakładając, że atomy węgla o hybrydyzacji sp^3 występują jedynie w mostkach łączących obszary grafitopodobne.

Spory wkład w rozwój badań dotyczących struktury z wykorzystaniem RDF można przypisać Wertzowi i jego współpracownikom [36 - 40], którzy za pomocą opracowanej przez siebie rentgenowskiej ilościowej analizy dyfrakcyjnej dokonali ilościowej charakterystyki substancji mineralnej [36] i części organicznej węgla [37 - 40].

Takagi i współpracownicy [41] badając strukturę węgla o różnej spiekalności zastosowali metodę STAC - XRD (Standard Analysis of Coal by XRD) umożliwiającą obliczenie parametrów takich jak P_s (frakcja struktury układającej się w „stosy”), czy N_{ave} (średnia liczba warstw aromatycznych). Otrzymane przez nich wyniki badań były porównywalne z otrzymanymi przy zastosowaniu klasycznej metody XRD. Zdaniem autorów jest ona szczególnie przydatna w przypadku badania węgla o niskim stopniu krystaliczności.

2.1. Zmiany struktury węgla zachodzące podczas procesu uwęglenia

Blayden, Gibson i Riley [42] opierając się na modelu węgla zaproponowanym przez Warrena [20] wprowadzili swój model lamelarno-turbostratyczny, w którym

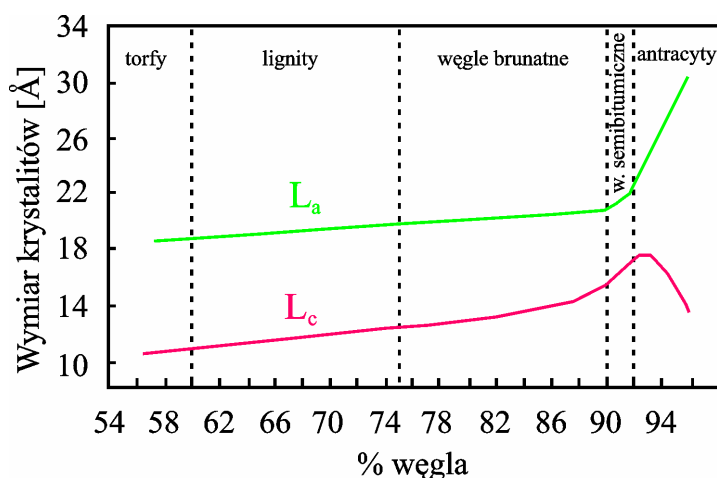
cząsteczki węgla przyjęli jako płaskie, poliskondensowane lamele aromatyczne, których przeciętne wymiary i stopień uporządkowania wzrastają wraz ze stopniem metamorfizmu węgla. Pewna ilość lamel, wykazująca orientację równoległą zbija się razem, w wyniku czego powstaje pojedynczy krystalit. Naukowcy skupili swoją uwagę na badaniach rentgenograficznych, które dotyczyły między innymi paliw naturalnych i węgla o różnym stopniu uwęglenia, jak również ekstraktów węglowych. Stosując metodę Debye-Scherrera zbadali zmiany parametrów strukturalnych obiektów swoich badań zachodzące w procesie uwęglenia. Zakładając, że w strukturze węgla występują obszary złożone z „krystalitów” podobnych do występujących w graficie oraz cylindryczny kształt krystalitów obliczyli wymiary hipotetycznych krystalitów (L_c – wysokość i L_a – średnicę). Wymiary te wykazywały charakterystyczne zmiany w procesach uwęglenia. W miarę wzrostu stopnia uwęglenia następował wzrost wymiarów krystalitów (rys. 4).

W opinii autorów wzrost ten może odbywać się na dwa sposoby:

- a) przez wzrost ilości warstw (L_c) w krystalicie przez ich równoległe układanie się co sprzyja porządkowaniu struktury;
- b) przez wzrost wymiarów warstw - L_a

Według tych autorów na proces uwęglenia składają się dwa ważne procesy – przekształcanie części roślinnej na krystality węglowe (huminy) oraz na bituminy. Krystality węglowe składają się głównie z atomów węgla pierwiastkowego i charakteryzują się określonymi parametrami lameli oraz sztywnością struktury. Cząsteczki, które tworzą huminy ułożone są turbostratycznie (doskonale w dwóch wymiarach a w trzecim ułożenie jest przypadkowe). Odległości płaszczyzn wynoszą

około 3,5 Å. W skład drugiego składnika węgla bitumicznych – bituminów wchodzi cząsteczki mniej płaskie (ale wystarczająco by tworzyć system turbostratyczny).



Rys. 4. Zależność wymiarów krystalitów od stopnia uwęglenia, wg autorów pracy [42]

Odległości płaszczyzn w tym przypadku wynoszą 4,5 Å. Autorzy sugerowali, że ilościowy stosunek huminów do bituminów oraz ich wzajemne ułożenie względem siebie może mieć wpływ na właściwości węgla. W podwyższonych temperaturach krystality huminów charakteryzują się sztywnością struktury, natomiast krystality bituminów wykazują zdolność do drgań termicznych, co sprawia, że system turbostratyczny węgla bitumicznego staje się ruchliwy.

Hirsch badając węgle o różnym stopniu uwęglenia [23] stwierdził, że proces ten jest procesem kondensacji i porządkowania się struktury. Autor zaproponował trzy typy struktur w zależności od stopnia uwęglenia: „otwartą” dla węgla nisko uwęglonych, typu „cieczy” dla węgla średnio uwęglonych i „antracytowa” prawie doskonałą dla węgla wysoko uwęglonych. Badania w kierunku wyznaczonym przez Hirscha prowadzili inni naukowcy. Należał do nich między innymi Diamond, który wprowadzając pewne (nie do końca słuszne) założenia opracował metodę, dzięki

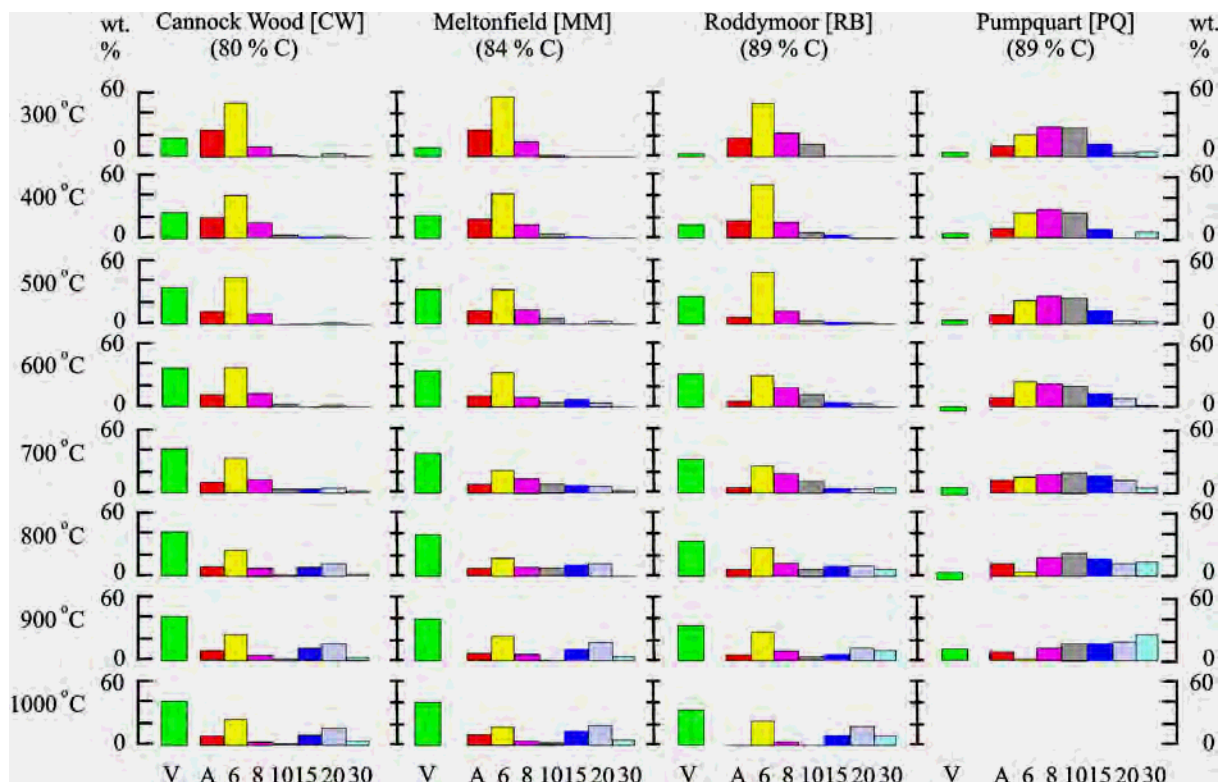
której przeprowadził obliczenia parametrów strukturalnych. „Częściowa słuszność” jego założeń wynikała z nieuwzględnienia w budowie węgla połączeń homo- i heterocyklicznych jak również pewnego stopnia uporządkowania obserwowanego w węglach wysokouwęglonych i koksach. W pracy [43] przedstawił wyniki badań rentgenowskich 4 węgla (zawartość C 80,5 - 94,1 %), które uprzednio skarbonizował w próżni. Karbonizację prowadził do osiągnięcia temperatury 1000 °C. Autor stosując analizę Fouriera obliczył „efektywne” średnice „warstw” (systemów skondensowanych pierścieni aromatycznych). Wartości w Angstrmach (Å) uzyskał korzystając ze wzoru:

$$L = 2,5 \sqrt{\left(\frac{1}{2} N\right)} \quad (1)$$

gdzie N – liczba atomów C w „warstwie”

Uzyskane wyniki przedstawił w postaci histogramów (rys. 5) i w postaci wykresu (rys. 6). Jak wynika z rysunków węgle bitumiczne (CW, MM i RB) miały zbliżone średnie wartości L w całym zakresie temperatur, ale z lekką tendencją do rozróżnienia w szeregu uwęglenia, która staje się bardziej widoczna w temperaturze 1000 °C. W temp. 300 °C węgle różniły się głównie zawartością materiału amorficznego, przy czym węgiel RB miał nieco większe średnice warstw. Autor stwierdził, że wraz ze wzrostem temperatury ubytek części lotnych odbywał się głównie kosztem części amorficznej. W zakresie 500 - 600 °C następował wzrost średniej średnicy warstw, który przebiegał liniowo do temperatury 1000 °C (rys. 6). Diamond przypuszczał, że taka sytuacja była wynikiem łączenia małych warstw, ale wskazywał także, że nie wszystkie małe warstwy brały udział we wzroście, niektóre z nich istniały w temperaturze 1000 °C. Węgiel PP (antracyt) różnił się od pozostałych trzech węgla.

Uwładczniało się to szczególnie w rozkładzie rozmiarów warstw we wszystkich temperaturach. Zmiany parametru L wskazywały na opóźnienie wzrostu a następnie szybszy wzrost niż w przypadku węgla bitumicznych.



gdzie:

V – części lotne;

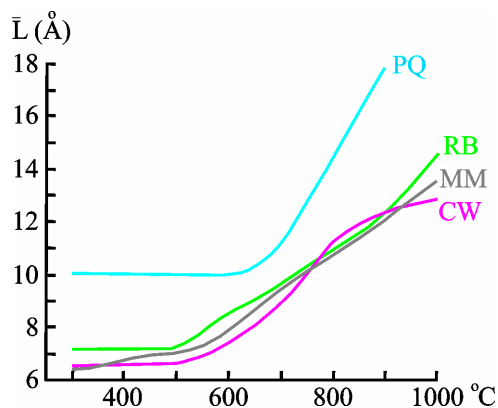
A – część amorficzna;

6, 8 - 30 – średnice warstw w Angstromach [Å]

Rys. 5. Histogramy wymiarów warstw karbonizowanych węgla przedstawione w pracy [43]

Histogramy wskazywały również, że w przypadku węgla PP najmniejsze warstwy zanikały w temperaturze 900 °C. Na podstawie obliczeń stwierdził, że wraz ze wzrostem stopnia uwęglania następuje zmniejszenie ilości struktur amorficznych

przy jednoczesnym wzroście średnic lamel i liczby atomów węgla przypadających na warstwę.

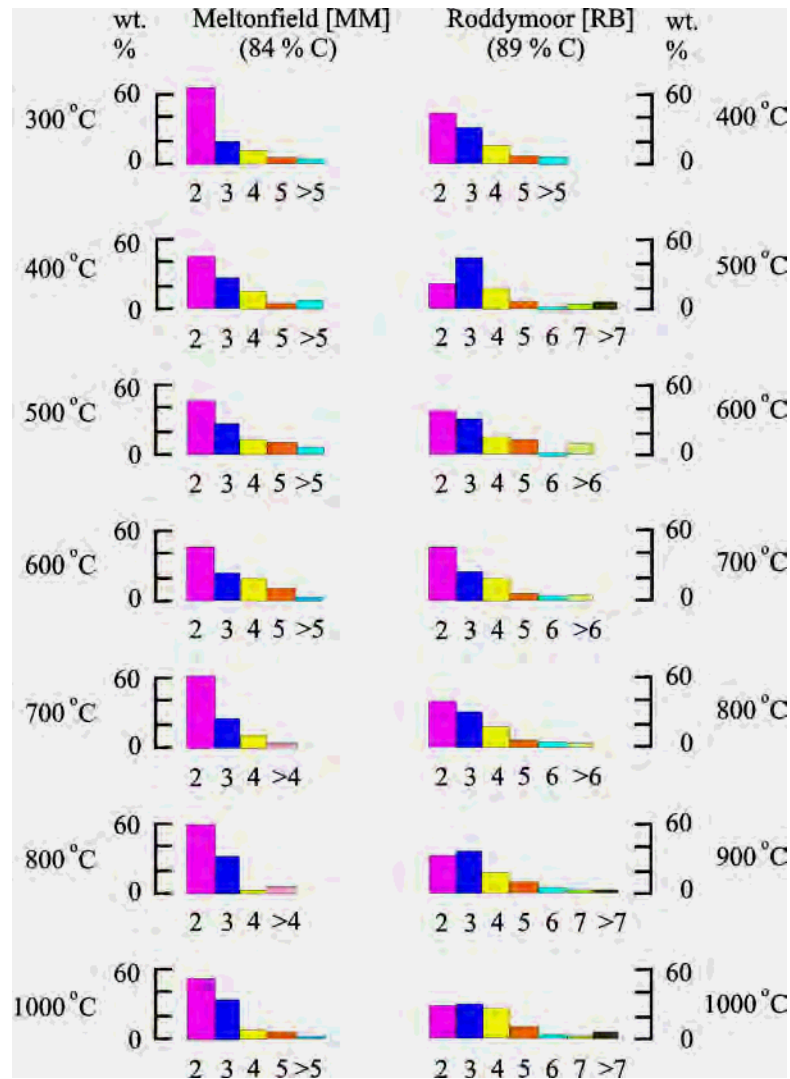


Rys. 6. Zmiany średniej średnicy warstw w zależności od temperatury karbonizacji [43]

Autor obliczył również wysokości „stosów” (rys. 7), oraz średnią liczbę warstw przypadających na „stos” (rys. 8a), oraz odległości międzypłaszczyznowe (rys. 8b).

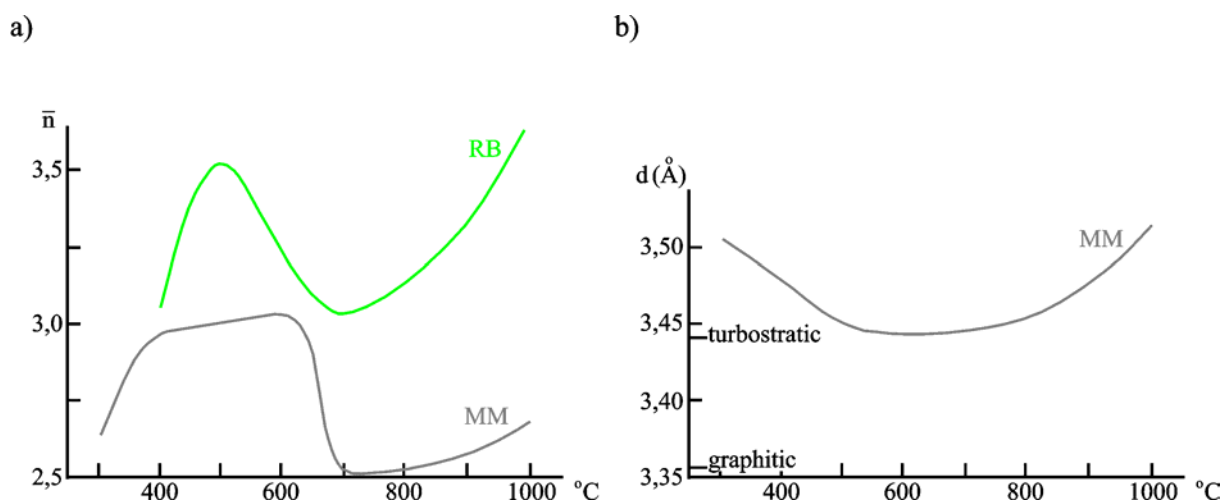
Podsumowaniem wyników przedstawionych na rysunku 7 jest rysunek 8a przedstawiający średnia liczbę warstw przypadającą na „stos”. Na podstawie danych z rysunku 7 i krzywych z rysunku 8a Diamond ustalił, że średnia liczba warstw przypadająca na „stos” rośnie wraz ze wzrostem stopnia uwęglenia.

Rysunek 8b przedstawia zmiany odległości międzypłaszczyznowych podczas ogrzewania węgla Meltonfield [MM], jakie zaobserwował Diamond. Ogrzewanie węgla do temp. 600 °C spowodowało spadek parametru d do wartości charakterystycznych dla struktury „turbostratycznej”.



Rys. 7. Rozkład wysokości „stosów” dla węgla Meltonfield i Roddymoor [43]

Dalsze ogrzewanie węgla spowodowało ponowny wzrost odległości międzyplaszczynowych, które w temperaturze 1000 °C były zbliżone do tych obserwowanych w temperaturze 300 °C. Podobne zmiany parametru d Diamond zaobserwował także dla innych węgla.



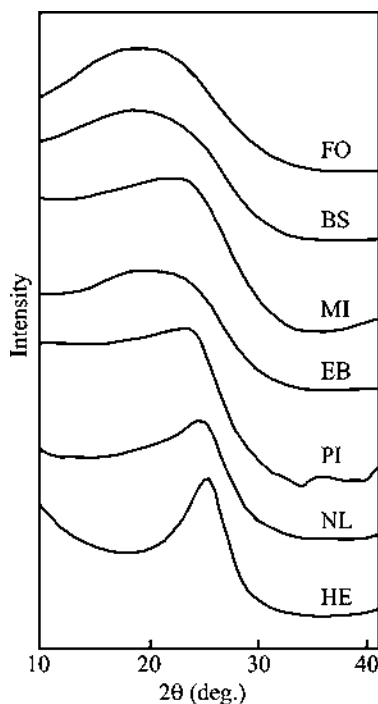
Rys. 8. Zmiany średniej liczby warstw przypadającej na „stos” (a) i odległości międzypłaszczyznowych (b) w zależności od temperatury karbonizacji [43]

W Polsce największy wkład w rozwój badań rentgenowskich dotyczących struktury węgla wniósł Jasieńko i jego współpracownicy [44, 45]. Badając węgle kamienne wykazał zależność pomiędzy parametrami strukturalnymi d_{002} i L_c a stopniem uwęglenia. W przypadku pierwszego z nich wraz ze wzrostem zawartości pierwiastka C obserwowano jego spadek a w przypadku drugiego wzrost. Dodatkowo Jasieńko dokonał korelacji parametru R_o ze strukturą uporządkowaną węgla.

Takagi i współpracownicy [41] badając węgle o różnym stopniu uwęglenia stwierdzili, że wraz ze wzrostem stopnia uwęglenia profile linii 002 stają się coraz bardziej ostre (rys. 9), co skutkuje zwiększeniem wysokości krystalitów i zmniejszeniem odległości międzypłaszczyznowych.

Autorzy prac [46 - 50] przeprowadzili analizę dyfraktogramów węgla z uwzględnieniem dwóch typów strukturalnego uporządkowania atomów węgla

w fazie krystalitowej i w fazie amorficznej. Dokonali oni rozdziału asymetrycznego profilu pasma (002) na dwa symetryczne profile A_γ i A_{002} .



Rys. 9. Zestawienie profili linii 002 otrzymanych dla węgla wyjściowych przez autorów pracy [41]

Stopień aromatyczności opisali jako stosunek $A_{002}/A_{002}+A_\gamma$. Oznaczony w ten sposób stopień aromatyczności dla węgla australijskich o różnym stopniu uwęglenia wynosił od 0,58 do 0,72 [46], dla bogatego w inertynit węgla południowo-afrykańskiego 0,77 [48], dla węgla nigeryjskich od 0,64 do 0,72 [49] a dla węgla indyjskich (73,6 - 92,8 % C) od 0,70 do 0,83 [50]. W pracy [47] zastosowano ten sam wzór, jednak użyto innej metody rozdziału refleksu (002), co skutkowało zmianami zawartości fazy krystalicznej dla węgla o różnym stopniu uwęglenia w zakresie od 5 % do 20,5 %. Zatem wyniki dotyczące stopnia aromatyczności węgla przedstawione w pracy [47] znacząco odbiegały od wyników prac [46, 48, 50].

2.2. Zmiany struktury węgla zachodzące podczas procesu pirolizy

Diamond [43] badając zmiany struktury węgla w procesie odgazowania przedstawił swój pogląd na temat tworzenia się części lotnych podczas ogrzewania węgla bez dostępu powietrza. Według niego wydzielaniu się części lotnych towarzyszy zmiana odległości między atomami węgla w warstwach oraz zmiana odległości między samymi warstwami. Warstwy zwiększają swoje rozmiary na skutek łączenia się warstw sąsiednich. Ubytek części obszarów nieuporządkowanych zawierających ugrupowania alifatyczne prowadzi do większego upakowania warstw.

W kolejnych latach opublikowano wiele prac dotyczących oznaczania zmian struktury węgla podczas ogrzewania [51 - 57]. Kiden i jego współpracownicy [51] oznaczyli przebieg zmian odległości międzypłaszczyznowych d_{002} i wysokości krystalitów L_c w stadium plastyczności i stwierdzili zmniejszenie wysokości krystalitów w temperaturach początku mięknięcia węgla. Według tych autorów zjawisko to związane było z degradacją krystalitów na skutek reakcji dealkilowania łańcuchów bocznych oraz z rozerwaniem wiązań w układach naftenowych, co mogło sprzyjać procesom redystrybucji wodoru. Inne zdanie na ten temat miał Jiménez i jego współpracownicy [53], którzy uważali, że w procesie ogrzewania ma miejsce stopniowy wzrost wysokości krystalitów, podczas którego zmniejsza się zawartość grup hydroksylowych i zawartość wodoru w ugrupowaniach alifatycznych. W opinii autorów pracy [53] w procesie pirolizy zwiększa się wskaźnik aromatyzacji i refleksyjność witrynu. Dalsze badania węgla uplastycznionych doprowadziły Kidenę i współpracowników [54] do wniosku, że wraz ze wzrostem temperatury w organicznej substancji węglowej następuje stopniowy wzrost ilości pierścieni

aromatycznych, co może przyczyniać się do wzrostu średnicy lamel w stadium plastyczności, któremu towarzyszy ograniczenie procesów redystrybucji wodoru.

Takagi i współpracownicy [41] ogrzewając węgle o różnej spiekalności do temperatury 920 °C zaobserwowali wyższą wartość parametru N_{ave} w próbkach pirolizowanych węgli spiekających się w porównaniu z węglami niespiekającymi się. Ustalili również, że szybkość ogrzewania ma istotny wpływ na rozwój struktury uporządkowanej. Ich zdaniem węgle niżej uwęglone wymagają wolniejszego tempa ogrzewania dla rozwoju struktury uporządkowanej niż węgle wyżej uwęglone.

W odróżnieniu od prac poprzednich autorów w pracach Zubkovej [55-57] oraz pracy prowadzonej we współautorstwie podczas analizy strukturalnej węgli i ich pirolizatów zastosowano metodę wzorca wewnętrznego, co umożliwiło w sposób bardziej dokładny przeprowadzić oznaczenie zawartości fazy krystalitopodobnej oraz zinterpretować zmiany parametrów struktury uporządkowanej w procesie ogrzewania. Wyniki powyższych prac wykazały istnienie różnic w przebiegu zmian strukturalnych w węglach o różnej spiekalności i dowiodły, że w procesie pirolizy węgli spiekających się w stadium przedplastycznym mogą zachodzić procesy, które uniemożliwiają porządkowanie się struktury. Przedstawione w pracach [55, 56] wykresy zależności zmian parametrów d_{002} i L_c od temperatury ogrzewania węgli wskazują, że przebieg zmian tych parametrów, może mieć charakter bardziej skomplikowany, niż przedstawiony w pracach [51] i [54].

Reasumując można stwierdzić, że zmiany strukturalne zachodzące w organicznej masie węgli podczas pirolizy nie zostały jednoznacznie wyjaśnione. W literaturze opisane są sprzeczne wnioski, co do przebiegu zmian zachodzących

w organicznej substancji węglowej podczas pirolizy. Zaistniałe niejednoznaczności mogą być wynikiem zarówno różnic w stosowanej metodyce badań, jak również różnic w budowie wyjściowej badanych próbek. Tak czy inaczej w Polsce obecnie wydobywane i przetwarzane są węgle które wymagają dokładnego przebadania i opisanie transformacji struktury w kierunku relacji zmian między fazami nieuporządkowaną i uporządkowaną. Należy więc ponownie wrócić do tematu w celu przeanalizowania tych zmian w nieco szerszym ujęciu.

3. Analiza transformacji parametrów strukturalno-chemicznych węgla za pomocą spektroskopii w podczerwieni

Spektroskopia w podczerwieni jest jedną z najbardziej użytecznych metod analizy instrumentalnej stosowanych w badaniach węgla i materiałów węglowych, gdyż pozwala w sposób nieniszczący badać strukturę chemiczną charakteryzowanych obiektów. Jest metodą szczególnie przydatną dla bezpośredniej analizy grup funkcyjnych węgla [58 - 68]. Jako niedestrukcyjna technika analityczna pozwala rejestrować drgania molekularne, zarówno rozciągające jak i zginające. Próbkę poddana promieniowaniu podczerwonemu pochłania światło, kiedy padającemu promieniowaniu odpowiada energia określonej wibracji molekularnej. Energii drgań rozciągających odpowiada promieniowanie podczerwone z zakresu $4000 - 1200 \text{ cm}^{-1}$ a energii drgań zginających promieniowanie z zakresu $1200 - 500 \text{ cm}^{-1}$. Ta część widma w podczerwieni jest szczególnie przydatna do wykrywania obecności grup funkcyjnych, ponieważ grupy te dają charakterystyczne piki przy określonych długościach fali.

3.1. Współczesne techniki spektroskopii w podczerwieni w badaniach węgla

Zastosowanie spektrometrów fourierowskich przyczyniło się do wzrostu znaczenia spektroskopii w podczerwieni, ponieważ osiągnięto znacznie lepszy niż w poprzednich latach stosunek sygnału do szumu i większą precyzję w określaniu liczb falowych. Uzyskano również możliwość obróbki matematycznej otrzymanego widma obejmującej między innymi wygładzanie arytmetyczne, korekcję linii bazowej, czy też rozkład złożonych pasm na pasma składowe [69]. Najpowszechniejszą techniką spektroskopii w podczerwieni była technika transmisyjna, która niosła za sobą szereg trudności, szczególnie, gdy badano próbki nieprzezroczyste lub rozpraszające promieniowanie podczerwone. Przez ostatnie 30 lat wprowadzono trzy nowe techniki, które rozwiązały problemy, na które napotymano przy badaniach próbek takich jak węgle czy materiały węglowe. Należą do nich technika odbicia rozproszonego DRIFT – *Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy*, technika spektroskopii fotoakustycznej PAS – *Photoacoustic Spectroscopy* oraz technika osłabionego całkowitego odbicia ATR – *Attenuated Total Reflectance*.

Technika DRIFT wykorzystuje zjawisko rozpraszania w różnych kierunkach promieniowania odbitego przez próbkę o nieregularnej powierzchni. W widmie wykonanym tą techniką sygnał jest kombinacją odbicia normalnego od powierzchni sproszkowanej próbki stałej i odbicia rozproszonego, czyli tej części promieniowania, która po wnikięciu w głąb próbki ulega odbiciu [70]. Technika DRIFT może być stosowana w badaniach węgla i karbonizatów węglowych jak również innych sproszkowanych próbek stałych [71-73]. Próbkę rozprawdza się w nieabsorbującej

matrycy (np. KBr), która zwiększa rozpraszanie. Widmo rejestrowane jest w oparciu o skupione w przystawce promieniowanie odbite dyfuzyjnie na cząsteczkach próbki, przy jednoczesnym wyeliminowaniu promieniowania odbitego normalnie. Zastosowanie funkcji Kubelki-Munka umożliwiło ilościowe odniesienie intensywności pasm absorpcji w widmie do stężenia próbki w matrycy. Mankamentem tej metody jest fakt, że funkcja ta jest proporcjonalna do stężenia tylko w przypadku, gdy odbicie normalne jest zaniedbywane a współczynnik rozproszenia pozostaje stały. Wielkość tego współczynnika zależy od rozmiaru i gęstości upakowania cząstek. Zatem dla utrzymania powtarzalności wyników pomiarów współczynnik ten powinien być utrzymany na stałym poziomie, co można osiągnąć przez przygotowanie jednolitej próbki [74 - 76]. Takie postępowanie jest niezwykle ważne w przypadku próbek nieprzeźroczystych takich jak węgiel, dla których uzyskiwany sygnał jest dość słaby.

Technika spektroskopii fotoakustycznej jest wyjątkowo przydatna, gdy mamy do czynienia z próbkami trudnymi do sproszkowania (np. ekstrakty węglowe). W metodzie tej wykorzystuje się efekt generacji dźwięku podczas działania na próbkę modulowanego światła. Sygnał fotoakustyczny powstaje w wyniku absorpcji przez próbkę, umieszczoną w szczelnym naczyniu wypełnionym gazem (He, Ar), modulowanego promieniowania elektromagnetycznego, którego energia ulega przemianie we wnętrzu próbki, co powoduje wzbudzenie jej poziomów energetycznych. Przy dezaktywacji tych poziomów część energii przekształca się w energię cieplną. Wyzwalające się periodycznie fale energii cieplnej powodują wewnątrz zamkniętego naczynia wahania ciśnienia, które wychwytywane są przez czuły mikrofon i przekształcane na sygnał fotoakustyczny [77, 78]. Wadą tej metody

jest uzyskiwanie widm o stosunkowo niskim stosunku sygnału do szumu, co wymaga dość długich czasów rejestracji. Wykazuje również ograniczenia w badaniach ilościowych ze względu na znaczny wpływ rozpraszania. Wymaga także precyzyjnego izolowania naczynka fotoakustycznego od hałasów i drgań aparaturowych jak również minimalizowania wszelkich dodatkowych efektów fotoakustycznych.

W technice osłabionego całkowitego odbicia wykorzystuje się zjawisko całkowitego wewnętrznego odbicia promieniowania od granicy faz, co następuje, gdy pada ono na granicę faz od strony substancji o większej gęstości optycznej na próbkę pod kątem większym od kąta granicznego. Gdy następuje odbicie promień przenika na niewielką głębokość do ośrodka o mniejszym współczynniku załamania, rzędu długości fali. W przypadku, gdy próbka nie pochłania promieniowania cała energia zostaje odbita. Jeżeli materiał, do którego wnika promieniowanie ma zdolność absorpcji, to obserwuje się osłabienie intensywności światła powracającego, co skutkuje niepełnym odbiciem. Informacji o badanej próbce dostarcza efekt penetracji [79]. Ze względu na fakt, że pojedyncze odbicie daje słabe pasmo absorpcyjne opracowano metodę wielokrotnego odbicia MIR. Stosując wielokrotne odbicie możliwe jest uzyskanie widma substancji bardzo słabo pochłaniających światło. Technika ta posiada wiele zalet. Przede wszystkim przygotowanie próbki ogranicza się jedynie do zapewnienia kontaktu badanego materiału z powierzchnią elementu refleksyjnego – próbka analizowana jest w stanie naturalnym. Straty energii związane z rozpraszaniem są minimalne w porównaniu z metodą transmisyjną. Metoda ta umożliwia rejestrowanie widm dla próbek węgla o wymiarach kilkudziesięciu mikrometrów, co praktycznie jest niemożliwe w przypadku metody transmisyjnej [80].

3.2. Zmiany zachodzące podczas metamorfizmu

Przeprowadzenie pierwszych badań półilościowych za pomocą spektroskopii w podczerwieni [81] pozwoliło stwierdzić, że podczas uwęglenia następuje silny wzrost aromatycznych ugrupowań CH oraz stosunku H_{ar}/H . Do podobnych wniosków doszli Painter i jego współpracownicy [63, 82 - 84] prowadząc różnokierunkowe badania węgla i materiałów węglowych o różnym stopniu metamorfizmu i aromatyczności. Ustalili również, że wraz ze wzrostem stopnia uwęglenia intensywność pasma przypisanego drganiom rozciągającym wiązanie C=C w pierścieniu aromatycznym ($\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$) maleje. Zaobserwowali także, wraz ze wzrostem uwęglenia redukuje się stężenie fenolowych grup OH.

Dalsze prace obejmujące analizy składników organicznych węgla i procedury kalibracji służące do określania zawartości węgla i wodoru ze szczególnym uwzględnieniem roli tlenowych grup funkcyjnych i wodoru aromatycznego doprowadziły do ustalenia przybliżonej korelacji zawartości tlenu lub wodoru ze stopniem uwęglenia [60, 61]. Analiza zmian zawartości ugrupowań tlenowych w węglach bitumicznych [85] umożliwiła stwierdzenie, że wraz ze wzrostem uwęglenia następuje spadek zawartości tlenu, który prawdopodobnie jest spowodowany usunięciem ugrupowań karbonylowych lub eterowych. Przyczynami utraty tlenu podczas uwęglenia są reakcje dehydroksylacji z utworzeniem eterów.

Heterogeniczność węgla jest podstawową trudnością w zrozumieniu jego bardzo złożonej budowy. Badanie bardziej jednorodnych, mikroskopowo odróżniających się składników węgla może umożliwić poznanie i zrozumienie skomplikowanej budowy węgla. Przyjęto, że na podstawie składu macerałów i szeregu

uwęglenia możliwe jest przewidzenie zachowania węgla podczas danego procesu. W konsekwencji wydzielone z różnych węgli frakcje macerałów poddawane były analizie w celu określenia składu chemicznego i powiązania go z ich właściwościami [86].

Badania strukturalne litotypów i macerałów węglowych [48, 86-94] przy zastosowaniu różnych technik FTIR (ATR i DRIFT), połączone jednocześnie z analizą elementarną oraz badania zdolności odbicia światła, umożliwiły określenie podobieństw i różnic w strukturze badanych węgli i ich składników. Van Niekerk i współpracownicy [48] w oparciu o metodykę zaproponowaną przez Machnikowską i współpracowników [86, 87], po przeprowadzeniu korekcji linii bazowej otrzymanych widm w zakresie $4000-400\text{ cm}^{-1}$ przeprowadzili analizę jakościową i ilościową. Na widmach węgli zlokalizowali pasma przypisywane alifatycznym drganiom CH (asymetrycznym i symetrycznym przy 2950 cm^{-1} , 2920 cm^{-1} i 2850 cm^{-1}), oraz aromatycznym drganiom rozciągającym CH w zakresie $3100 - 3000\text{ cm}^{-1}$. Intensywne pasmo 1600 cm^{-1} przypisali drganiom rozciągającym wiązanie C=C pierścienia aromatycznego. W zakresie $1730 - 1650\text{ cm}^{-1}$ zlokalizowali grupy C=O różnego pochodzenia (estry, ketony, aldehydy czy kwasy karboksylowe). Zaobserwowali dużą intensywność pasm w zakresie $1300 - 1100\text{ cm}^{-1}$, które zostały przypisane ugrupowaniom eterowym oraz ugrupowaniom C-O i OH o strukturze fenoksy. Zakres $900 - 700\text{ cm}^{-1}$ odpowiadał pozapłaszczyznowym drganiom rozciągającym aromatycznych grup CH. Szerokie pasmo w zakresie $3700 - 3100\text{ cm}^{-1}$ zostało przypisane drganiom OH i odpowiednim wiązaniom wodorowym (wolne grupy OH – 3611 cm^{-1} , $\text{OH}\cdots\pi$ – 3516 cm^{-1} , $\text{OH}\cdots\text{OH}$ – 3400 cm^{-1} , $\text{OH}\cdots\text{OR}$ – 3300 cm^{-1} , OH

tworzące cykliczny tetrametr – 3200 cm^{-1} a drgania wiązań $\text{OH}\cdots\text{N}$ ($\text{OH}\cdots\text{N}$ acid/base structures) przypisano zakresowi $3100 - 2800\text{ cm}^{-1}$. Van Niekerk podobnie jak Machnikowska i inni naukowcy [80 - 85] ustalili, że skład petrograficzny węgla ma istotny wpływ na parametry strukturalne węgla. W miarę wzrostu uwęglenia obserwowali zwiększenie udziału struktur aromatycznych a więc stosunek $\text{CH}_{\text{ar}}/\text{CH}_{\text{al}}$ wzrasta wraz ze stopniem uwęglenia [86 - 92]. Ponadto autorzy prac [86, 92] znaleźli korelację między parametrem $\text{CH}_{\text{ar}}/\text{CH}_{\text{al}}$ a zdolnością odbicia światła wityryny (R_0).

Wityryny (zatem i węgle bogate w wityrynit) charakteryzują się większą zawartością alifatycznych ugrupowań CH , wiązań wodorowych oraz niższą aromatycznością w porównaniu z inertynitami (węglami bogatymi w inertynit) [93]. W zakresie $3600 - 2400\text{ cm}^{-1}$ węgle niżej uwęglone charakteryzują się największą koncentracją grup wodorotlenowych. Wraz ze wzrostem zawartości węgla pierwiastkowego następuje wyraźny spadek całkowitej zawartości wolnych grup OH przy jednoczesnym wzroście udziału wiązań $\text{OH}\cdots\pi$. W przypadku zakresu $900 - 700\text{ cm}^{-1}$ (zakres drgań zginających poza płaszczyznę) największe drgania (pole powierzchni) obserwuje się w przypadku węgla wyżej uwęglonych. Zaobserwowane różnice w intensywności pasm w tym zakresie pozwoliły na stwierdzenie, że węgle różniące się stopniem uwęglenia posiadają różne podstawniki w swych strukturach aromatycznych.

Deńca i Strojek [94] wykorzystując technikę ATR wykazali, że stopień metamorfizmu węgla wpływa na zawartość grup funkcyjnych. Zaobserwowali również wzrastającą liniowo zależność intensywności pasma 1600 cm^{-1} od zawartości części lotnych a także zależność stosunku intensywności pasm 1030 cm^{-1} i 1600 cm^{-1} od

zawartości popiołu. Naukowcy ustalili także korelację intensywności pasma ~ 750 cm^{-1} z zawartością węgla w stanie bezpopiołowym. Dla niżej uwęglonych węgli w miarę wzrostu stopnia uwęglenia zaobserwowano niewielki wzrost zawartości układów aromatycznych, który przy zawartości około 85 % węgla gwałtownie wzrasta.

3.3. Zmiany zachodzące podczas pirolizy

W procesie pirolizy węgla, prowadzonej bez dostępu powietrza następuje wiele nieodwracalnych fizycznych, chemicznych i fizykochemicznych przemian substancji węglowej.

Van Krevelen [5] uważał, że jako proces przekształceń organicznej substancji węglowej charakteryzuje się przebiegiem pierwotnych reakcji destrukcji i wtórnych reakcji oddziaływania produktów destrukcji między sobą i pomiędzy peryferyjnymi fragmentami wyjściowych makrocząsteczek.

Badania przeprowadzone przez Salomona i współpracowników [95] dotyczące wpływu pirolizy węgla na zmiany zawartości wodoru, węgla i tlenu dowiodły, że zawartość wodoru aromatycznego wzrasta wraz ze wzrostem temperatury, natomiast Petersen i współpracownicy [96] podali kolejność zaniku ugrupowań obecnych w organicznej masie węgla. Ugrupowania zanikają w następującej kolejności: chinonowe, karboksylowe, karbonylowe (pochodzące od ketonów i estrów), hydroksylowe i eterowe.

Istotną rolę w procesie pirolizy węgla odgrywają wiązania wodorowe [5]. Zdaniem autorów prac [97 - 99] wiązania te spełniają ważną rolę w utrzymaniu

struktury makrocząsteczek węgla. Istnienie wiązań wodorowych i reakcji usieciowania znacząco wpływa na tworzenie się substancji lotnych. Dlatego bardzo ważne jest określenie ilości i siły wiązań wodorowych w węglu. Li i współpracownicy [100] prowadząc badania dotyczące wpływu O-metylowania i O-acetylowania na rozpad i redukcję wiązań wodorowych w węglu podczas pirolizy wykazali, że O-metylowanie jak i O-acetylowanie może w sposób znaczący wpływać na redukcję wiązań wodorowych w węglu (szczególnie słabych wiązań), jednak nie mogą wyeliminować ich całkowicie. Taka sytuacja jest prawdopodobnie spowodowana przestrzennym oporem trójwymiarowej struktury węgla.

Sun i współpracownicy [93] stosując spektroskopię FTIR i ^{13}C NMR stwierdzili, że w przypadku macerałów wraz ze wzrostem temperatury pasma przypisywane alifatycznym drganiom CH zanikają, natomiast pasma przypisywane aromatycznym drganiom CH i stosunek $H_{\text{ar}}/H_{\text{al}}$ wzrastają. W tej samej temperaturze pirolizy inertynit ma zawsze wyższy stosunek $H_{\text{ar}}/H_{\text{al}}$ niż wityrynit, co wiąże się z jego wyższą aromatycznością. W obu przypadkach wraz ze wzrostem stosunku $H_{\text{ar}}/H_{\text{al}}$ zawartość części lotnych maleje. Wyższa aromatyczność, wyższy stosunek $H_{\text{ar}}/H_{\text{al}}$ i niższa zawartość H w inertynie korelowana jest z wyższą jego termiczną stabilnością i niższą zawartością części lotnych. Węgiel bogatszy w inertynie posiada więcej wiązań wodorowych, co wskazuje, że struktury bogate w inertynie są bardziej skondensowane [48].

Autorzy pracy [101] zaobserwowali zmiany w wielkocząsteczkowej strukturze i utracie części lotnych podczas pirolizy w stosunku do zmian w budowie cząsteczkowej. Szczególną uwagę poświęcili zależności intensywności CH_{ar} i CH_{al}

(CH₃, CH₂ i CH) od temperatury. Stwierdzili, że stosunek CH_{ar}/CH_{al} rośnie, gdy względna intensywność grup metylenowych spada wraz z osiągnięciem temperatury plastyczności. Utrata niskomolekularnego materiału alifatycznego, alifatycznych łańcuchów bocznych związanych z pierścieniami aromatycznymi i rozłam mostków metylenowych będący wynikiem rozkładu termicznego prowadzi w strukturze węgla do wzrostu ugrupowań aromatycznych i gęstości połączeń krzyżowych [101].

Biorąc pod uwagę dotychczasowe badania można stwierdzić, że procesy zachodzące podczas pirolizy węgla kamiennych wpływają zarówno na strukturę jak i właściwości pirolizatów. Przejściu węgla w stan plastyczny towarzyszą różnorodne reakcje chemiczne i procesy fizykochemiczne, które mogą być badane różnymi metodami [102-104]. Węgla charakteryzują się strukturą sieci krystalicznej, w której aromatyczne i hydroaromatyczne klastry mogą łączyć się ze sobą przez połączenia krzyżowe (mostki eterowe, metylenowe czy siarczkowe) [98, 105]. Nie jest wykluczone, że połączenia te jak również oddziaływania niekowalencyjne, łącznie z wiązaniami wodorowymi odgrywają większą niż przypuszczano rolę w strukturze węgla [51, 102, 106].

Podczas ogrzewania w makromolekularnej strukturze węgla i macerałów węglowych zachodzą zmiany chemiczne wynikiem, czego jest wzrost stosunku intensywności aromatycznych drgań rozciągających do intensywności alifatycznych drgań rozciągających powyżej zakresu termoplastyczności [102, 106]. Zdaniem Salomona i jego współpracowników [102] przyczyną tego może być wzrost aromatyczności będący wynikiem odszczepienia „słabych” łańcuchów alkilowych i ich usunięcie ze szkieletu węglowego w postaci substancji lotnych. W stadium

termoplastyczności usunięcie mostków metylenowych ze struktury makromolekularnej i rozkład alifatycznych łańcuchów bocznych może prowadzić do powstawania grup metylenowych i reakcji zamykania pierścienia, które z kolei sprzyjają wzrostowi warstw grafenowych [106].

Przedstawione powyżej wyniki badań wskazują, że ugrupowania tlenowe występujące w organicznej masie węgla mogą zasadniczo wpływać na ich właściwości. Analiza przebiegu zmian zawartości tych ugrupowań może przyczynić się do dokładniejszego poznania przemian strukturalnych zachodzących w procesie pirolizy węgla.

Analiza „obcych” badań dowiodła, że ugrupowania tlenowe, wiązania wodorowe inne ugrupowania występujące w organicznej masie węgla ulegają przemianom podczas pirolizy. W wyniku tych zmian może dochodzić do:

- 1) odprowadzania części „materii lotnej” z organicznej substancji węglowej;
- 2) powstawania układów aromatycznych co w konsekwencji skutkuje zmianami ilości fazy uporządkowanej i zwiększeniem stopnia jej reorganizacji w strukturach krystalitowych.

Relacja między zmianami stopnia uporządkowania struktury a transformacją ugrupowań krystalograficznie nieuporządkowanej części organicznej substancji węglowej dotąd nie została przebadana.

4. Wpływ dodatku uplastyczniającego na przebieg zmian strukturalnych

Od wielu lat w literaturze naukowej poruszany jest problem możliwości „uzdatniania” węgla poprzez modyfikowanie przebiegu ich uplastyczniania, którą osiąga się przez odpowiednie przygotowanie wsadu węglowego [107, 108].

Autorzy prac [109, 110] uważają, że spośród wielu dodatków uplastyczniających na szczególną uwagę zasługuje pak węglowy, który charakteryzuje się wysokim powinowactwem do węgla kamiennych, czemu sprzyja podobieństwo jego struktury do struktury chemicznej węgla. W opinii Bujnowskiej [111] i współpracowników, jak również autorów pracy [112] dodatek paku do węgla o gorszych właściwościach koksotwórczych sprzyja większemu uplastycznianiu substancji węglowej i homogenizacji masy plastycznej, jednak powoduje większy skurcz półkoku.

Udowodniono, że paki mogą zmniejszać temperaturę mięknięcia węgla [113]. W pracy [114] zaobserwowano różne skutki oddziaływania paku z organiczną masą węgla, które polegały na kontrowersyjnych zmianach ogólnej grubości warstwy plastycznej jak i grubości poszczególnych stref, które ją tworzyły. Dodatek paku węglowego przyczynia się do zmian strukturalnych, w wyniku których obserwujemy zmiany właściwości elektrycznych i dielektrycznych ko-karbonizowanych węgla [115]. Podczas oddziaływania paku występującego w roli donora wodoru i węgla [116] mogło występować zjawisko synergizmu. Zjawisko to polegało na nieproporcjonalnym zwiększeniu ilości ciekłego materiału w stosunku do udziału paków. Większy efekt występował w temperaturze maksymalnej plastyczności podczas koprolizy z pakiem będącym donorem wodoru, który powodował

powstawanie większej ilości (prawie o 50 %) ciekłego materiału w porównaniu do ilości, którą przewidywano.

Spengler [117] uważa, że dodatki paku węglowego do mieszanek węgla niżej i wyżej uwęglonych z powodzeniem mogą zastąpić w mieszankach węgle dobrze spiekające się. Pak węglowy i bezwodne smoły stosowano podczas brykietowania wsadu [118, 119]. Uważano, że wytrzymałość mechaniczna brykietu zależy od lepkości paku i smoły węglowej [120, 121], która wpływała na zdolność ich wciekania w pory ko-pirolizowanych węgla.

Badania laboratoryjne struktury optycznej koksów wykazały pozytywny wpływ paku węglowego na właściwości koksotwórcze węgla i ich mieszanek [122]. Tym nie mniej znane są fakty pogorszenia wytrzymałości koksu pod wpływem paku, mimo wzrostu dylatacji węgla [123, 124].

Zdaniem autorów [111] mechanizm oddziaływania paku węglowego z substancją organiczną węgla polega na jego wsiąkaniu w pory węgla. Hamuje to procesy rozkładu termicznego węgla i przesuwa stadium powstawania warstwy plastycznej w kierunku wyższych temperatur, co w konsekwencji promuje przebudowę (reorganizację) struktury. Wiadomo jednak, że plastyfikujące działanie dodatków mezogenicznych polega na obniżeniu temperatur zakresu plastyczności substancji makromolekularnych [125]. Stwierdzono również, że dodatek paku węglowego nie tylko wywołuje zwiększenie płynności masy plastycznej, lecz u niektórych węgla może powodować zwiększenie momentu torsyjnego w stadium plastycznym [126].

Różnorodność i reaktywność związków występujących w pakach [127, 128], sprzyjały występowaniu oddziaływań pomiędzy pakami i organiczną masą węgla. Obecność w pakach między innymi WWA i ich pochodnych powodowała, że paki w stosunku do organicznej masy węgla mogły występować jako donory i jako akceptory wodoru [129 - 131].

W składzie węgla spiekających wykazano obecność plastyfikatorów substancji węglowej [132], które w opinii innych autorów [133] mogły powstawać podczas termicznej destrukcji węgla. Dlatego też dodawanie paku do węgla o dobrej spiekalności mogło dać efekt podobny do działania obecnych w węglu substancji plastyfikujących i intensyfikować go, wywołując zwiększenie stopnia uporządkowania struktury podczas re-solidyfikacji ko-pirolizatów. Nie można też było wykluczyć efektu odwrotnego tym bardziej, że mechanizm wpływu paku na zmiany struktury uporządkowanej węgla z zastosowaniem metody ilościowej analizy fazowej dotąd nie był badany.

Badania zmian struktury pirolizatów węgla pod wpływem paku węglowego prowadzone przez różnych autorów dla różnych węgla nie pozwoliły na sformułowanie jednoznacznych wniosków. Dlatego też uzasadniony był powrót do tematu i próba określenia wpływu paku węglowego na przebieg zmian strukturalnych wybranych węgla.

III. Część doświadczalna

1. Charakterystyka badanych węgla

Przedmiotem moich badań były pokładowe próbki polskich węgla kamiennych o różnym stopniu uwęglenia pochodzące z sześciu kopalń należących do Jastrzębskiej Spółki Węglowej S.A. Analizę techniczną oraz wyniki oznaczeń właściwości plastometrycznych umieściłem w tabeli 1 i 2.

Tabela 1. Wyniki analizy technicznej badanych węgla¹

próbka węgla	KWK	V ^{daf} (%)	W ^a (%)	A ^d (%)
K	Krupiński	38,24	1,79	2,76
B	Budryk	35,01	1,70	-
P	Pniówek	29,09	1,40	3,20
Z	Zofiówka	26,17	1,10	1,80
BO	Borynia	24,99	1,03	3,52
J	Jas-Mos	21,30	1,41	2,27

gdzie: V^{daf} – zawartość części lotnych w próbce suchej bezpopiołowej; W^a – zawartość wilgoci w próbce analitycznej; A^a – zawartość popiołu w próbce analitycznej;

Tabela 2. Właściwości plastometryczne badanych węgla¹

próbka węgla	Dylatometria (Audiberta-Arnu)					Plastometria (Gieselera)				SI	RI
	T _I (°C)	T _{II} (°C)	T _{III} (°C)	a (%)	b (%)	t ₁ (°C)	t _{max} (°C)	t ₃ (°C)	F _{max} (ddpm)		
K	390	430	475	31	+ 83	395	439	467	270	7,5	72
B	363	414	455	29	+51	387	434	467	1482	8,0	73
P	385	420	475	30	+139	420	463	494	1002	8,5	83
Z	381	428	477	28	+88	398	449	483	468	7,5	77
BO	385	425	475	30	+147	394	445	484	487	8,5	84
J	410	450	-	13	-	444	470	489	10	2,5	32

¹ Analizy przeprowadzono w Centralnym Laboratorium Pomiarowo-Badawczym Sp. z o.o., ul. Rybnicka 6, 44-335 Jastrzębie Zdrój

gdzie: T_I – temperatura mięknięcia; T_{II} – temperatura kontrakcji; T_{III} – temperatura dylatacji; a – kontrakcja; b – dylatacja; t_1 – temperatura początku plastyczności; t_{max} – temperatura maksimum plastyczności; t_3 – temperatura końca plastyczności; F_{max} – wskaźnik maksimum plastyczności, SI – wskaźnik wolnego wydymania; RI – spiekalność wg Rogi

Przedstawione w tabelach dane dowodzą, że badania prowadziłem na reprezentatywnych próbkach. Jak wynika z danych analizy technicznej węgiel J w porównaniu z pozostałymi węglami charakteryzuje się najniższą zawartością części lotnych. Dane dotyczące właściwości plastometrycznych zestawione w tabeli 2 wskazują, że węgle P i BO są węglami o najlepszej spiekalności, o czym świadczy wartość parametru RI . Spośród badanych węgli, węgiel J wykazuje najniższą kontrakcję, brak dylatacji, najniższy wskaźnik F_{max} oraz najmniejszą spiekalność.

Zgodnie z PN-82/G-97002 na podstawie parametrów klasyfikacyjnych - V^{daf} , SI , b oraz wskaźnika spiekalności węgle te zaliczono do trzech różnych typów: typu 34.2 (KWK „Krupiński” i „Budryk”), typu 35.1 (KWK „Pniówek”, „Zofiówka” i „Borynia”), oraz typu 37.1 (KWK „Jas-Mos”). Węgłe z KWK „Krupiński” i „Budryk” zaliczane są do węgla niżej uwęglonych, węgle z KWK „Pniówek”, „Zofiówka” i „Borynia”, do węgla średnio uwęglonych, natomiast węgiel z KWK „Jas-Mos” do węgla wyżej uwęglonych.

W poniższym tekście nazwy próbek węgla zostały zastąpione odpowiednimi akronimami zgodnie z tabelą 1.

Węgłe typu 34 są składnikiem mieszanek wsadowych stosowanych do produkcji koksu. Węgłe tego typu w porównaniu z węglami typu 35 cechuje duża spiekalność, mniejsze ciśnienie rozprężania, a większy skurcz i większą zawartość składników lotnych. Węgłe typu 35.1 charakteryzują się wysoką spiekalnością

i dużym ciśnieniem rozprężania. W systemie zasypowym stanowią podstawowy komponent mieszanki. Własności węgla typów 35 – 37 takie jak stosunkowo niska zawartość części lotnych, wysokie ciśnienie rozprężania i mały skurcz powodują, że są one często wykorzystywane jako dodatek uszlachetniający mieszanki wsadowe [107].

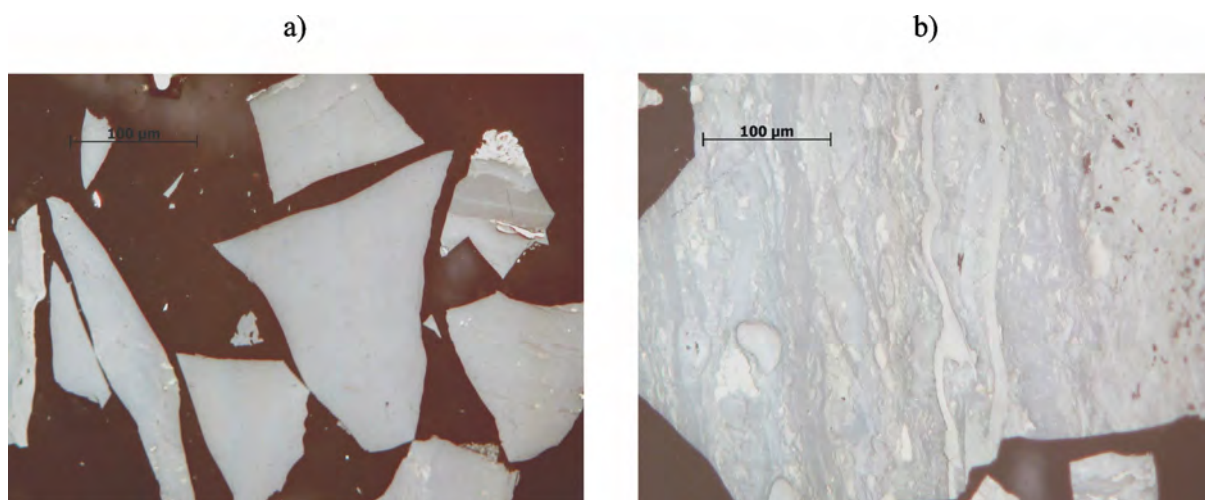
Węgiel jako skała osadowa jest substancją niejednorodną pod względem petrograficznym. Wyróżnia się w nim węgiel błyszczący, pół błyszczący, matowy jak również skałę płonną. Przed przeprowadzeniem badań węgiel poddawałem operacjom przygotowującym takim jak demineralizacja, rozdrabnianie i uśrednianie. Nie zastosowałem powszechnie stosowanej metody demineralizacji za pomocą HCl i HF, z uwagi na bezpośredni wpływ kwasów na zmiany strukturalne badanych próbek węgla [134]. Demineralizacja węgla polegała na ręcznym rozdrobieniu i usunięciu skały płonnej. Taki sposób demineralizacji spowodował, że do badań użyłem próbek o przeważającej zawartości wityrynytu w węglach K, P i BO. Węgiel J charakteryzuje się mniejszą zawartością wityrynytu przy znacznie większej zawartości semifuzynyty i mikrynyty. Taka niejednorodność może wiązać się z różnym składem materiału roślinnego, z którego powstał węgiel oraz różnorodnymi przemianami tego materiału jak i ze zmiennymi warunkami temperaturowo-ciśnieniowymi w stadium metamorfizmu. Skład petrograficzny badanych próbek zamieściłem w tabeli 3.

Dla porównania na rysunku 10 umieściłem mikrografie zglądów węgla P i J. Na mikrografii zglądu węgla P (rys. 10 a) widoczna jest przewaga czystego wityrynyty, natomiast w przypadku węgla J (rys. 10 b) większość ziaren to mieszanina wityrynyty z inertynitem.

Tabela 3. Skład petrograficzny badanych węgli²

próbka węgla	KWK	R ₀ wityrynit, %	Analiza petrograficzna, % ob.					
			V	L	F	SF	M	Subst. miner.
K	Krupiński	0,83	87,0	4,8	5,7	1,0	0,8	0,7
B	Budryk	0,88	69,76	8,98	11,68	7,78	0,60	1,20
P	Pniówek	1,12	89,6	2,4	15,5	2,9	1,5	1,0
Z	Zofiówka	1,19	67,4	2,2	14,7	11,6	2,4	1,7
BO	Borynia	1,23	80,4	4,7	8,6	3,9	1,4	1,0
J	Jas-Mos	1,41	53,2	5,3	14,3	16,9	8,8	1,5

gdzie: V- wityrynit; L- liptynit; F- fuzynit, SF – semifuzynit, M – mikrynit;



Rys. 10. Mikrografie zglądów węgla P (a) i J (b)

Analiza petrograficzna dowodzi również, że węgiel J posiada skład charakterystyczny dla węgla słabospiekającego (większa zawartość fuzynitu, samifuzynitu i mikrynit). Objawia się to niższym wskaźnikiem wolnego wydymania i niższą spiekalnością. Najwięcej wityrynit występuje w próbkach węgla K, P i BO.

² Analizę petrograficzną wykonano w Zakładzie Materiałów Polimerowych i Węglowych Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej

Decyduje to o ich lepszych właściwościach koksowniczych. W szeregu uwęglenia badanych węgla refleksyjność (R_o wityritu) zmienia się od 0,83 do 1,41.

Dane umieszczone w tabelach 1 - 3 dowodzą, że do badań wybrane są reprezentatywne próbki węgla charakteryzujące się różnym stopniem uwęglenia.

2. Metodyka prowadzenia badań

2.1. Oznaczanie ubytku masy węgla wyjściowych

Badania ubytku masy węgla wyjściowych stanowiących przedmiot badań wykonałem przy pomocy aparatu TGA/SDTA 851^e (Mettler Toledo). Analiza termogravimetryczna pozwala na rejestrację zmian masy próbki podczas jej ogrzewania lub chłodzenia [135] i może być stosowana do badania substancji, które wykazują zmiany masy podczas ogrzewania powstałe w wyniku reakcji chemicznych (rozkład, utlenianie, redukcja) i przemian fizycznych (parowanie, sublimacja, desorpcja) [136]. Naważki o masie ok. 20 mg umieszczałem w tyglu platynowym o poj. 70 μ l. Pomiary wykonałem w strumieniu gazu obojętnego – azotu (przepływ 3 dm³/h) w zakresie temperatur 25 - 800 °C z szybkością ogrzewania 4 °C/min. Otrzymane krzywe poddałem obróbce używając programu komputerowego STAR^e 9.2.

2.2. Otrzymywanie pirolizatów węglowych do prowadzenia badań

Stopień rozdrobnienia ma znaczący wpływ na właściwości masy plastycznej, gęstość, spiekalność oraz ciśnienie rozprężania [107, 137]. Nadmierne rozdrobnienie jest niekorzystne dla procesów uplastyczniania i spiekania ziaren węglowych. Wzrost stopnia rozdrobnienia zwiększa lepkość masy plastycznej, zmniejsza spiekalność

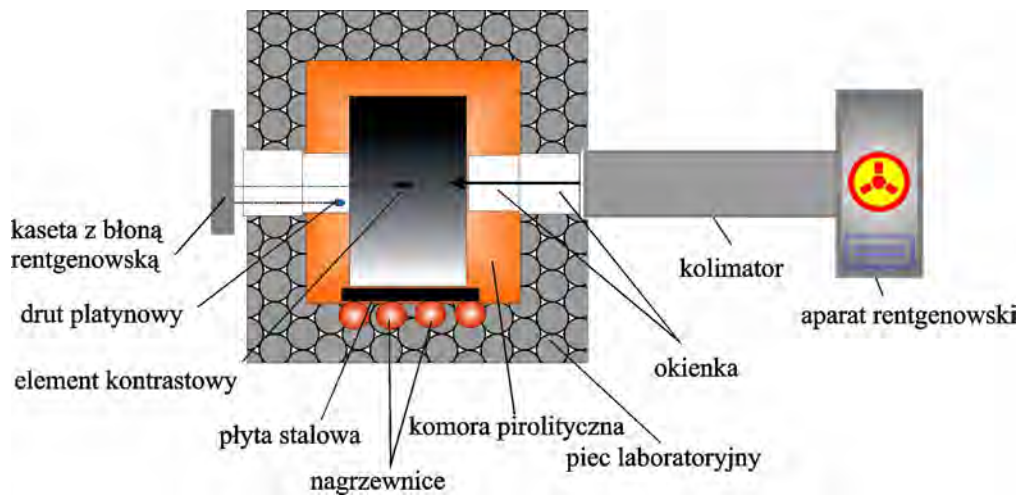
ziaren oraz zmniejsza ciśnienie rozprężania. Dlatego badane próbki węgla rozdrobniłem a następnie przesiałem na sitach, aby otrzymać wielkość ziaren ≤ 3 mm.

W trakcie badań dotyczących oznaczania wpływu paku jako czynnika uplastyczniającego badane węgle zmieszałem ze zmielonym do uziarnienia $< 0,5$ mm pakiem węglowym, dodawanym w ilości 2 %. Temperatura mięknięcia paku, zmierzona w aparacie Mettlera wynosiła 92 °C (oznaczenie zgodne z Polską Normą PN-C-97-067:1999), zawartość materiału nierozpuszczalnego w toluenie wynosiła $TI = 27$ % a zawartość materiału organicznego nierozpuszczalnego w chinolinie $QI = 11$ %). Zawartość stałej pozostałości po ogrzewaniu wynosiła 43 %.

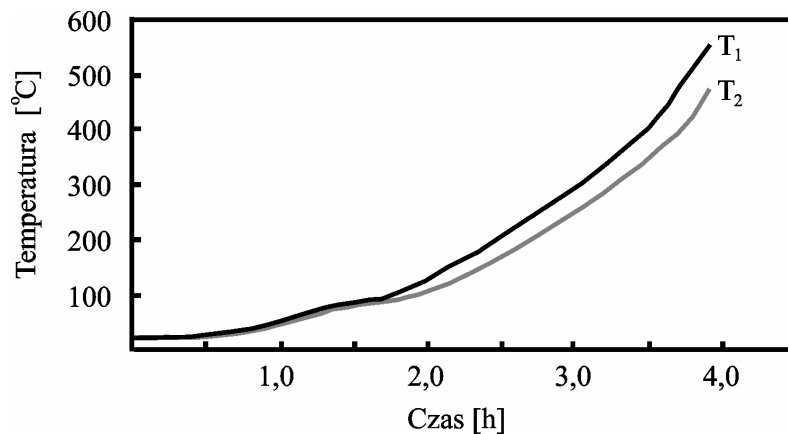
W celu zbadania zmian strukturalnych prowadzących do powstania warstw plastycznych o różnej budowie pirolizę węgla prowadziłem w laboratoryjnym piecu o pionowym, jednostronnym ogrzewaniu z zastosowaniem prześwietlenia rentgenowskiego. Schemat tego urządzenia przedstawiłem na rysunku 11 (widok z góry). Wsad węglowy znajdujący się w komorze koksowniczej pirolizowałem w piecu za pomocą nagrzewnic umieszczonych w porcelanowych futerałach. Ogrzewanie prowadziłem z szybkością przyrostu temperatury na elementach grzewczych pieca $4K \text{ min}^{-1}$.

Rejestrację temperatury umożliwiały dwie termopary. Zmiany temperatury we wsadzie węglowym w warstwie plastycznej rejestrowałem co 2 sekundy. Na rysunku 12 przedstawiłem przykład zmian temperatury we wsadzie węgla K.

Komora użyta do pirolizy posiadała wymiary $200 \times 90 \times 50$ mm. Charakteryzowała się stabilną i sztywną konstrukcją. Jej ściany wykonane były z materiału ogniotrwałego.



Rys. 11. Schemat urządzenia do przeprowadzania procesu pirolizy z zastosowaniem prześwietlania rentgenowskiego



gdzie:

T_1 – temperatura zmierzona na termoparze znajdującej się we wsadzie węgla w odległości 30 mm od ścianki grzewczej;

T_2 – temperatura zmierzona na termoparze znajdującej się we wsadzie węgla w odległości 36 mm od ścianki grzewczej;

Rys. 12. Przebieg zmian temperatury na termoparach T_1 i T_2 , umieszczonych we wsadzie węgla K

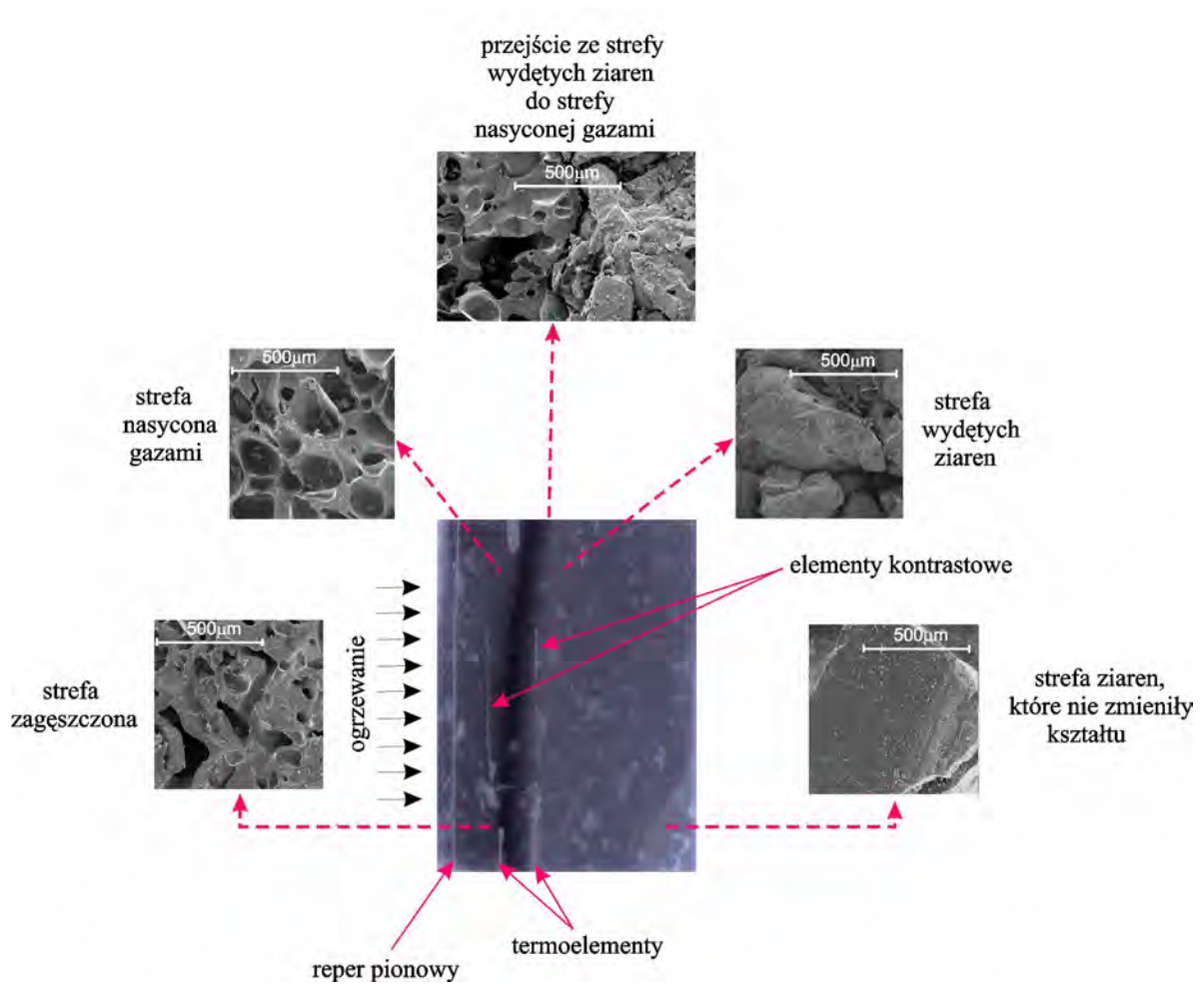
Ściana grzewcza komory została wykonana ze stali żaroodpornej. W górnej części komory tzw. przestrzeni podsklepieniowej znajdował się otwór, w którym

umieszczona była rura mająca za zadanie odprowadzanie na zewnątrz powstałych gazów. W bocznych ścianach pieca znajdowały się podwójne okienka przepuszczające promienie rentgenowskie. Pierwsze wykonane z folii aluminiowej, drugie natomiast znajdujące się w komorze koksowniczej z cienkich porcelanowych płytek. W bocznym oknie od strony kasety z kliszą rentgenowską ustawiono dwa repery - poziomy i pionowy.

Ogrzewanie prób węgla w komorze pirolitycznej prowadzone było w taki sposób, aby otrzymać pozostałość zawierającą takie warstwy ogrzewanego wsadu, które odpowiadałyby podstawowym stadiom procesu koksowania, czyli od strefy ziaren, które nie zmieniły kształtu poprzez wydęte ziarna, strefę nasyconą gazami (w przypadku węgla średniouwęglonych i wyżej uwęglonych), aż do warstwy koksu. Dlatego też ogrzewanie prowadziłem do osiągnięcia na elementach grzewczych pieca temperatury 950 °C. W komorze pirolitycznej odpowiadało to po gorącej stronie wsadu temperaturze 850 °C, a po zimnej jego stronie temperaturze 200 °C. Po osiągnięciu powyższych temperatur komorę pirolityczną z zawartością wyciągałem z pieca i poddawałem szybkiemu chłodzeniu. Otrzymany pirolizat rozdzielałem na poszczególne warstwy różniące się stopniem spęcznienia ziaren węglowych i strukturą porowatą zgodnie z metodyką opisaną w pracy [138].

W celu określenia zakresu temperaturowego warstw wydzielonych ze spirolizowanego wsadu dokonałem pomiaru ich grubości i położenia względem termopar, których wskazania rejestrowane były przez komputer. Na rysunku 13 zamieściłem zdjęcie rentgenowskie ogrzewanego wsadu węgla P wraz z mikrografiami SEM wydzielonych pirolizatów. Na zdjęciu widoczny jest ciemny pas

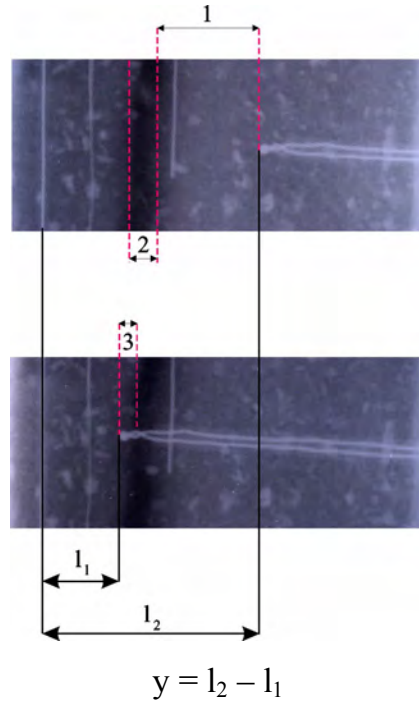
odpowiadający przejściu węgla w stan lepko-płynny w strefie warstwy plastycznej nasyconej gazami.



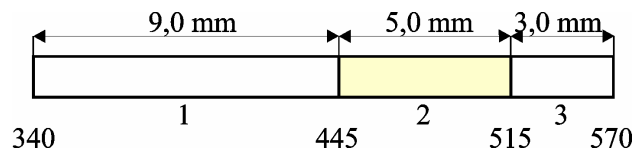
Rys. 13. Zdjęcie rentgenowskie ogrzewanego wsadu węgla P wraz z mikrografiami SEM wydzielonych pirolizatów

W trakcie pirolizy oznaczyłem grubość i budowę warstwy plastycznej zgodnie z metodyką opisaną w pracach [57, 139]. Ogólną grubość warstwy plastycznej oznaczałem wykorzystując metodę penetracji ogrzewanego wsadu (rys. 14a). Polegała

a)



b)



gdzie:

1 – strefa wydętych ziaren;

2 - strefa nasycona gazami;

3 - strefa zagęszczona;

 l_1 – odległość gorącego brzegu strefy zagęszczonej od reperu pionowego; l_2 – odległość zimnego brzegu strefy wydętych ziaren od reperu pionowego; y – ogólna grubość warstwy plastycznej.

Rys. 14. Zdjęcie penetrowanego wsadu węgla P (a) oraz schematyczna budowa jego warstwy plastycznej (b)

ona na tym, iż od strony zimnego brzegu wprowadzałem igłowy termoelement prostopadle do ścianki grzewczej. Początek strefy miękkich, wydętych ziaren (1) rozpoczynał się w momencie, gdy igłowy termoelement zaczynał przesuwać się bez

oporu. Następnie trafiałem na opór, gdyż termoelement stykał się już z warstwą zagęszczoną (3). Podczas przesuwania igłowego termoelementu wykonywałem kilka zdjęć rentgenowskich i notowałem temperaturę na termoparach.

Dzięki tej metodzie ustaliłem pozycję i temperaturowe granice poszczególnych stref warstwy plastycznej, jak również wyznaczyłem jej sumaryczną grubość (rys. 14b).

2.3. Rentgenowska ilościowa analiza fazowa

Badania struktury węgla wyjściowych oraz pirolizatów przeprowadziłem za pomocą zmodyfikowanego dyfraktometru polikrystalicznego DRON 4S - 01. Modyfikacja polegała na zastąpieniu oryginalnego układu zasilania, układem zasilania nowej generacji niemieckiej firmy Seifert Analytical X-ray, oraz zastosowaniu układu chłodzenia firmy Oxford Diffraction. Zastosowano promieniowanie $\text{Cu}_{K\alpha}$, i filtr niklowy. Zgodnie z konstrukcją goniometru ogniskowanie zachodziło metodą Bregga – Brentana. Wychodząca z lampy wiązka promieni przechodziła przez zestaw szczelin i kolimator a następnie padała na próbkę. Odbite od próbki promieniowanie kierowało się ponownie na kolimator i układ szczelin a powstały refleks dyfrakcyjny rejestrowany był przy pomocy licznika scyntylicyjnego.

Podczas otrzymywania dyfraktogramów używałem próbek pręcikowych o długości 12 – 14 mm i średnicy 0,6 mm. Próbka obracała się wokół osi goniometru z prędkością kątową θ , natomiast detektor przesuwał się z prędkością kątową 2θ . Ruch próbki i licznika odbywał się po okręgu ogniskowania o stale zmieniającym się promieniu. Fotony odbitego od próbki promieniowania rentgenowskiego wpadały do licznika, gdzie były zamieniane na impulsy elektryczne o odpowiedniej amplitudzie.

Impulsy te zostały wzmocnione w fotopowielaczu i skierowane do dyskryminatora amplitudy. Wychodzące z dyskryminatora amplitudy impulsy rejestrowane były za pomocą komputera. Parametry pracy ceramicznej lampy rentgenowskiej (typ V4 GE) w trakcie prowadzenia badań były następujące: napięcie - 40 kV, natężenie - 25 mA.

Rozproszone od próbek pirolizatów promieniowanie było rejestrowane metodą krokową w zmiennych zakresach kątowych 2θ . Dla linii (002) w przedziałach $17,0^\circ$ – $23,0^\circ$, $27,0^\circ$ – $38,5^\circ$ i $39,5^\circ$ – $42,0^\circ$ zastosowano krok $0,1^\circ$, natomiast w przedziale $23,0^\circ$ – $27,0^\circ$ krok $0,05^\circ$. W przypadku linii (100) rejestrowanej w zakresie $36,0^\circ$ – $52,0^\circ$ wybrano krok $0,04^\circ$. Czas zliczania impulsów (τ) wynosił 20 sekund.

Przeprowadzenie ilościowej analizy fazowej miało na celu oznaczenie fazy grafitopodobnej w badanych próbkach pirolizatów otrzymanych z węgla o różnej spiekalności. Dla oznaczenia zawartości fazy grafitopodobnej zastosowałem metodę wzorca wewnętrznego. Metoda ta zazwyczaj jest stosowana, gdy dysponujemy badaną fazą o stopniu czystości 99,99 %. W przypadku badanych prób pirolizatów fazą taką nie dysponowałem, dlatego w celu sporządzenia wykresu kalibracyjnego użyłem substancji modelowej. Biorąc pod uwagę opisane w literaturze naukowej poglądy na budowę węgla i ich pirolizatów założyłem, że grafit jest najbardziej reprezentatywną substancją modelową, ponieważ jego linia (002) występuje w tym samym zakresie kątowym co linia (002) węgla i jego pirolizatów.

W celu wybrania najlepszej substancji modelowej zbadałem kilka rodzajów grafitu pirolitycznego. Analizując otrzymane dyfraktogramy zwracałem uwagę na maksymalną wartość natężenia linii (002) a także na jej symetryczność i szerokość połówkową. Biorąc pod uwagę wyżej wymienione kryteria jako substancję modelową

wybrałem grafit pirolityczny GPR wyprodukowany przez BDH Laboratory Supplies, England. Grafit ten miał najwyższą wartość natężenia a jego pik charakteryzował się wysoką symetrycznością i małą szerokością połówkową.

Jako wzorca wewnętrznego użyłem zmielonego NaF cz.d.a. Dobór takiego wzorca był uzasadniony tym, że linia (002) NaF znajduje się w pobliżu linii (002) grafitu, a współczynnik absorpcji NaF jest zbliżony do współczynnika absorpcji węgla [139].

Oznaczanie zawartości fazy grafitopodobnej prowadziłem wykorzystując równanie zaproponowane w pracy [139]:

$$C_{cryst} = \frac{p * 100}{k * x * (100 - p)} \quad (2)$$

gdzie:

C_{cryst} – zawartość fazy grafitopodobnej;

p – zawartość wzorca wewnętrznego (NaF);

x – stosunek natężenia całkowitego linii (002) NaF do natężenia całkowitego linii (002) badanego pirolizatu;

k – współczynnik oznaczony doświadczalnie.

Z równania wynika, że dla każdej próbki o określonej zawartości NaF z dyfraktogramu należy obliczyć wartość x . W celu oznaczenia współczynnika k należy sporządzić wykres zależności:

$$m_{NaF} / m_{grafitu} = f(I_{NaF} / I_{grafitu}) \quad (3)$$

gdzie:

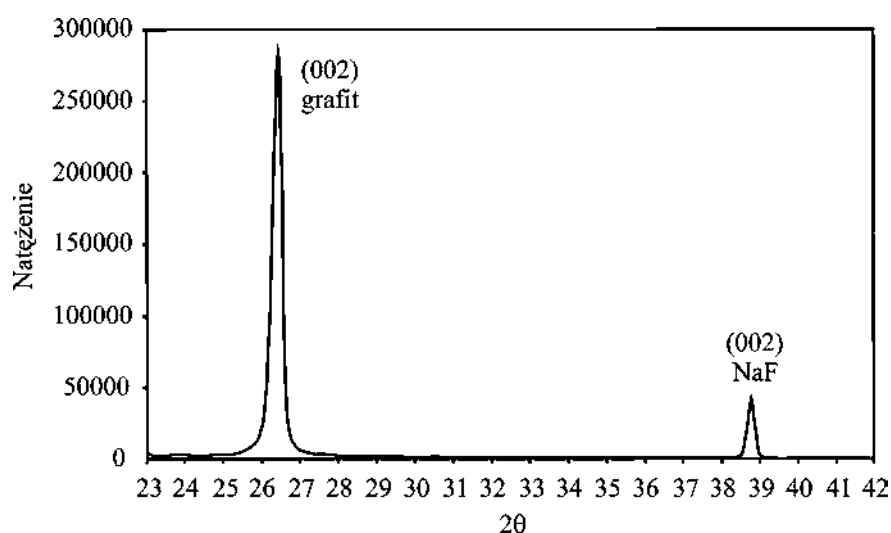
m_{NaF} - masa substancji wzorcowej;

m_{grafitu} - masa substancji modelowej;

I_{NaF} - natężenie całkowite linii (002) substancji wzorcowej;

I_{grafitu} - natężenie całkowite linii (002) substancji modelowej.

W celu wyznaczenia tej zależności sporządziłem mieszanki NaF i wybranego wcześniej grafitu pirolitycznego GPR o następującym składzie procentowym: 10 : 90, 15 : 85, 20 : 80, 25 : 75, oraz 30 : 70. Przykładowy dyfraktogram mieszanki przedstawia rysunek 15.



Rys. 15. Dyfraktogram mieszanki zawierającej 25 % NaF + 75 % grafitu GPR

Na podstawie otrzymanych dyfraktogramów oznaczyłem całkowite natężenie linii (002) grafitu I_{grafitu} i NaF I_{NaF} za pomocą programu komputerowego Pik-Anal Software. Wyniki obliczeń przedstawiłem w tabeli 4.

Tabela 4. Stosunki całkowitych natężeń linii (002) NaF i grafitu pirolitycznego GPR przy różnych zawartościach substancji wzorcowej i modelowej

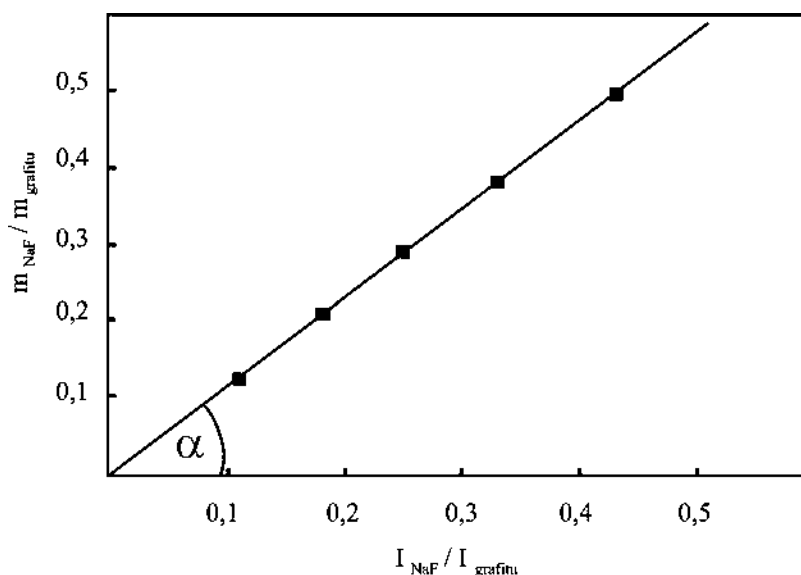
Zawartość NaF w badanej mieszance [%]	$m_{NaF}/m_{grafitu}$	$I_{NaF}/I_{grafitu}$
10	0,11	0,13
15	0,18	0,21
20	0,25	0,29
25	0,33	0,38
30	0,43	0,49

gdzie:

$m_{NaF}/m_{grafitu}$ – stosunek masy NaF do masy grafitu;

$I_{NaF}/I_{grafitu}$ - stosunek natężenia całkowitego linii (002) NaF do natężenia całkowitego linii (002) grafitu.

Na podstawie otrzymanych danych sporządziłem wykres kalibracyjny, który przedstawia rysunek 16. Tangens kąta nachylenia prostej stanowi poszukiwaną wartość współczynnika k . Dla użytych substancji - wzorcowej (NaF) i modelowej (grafit pirolityczny GPR), wartość tego współczynnika wynosi 0,88.



Rys. 16. Wykres kalibracyjny dla mieszanki substancji modelowej (grafitu) i wzorca wewnętrznego (NaF)

Podstawiając wartość współczynnika $k = 0,88$ do równania (2) w trakcie wykonywania niniejszej pracy, obliczyłem zawartość fazy krystalitopodobnej w próbkach pirolizatów zmieszanych z 10 % wzorca wewnętrznego.

Odległości między płaszczyznami w strukturze badanych węgli są dobrym wskaźnikiem niedoskonałości ich budowy. Obliczyłem je ze wzoru Bragga [48]:

$$d = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta} \quad (4)$$

gdzie:

d – odległość między płaszczyznami;

λ - długość promieniowania rentgenowskiego;

θ - kąt ugięcia;

n – rząd interferencji.

Wymiary krystalitów obliczyłem ze wzoru Warrena [46]:

$$L_{a,c} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (5)$$

gdzie:

L_a – średnica krystalitów;

L_c – wysokość krystalitów;

$k = 1,84$ dla L_a ;

$k = 1,0$ dla L_c ;

β - szerokość połówkowa refleksu;

θ - kąt ugięcia;

Szerokość połówkową refleksów (002) i (100) niezbędną do obliczenia parametrów strukturalnych wyznaczono za pomocą graficznego programu komputerowego CorelDRAW.

2.4. Badania pirolizatów węglowych z zastosowaniem skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM)

W celu zbadania transformacji tekstury otrzymanych pirolizatów węglowych zastosowano skaningowy mikroskop elektronowy firmy Jeol JSM 3500. Badania wykonałem w Instytucie Materiałoznawstwa i Mechaniki Technicznej Wydziału Mechanicznego Politechniki Wrocławskiej.

Przed przeprowadzeniem badań próbki pirolizowanych węgla przygotowano w sposób następujący. Pod próżnią na powierzchni badanej próbki napyłono kolejno grafit i złoto. Warstwy pełniące rolę przewodników prądu elektrycznego zabezpieczały próbkę również przed termicznym wpływem wiązki elektronowej. Wytwarzana przez działło elektronowe wiązka elektronów o napięciu przyśpieszającym 25 kV bombardowała próbkę w próżni. Sygnał emitowany przez badaną próbkę przetwarzany był za pomocą detektorów na obraz cyfrowy w postaci mikrografii SEM [140].

Przypisanie obrazu SEM do identyfikowanego obszaru pirolizatu dokonywano na podstawie pomiarów odległości uzyskanych ze zdjęć rentgenowskich, wykonanych w trakcie pirolizy węgla, pomiarów grubości poszczególnych stref otrzymanych w trakcie preparowania schłodzonego wsadu oraz rejestracji zmian pozycji próbki w stosunku do wiązki elektronowej.

2.5. Zastosowanie spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fourierowską (FTIR) z wykorzystaniem techniki osłabionego całkowitego odbicia (ATR) do badań węgla i pirolizatów

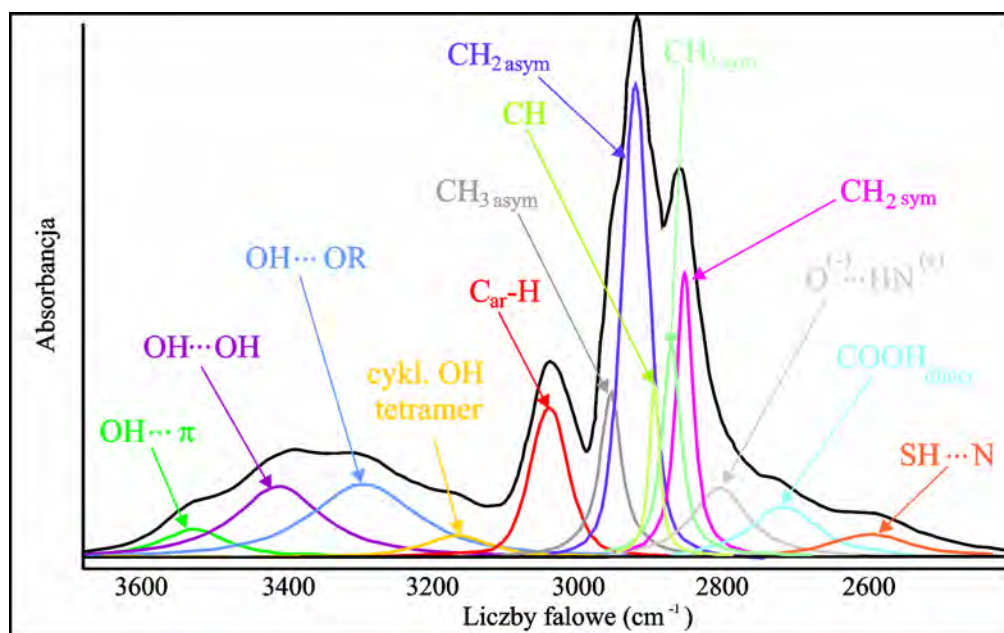
Badania w podczerwieni prowadziłem przy użyciu spektrometru Nicolet is10 wyposażonego w przystawkę Smart MIRacle. Do badań użyłem kryształu selenowo – cynkowego. Podczas rejestracji zastosowałem 32 skanowania. Stosunek sygnału do szumu wynosił 30000:1. Utarte uprzednio w moździerz agatowym pirolizaty nanosiłem w postaci cienkiej warstwy na monokryształ i przyciskałem do jego powierzchni. Widma rejestrowałem w zakresie $4000 - 600 \text{ cm}^{-1}$, z rozdzielczością 4 cm^{-1} . Wybrane przedziały widma FTIR poddałem szczegółowej analizie używając programu komputerowego OMNIC 8 Software firmy Thermo Scientific. W celu eliminacji wpływu niespecyficznego tła przeprowadziłem korekcję linii bazowej zgodnie z metodą opisaną w pracy [141]. Na rysunku 17 zamieściłem przykład widma przed dokonaniem korekcji (a) oraz po jej dokonaniu (b).

Przy dekonwolucji pików na składowe zastosowałem funkcję Gaussa/Lorentza, która uznawana jest powszechnie za dającą najlepsze wyniki w przypadku badań węgla i materiałów węglowych [142]. Po przeanalizowaniu prac, które dotyczyły interesujących mnie zakresów widma (tabela 5) przeprowadziłem rozkłady widm na składowe w zakresie $3680 - 2400 \text{ cm}^{-1}$ oraz $1820 - 1520 \text{ cm}^{-1}$. W zakresie liczb falowych $3680 - 2400 \text{ cm}^{-1}$ oprócz pasm $C_{ar}-H$ i $C_{al}-H$ ($3040 - 2845 \text{ cm}^{-1}$) zidentyfikowałem pasma pochodzące od wiązań wodorowych tworzonych przez grupy OH w węglu. Należą do nich: $OH \cdots \pi$ ($\sim 3520 \text{ cm}^{-1}$), $OH \cdots OH$ ($\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$), $OH \cdots OR$ ($\sim 3300 \text{ cm}^{-1}$), cykliczny OH tetrametr ($\sim 3200 - 3165 \text{ cm}^{-1}$), $O^{(-)} \cdots HN^{(+)}$ (2815 cm^{-1}),



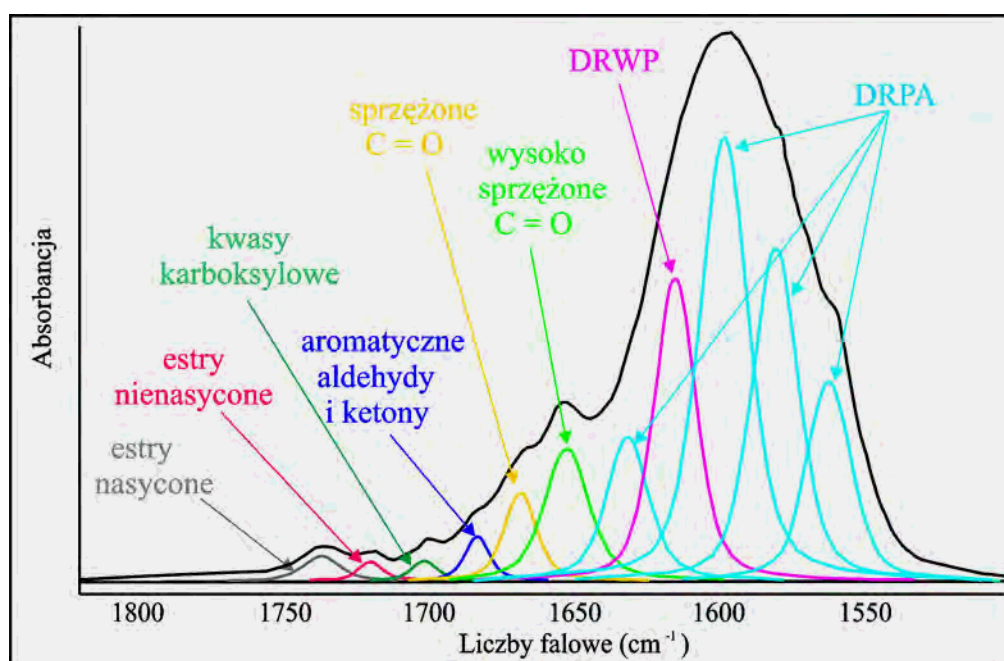
Rys. 17. Widmo pirolizatu węgla B przed dokonaniem korekcji linii bazowej (a) i po jej wykonaniu (b)

COOH tworzące dimery ($\sim 2720 \text{ cm}^{-1}$), oraz $\text{SH}\cdots\text{N}$ ($\sim 2600 \text{ cm}^{-1}$). Przykładowy rozkład widma pirolizatu węgla na składowe w zakresie $3680 - 2400 \text{ cm}^{-1}$ przedstawia rysunek 18.



Rys. 18. Rozkład widma pirolizatu węgla J na składowe w zakresie $3680 - 2400 \text{ cm}^{-1}$

W zakresie liczb falowych $1820 - 1520 \text{ cm}^{-1}$ występują pasma pochodzące od estrów nasyconych i nienasyconych ($\sim 1740 - 1730 \text{ cm}^{-1}$), kwasów karboksylowych ($\sim 1710 \text{ cm}^{-1}$), ugrupowań $\text{C} = \text{O}$ (w układach sprzężonych $\sim 1674 \text{ cm}^{-1}$ i w układach wysoko sprzężonych $\sim 1650 \text{ cm}^{-1}$), drgań rozciągających pierścienia aromatycznego - DRPA ($1630 - 1560 \text{ cm}^{-1}$), drgań rozciągających wiązanie $\text{C} = \text{C}$ w pierścieniu - DRWP ($\sim 1615 \text{ cm}^{-1}$) Przykładowy rozkład widma pirolizatu węgla na składowe w zakresie $1820 - 1520 \text{ cm}^{-1}$ przedstawia rysunek 19.



Rys. 19. Rozkład widma pirolizatu węgla J na składowe w zakresie $1820 - 1520 \text{ cm}^{-1}$

Wyniki obliczeń pól powierzchni poszczególnych składowych użyłem do oznaczenia ich procentowego udziału we wszystkich badanych próbkach. Otrzymane wyniki zestawilem w postaci wykresów w układzie udział procentowy – temperatura pirolizy oraz zmiany udziału procentowego - temperatura pirolizy, które zamieściłem w dalszej części pracy.

Tabela 5. Zestawienie ugrupowań z przypisanymi im zakresami liczb falowych proponowane w pracach różnych autorów

Typ	Zakres (cm ⁻¹)								
	Painter i wsp.[82, 83,145]	Li i wsp. [100]	Chen i wsp. [151]	Machnikowska i wsp. [86]	Senftle i wsp. [147]	Xuguang i wsp. [144]	van Krevelen [5]	Geng i wsp. [148]	Ibarra i wsp. [88]
wolne grupy OH	~3611	-	-	~3600	-	-	-	-	-
OH...π	~3516	3560	3530	~3500	-	-	-	-	-
OH...OH	~3400	3406	3410	~3400	-	-	-	-	-
OH...OR	~3300	3270	-	~3300	-	-	-	-	-
cykliczny OH tetrametr	~3200	3182	3220	~3200	-	-	-	-	-
OH...N	3100-2800	3006	3150	~3150	-	-	-	-	-
COOH tworzące dinery	-	2739	-	-	-	-	-	-	-
SH...N	-	2514	-	-	-	-	-	-	-
C _{ar} -H	3100-3000	-	-	3050	3100-3000	3050-3030	3090-3030	-	-
CH ₃ as	3000-2800	-	-	2950	2956	2950	2978-2960	-	2954
CH ₂ asym		-	-	2920	2923	2920	2925-2918	-	2920
CH ₃ sym		-	-	2870	2864	2870	2870-2867	-	2870
CH ₂ sym		-	-	-	2849	2850	2853-2846	-	2850
estry	~1775-1720	-	-	-	-	-	1734-1720	1765-1729	1772
COOH	~1700	-	-	1695	-	-	-	1718-1705	1720-1705
C=O	~1672-1650	-	-	1660	-	1740-1720	1654	1690-1650	~1650
C=C pierścienia	~1600	-	-	1600	-	1670-1600	~1600	1615-1504	1618-1502

Tabela 5. Zestawienie ugrupowań z przypisanymi im zakresami liczb falowych proponowane w pracach różnych autorów c.d.

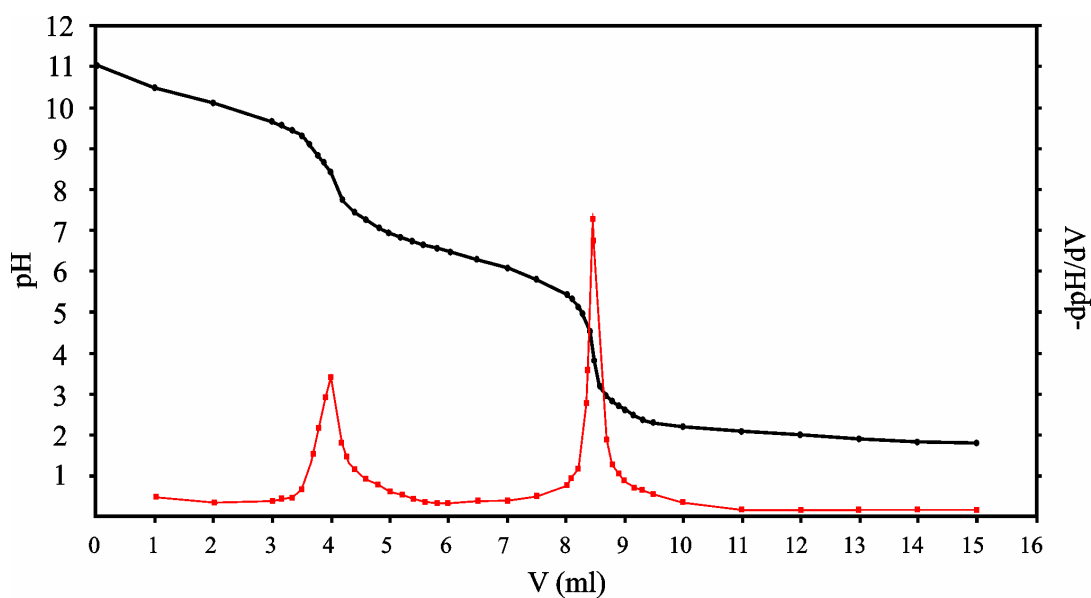
Typ	Zakres (cm ⁻¹)								
	Nomura i wsp. [101]	Coates [143]	Cooke i wsp. [149]	Supaluknari i wsp. [150]	Kister i wsp. [134]	Fuller i wsp. [71]	Saikia i wsp. [152]	Krztoń i wsp. [146]	Proponowane w pracy
wolne grupy OH	-	3645-3600	-	-	-	-	-	-	-
OH...π	-	-	-	-	-	-	-	-	3525
OH...OH	-	-	-	-	-	-	-	-	~3400
OH...OR	-	-	-	-	-	-	-	-	3305
cykliczny OH tetrametr	-	-	-	-	-	-	-	-	3166
OH...N	-	-	~3300	-	-	-	3412	-	-
COOH tworzące dinery	-	-	-	-	-	-	-	-	2720
SH...N	-	-	-	-	-	-	-	-	~2600
C _{ar} -H	3047-3020	3130-3070	3050-3030	-	3100-3000	-	3040	3045	3040
CH ₃ as	2958	2970-2950	2950	-	3000-2700	-	2920-2850	2956	2955
CH ₂ asym	2923	2935-2915	2920	-		-		2920	2921
CH ₃ sym	2896	2880-2860	2850	-		-		2890	2859
CH ₂ sym	2866	2865-2845	-	-		-		2860	2845
estry	-	1740-1725	-	1760-1735	1760-1739	1845-1720	-	1720	~1740-1730
COOH	-	-	-	~1700	1725-1709	-	-	-	~1700
C=O	-	1690-1650	~1700	1670	-	1705-1680	1699	1694-1640	~1655
C=C pierścienia	-	1600	~1600	1610	-	1604	~1600	1600	~1620-1560

2.6. Oznaczanie stężenia tlenowych grup funkcyjnych metodą Boehma

Oznaczenia powierzchniowych grup tlenowych przeprowadziłem metodą Boehma [153, 154]. W ostatnim czasie dokonano normalizacji tej metody [155, 156]. W metodzie tej oznaczanie grup tlenowych o charakterze kwasowym polega na ich neutralizacji zasadami o wzrastającej mocy. Ogólnie zostało przyjęte, że NaHCO_3 ($\text{pK} = 6,73$) neutralizuje na powierzchni węgla tylko grupy karboksylowe, Na_2CO_3 ($\text{pK} = 10,25$) odmiareczkuje grupy karboksylowe i laktonowe, NaOH ($\text{pK} = 15,74$) neutralizuje grupy karboksylowe, laktonowe i fenolowe [157, 158]. Za pomocą $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ oznacza się grupy karboksylowe, laktonowe, fenolowe oraz karbonyłowe [153, 158]. Zakłada się, że zasada o pewnej mocy neutralizuje te powierzchniowe grupy funkcyjne, które są bardziej kwasowe (czyli mniej zasadowe) [157]. Kwasowość poszczególnych grup funkcyjnych zależy między innymi od ich położenia i otoczenia, czyli od rozmiaru warstw grafenowych oraz od rodzaju i pozycji innych podstawników. Jednak różnice między poszczególnymi grupami tlenowymi są na tyle duże, że można je rozróżnić metodą miareczkowania. Przy uwzględnieniu reakcji każdej z wymienionych wyżej zasad z grupami funkcyjnymi możliwe jest oszacowanie osadzonego powierzchniowego ładunku w zależności od grup funkcyjnych jako $[\text{H}^+]$ równowagowe / g węgla [158]. Zasada tej metody polega na przeprowadzeniu reakcji wymiany jonów H^+ na jony Na^+ z zasad o różnym pK .

Do oznaczeń użyłem frakcji węgla i pirolizatów o wymiarach poniżej 0,2 mm. Próbkę odważałem na wadze analitycznej w ilości około 0,2 g. Odważki umieszczałem w kolbkach z korkiem i następnie zalewałem je odpowiednimi roztworami. Kolbki z zawartością wytrząsałem na wytrząsarce laboratoryjnej przez 48h. Poszczególne

grupy kwasowe ulegały neutralizacji w następującej kolejności: karboksylowe – pod wpływem NaHCO_3 , karboksylowe + laktonowe – pod wpływem Na_2CO_3 , karboksylowe + laktonowe + fenolowe – pod wpływem NaOH , karboksylowe + laktonowe + fenolowe + karbonylowe – pod wpływem $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$. Do oznaczeń zastosowałem roztwory firmy Fluka a roztwór etanolanu sodu otrzymałem przez rozpuszczenie odpowiedniej ilości metalicznego sodu w określonej objętości 99,8 % etanolu. Proces prowadziłem w atmosferze beztlenowej przepuszczając przez układ azot. Po upływie wymaganego czasu zawartości kolb przesączałem. Następnie odpipetowywałem 10 cm^3 przesączu i miareczkowałem $0,1\text{ mol/dm}^3$ roztworem HCl . Punkt końcowy miareczkowania wyznaczałem metodą pierwszej pochodnej z wykresu zależności $\text{pH} = f(V)$, co obrazuje rysunek 20.



Rys. 20. Krzywa miareczkowania i pierwsza pochodna krzywej miareczkowania pirolizatu węgla J neutralizowanego roztworem Na_2CO_3

Stężenie grup funkcyjnych na powierzchni badanych pirolizatów obliczałem według wzoru:

$$A = \frac{(V_0 - V) * M * 2,5}{m} \quad (6)$$

gdzie:

V_0 – objętość HCl zużyta na miareczkowanie 10 cm³ roztworu wyjściowego w tzw. ślepej próbce (dm³);

V - objętość HCl zużyta na miareczkowanie 10 cm³ roztworu po neutralizacji [dm³];

M – stężenie molowe roztworu HCl [mol/dm³]

m – masa próbki

IV. Wyniki i ich dyskusja

1. Badanie przebiegu procesu pirolizy węgla wyjściowych z zastosowaniem metody termogravimetrycznej

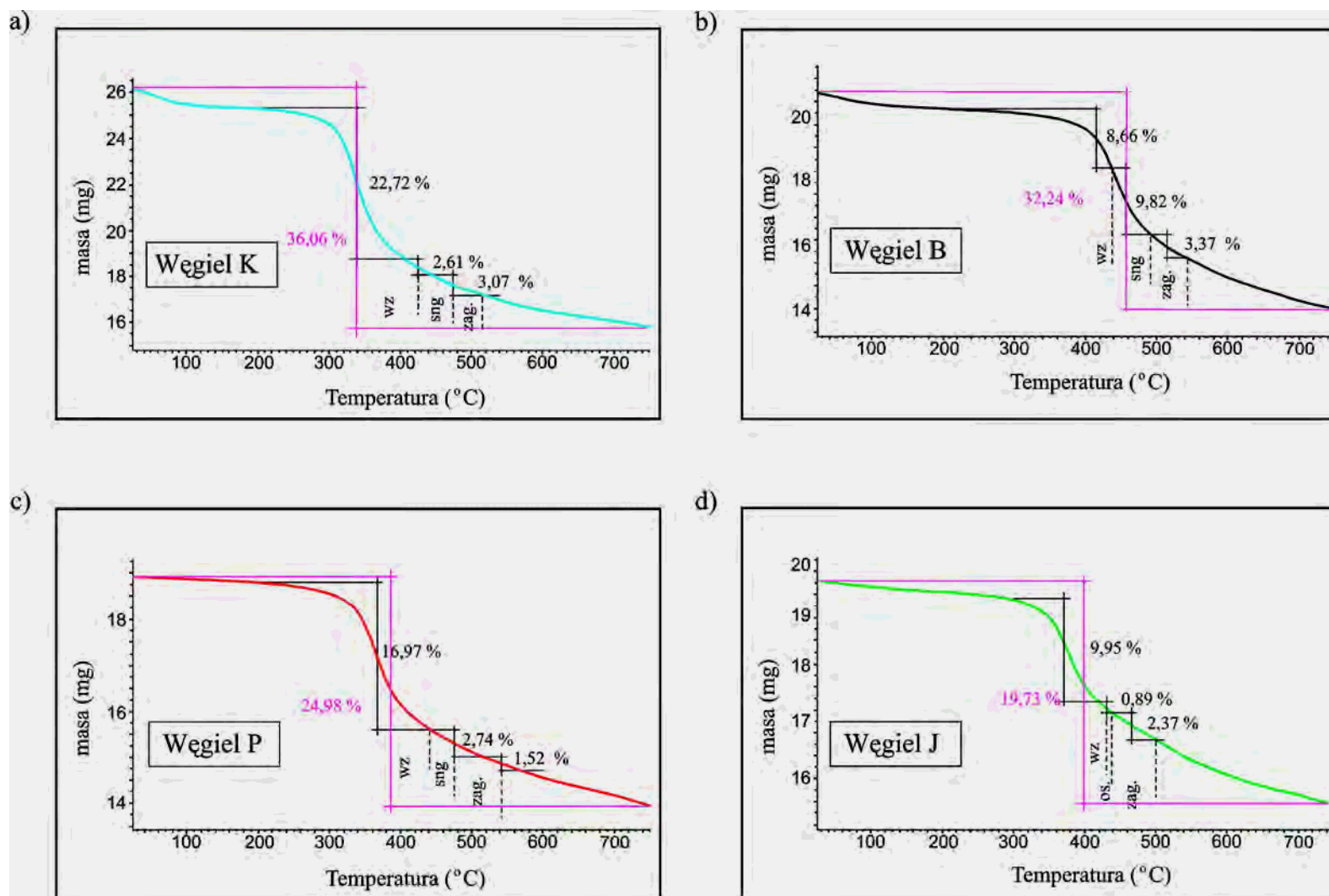
Na rysunku 21 przedstawiłem krzywe TG uzyskane podczas prowadzenia oznaczeń ubytku masy badanych węgla wyjściowych.

Dokonując obróbki krzywych TG przy użyciu programu komputerowego STAR^e 9.2 oznaczyłem całkowity ubytek masy, jak również ubytki masy w poszczególnych strefach warstwy plastycznej. Otrzymane wyniki przedstawiłem w tabeli 6.

Tabela 6. Ubytki masy badanych węgla

Węgiel	Ubytek masy (%)			
	Strefa wydętych ziaren (wz)	Strefa nasycona gazami (sng)/Strefa osłabiona (so)	Strefa zagęszczona (zag.)	Całkowity
K	22,72	2,61	3,07	36,06
B	8,66	9,82	3,37	32,24
P	15,66	2,73	1,52	24,98
J	9,95	0,89	2,37	19,73

Na podstawie otrzymanych wyników stwierdziłem, że wraz ze wzrostem refleksyjności R_o (tabela 3) ubytek masy maleje. Moje stwierdzenie potwierdza również przebieg zmian parametru V^{daf} (tabela 1). Największy ogólny ubytek masy wykazuje niżej uwęglony węgiel K – 36,06 %, natomiast najmniejszy wyżej uwęglony węgiel J – 19,73 %. Można również zauważyć, że węgle niżej uwęglone, do których zaliczamy węgiel K i B, wykazują podobny ubytek masy w strefie zagęszczonej ~ 3 %. Z rysunku 21 i tabeli 6 wynika, że dynamika odprowadzenia substancji lotnych



Rys. 21. Krzywe TG badanych węgli: K (a), B (b), P (c) i J (d)

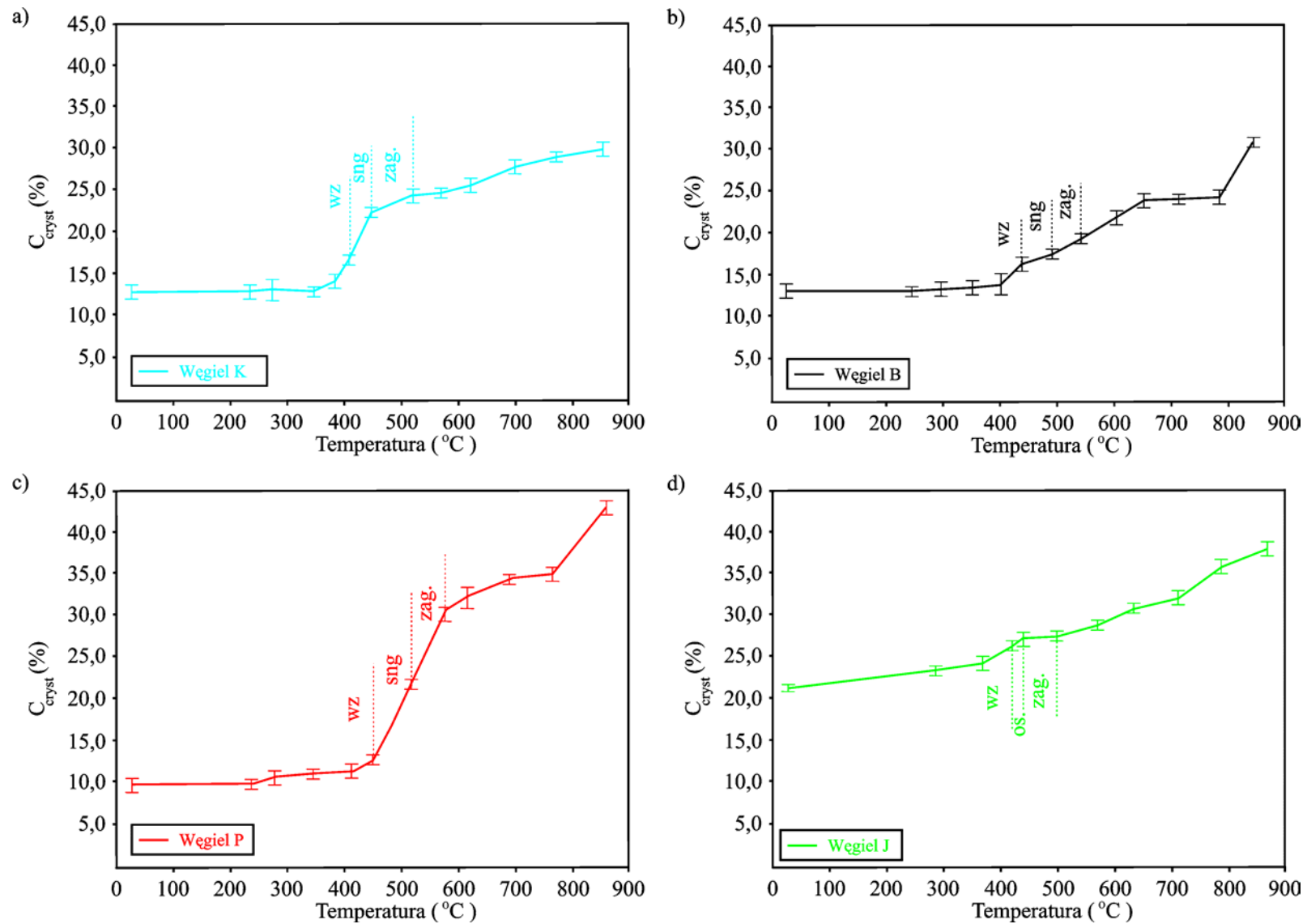
z węgla jest różna i nie poddaje się w całości tezie zmian zachodzących zgodnie z szeregiem uwęglania. Przykładem takiego odstępstwa od reguły jest zachowanie się węgla B – stosunkowo nowego węgla w polskiej bazie koksowniczej.

Jak wynika z rysunku 21 węgiel B wykazuje zbliżoną do wyżej uwęglonego węgla J zawartość substancji lotnych w stadium pęcznienia ziaren węglowych.

Analiza otrzymanych wyników TG pozwala stwierdzić, że ubytek masy w różnych stadiach uplastycznienia zachodzi w różny sposób. W oparciu o powyższe wyniki badań można wnioskować, że V^{daf} jako parametr klasyfikacyjny nie zawsze w pełni charakteryzuje zachowanie się węgla podczas pirolizy. Biorąc pod uwagę powyższe, należy zastosować inne metody pozwalające na dokładniejsze sprecyzowanie zmian zachodzących w organicznej substancji węglowej podczas ogrzewania.

2. Oznaczenie zmian parametrów strukturalnych węgla o różnym stopniu uwęglania w zależności od temperatury pirolizy

Na rysunku 22 przedstawiłem oznaczenia ilości fazy krystalitowej w postaci wykresów zależności $C_{cryst.} = f(T)$ dla węgla K, B, P i J. Porównując wykresy zależności parametru $C_{cryst.}$ od temperatury stwierdziłem, że zawartość fazy uporządkowanej zaczyna wyraźnie wzrastać w strefie wydętych ziaren węgla K, B i J. Intensywny wzrost parametru $C_{cryst.}$ ma miejsce w strefie nasyconej gazami i strefie zagęszczonej węgla K i P. Zawartość fazy krystalitowej w próbkach wyjściowych węgla typu 34 jest zbliżona i wynosi 12,8 % w węglu K, 13,1 % w węglu B, a w koksach odpowiednio 28 % i 30,8 %.



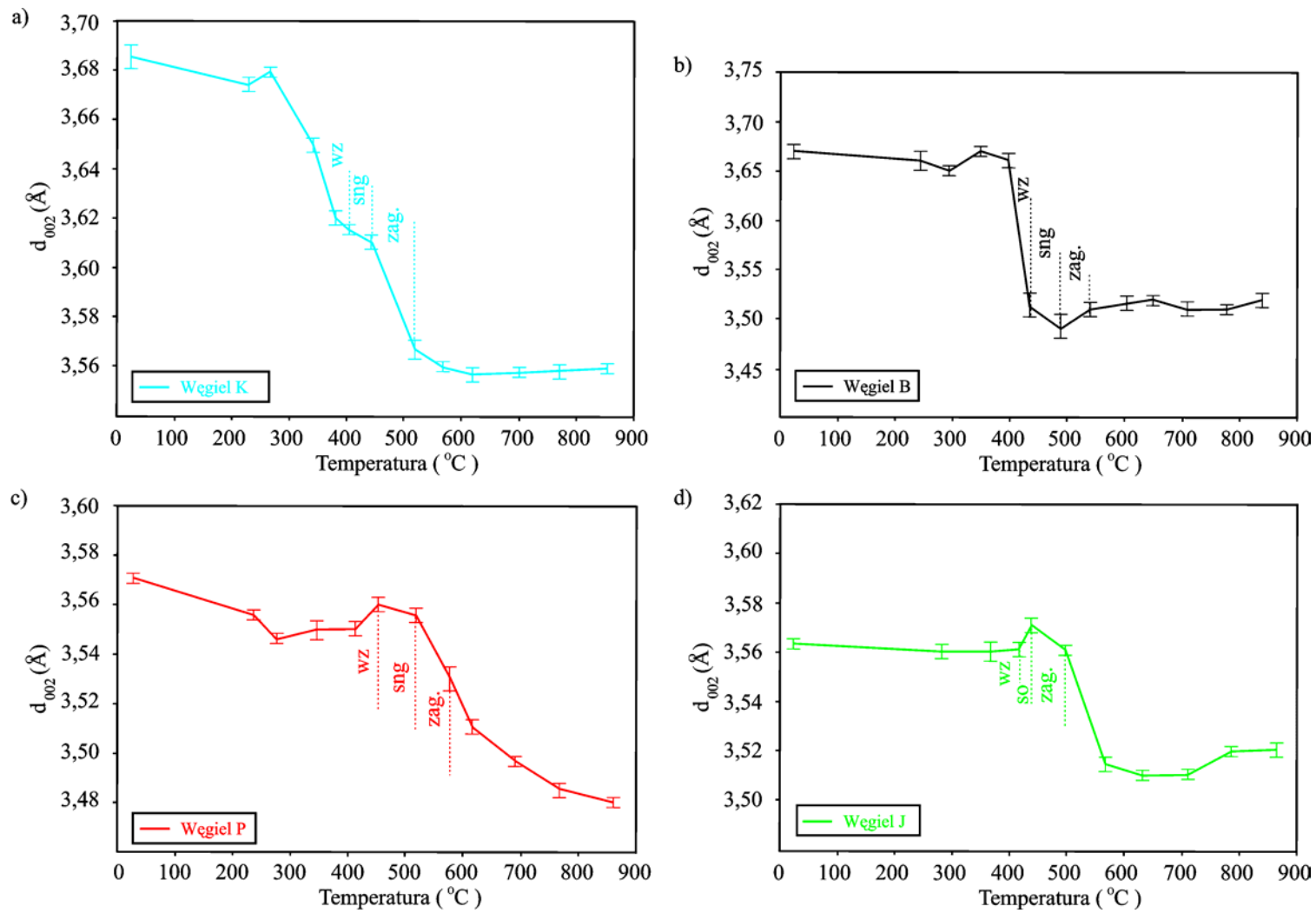
Rys. 22. Zmiany zawartości fazy krystalitowej w zależności od temperatury ogrzewania badanych węgla

Węgiel J, który zaliczany jest do węgli wyżej uwęglonych charakteryzuje się najwyższą wyjściową wartością parametru C_{cryst} ($\sim 21\%$). Największy przyrost fazy uporządkowanej wykazuje węgiel P (rys. 22c), w którym zwiększenie ilości fazy uporządkowanej (ΔC_{cryst}) od węgla wyjściowego do stadium koksu wynosi $32,50\%$, a najmniejszy węgiel J (rys. 22d), w którym $\Delta C_{\text{cryst}} = 16,5\%$. W strefie zagęszczonej węgli K, B i P obserwujemy wzrost ogólnego uporządkowania (wzrost parametru C_{cryst}), przy czym jest on najintensywniejszy w przypadku węgla P. W strefie zagęszczonej węgla J obserwuje się zahamowanie procesów ogólnego uporządkowania, o czym świadczy stała wartość parametru C_{cryst} .

Porównanie przebiegu wykresów zależności $C_{\text{cryst}} = f(T)$ wskazuje, że węgiel B mimo tworzenia w warstwie plastycznej strefy nasyconej gazami wykazuje najwięcej podobieństwa do węgla J.

Na rysunku 23 przedstawiłem wykresy $d_{002} = \varphi(T)$ badanych węgli. W przypadku węgli wyjściowych parametr d_{002} maleje wraz ze wzrostem stopnia uwęglenia od wartości $3,69$ dla węgla K (rys. 23a) do wartości $3,56$ dla węgla J (rys. 23d). Na wykresach pojawiają się lokalne wzrosty parametru d_{002} . W przypadku węgli K i B (rys. 23a i 23b) lokalny wzrost parametru d_{002} obserwowany jest w zakresie temperatury ($270 - 350\text{ }^{\circ}\text{C}$), natomiast w przypadku węgla P i J (rys. 23c i 23d) rozluźnienie struktury krystalitowej ma miejsce w wyższej temperaturze $\sim 450\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Wcześniejsze badania, dotyczące między innymi przebiegu zmian odległości międzyplaszczynowych d_{002} i wysokości krystalitów L_c w stadium plastyczności, prowadzone przez innych autorów [51, 53, 54], umożliwiły stwierdzenie, że



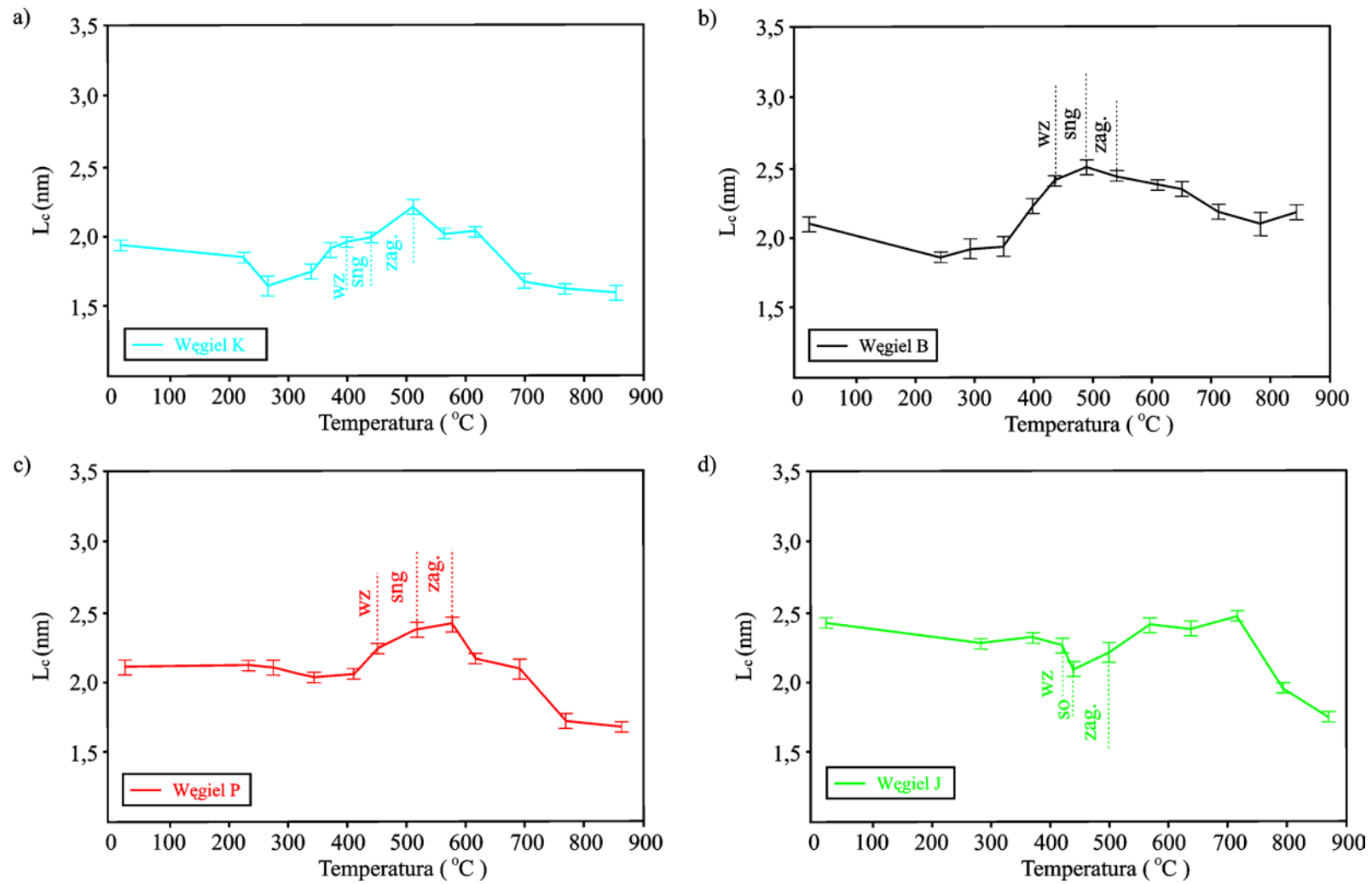
Rys. 23. Zmiany zależności parametru d_{002} w zależności od temperatury ogrzewania badanych węgli

zmniejszenie wysokości krystalitów w temperaturach początku mięknięcia węgla [51] związane jest z degradacją krystalitów na skutek reakcji dealkylowania łańcuchów bocznych oraz z rozerwaniem wiązań w układach naftenowych. W procesie ogrzewania podczas stopniowego wzrostu wysokości krystalitów zmniejsza się zawartość grup hydroksylowych i zawartość wodoru w ugrupowaniach alifatycznych [54]. Przedstawione na rysunkach 16 i 17 wykresy zależności zmian parametrów d_{002} i L_c od temperatury ogrzewania węgla wskazują, że charakter przebiegu zmian tych parametrów jest bardziej skomplikowany, niż przedstawiony we wspomnianych wyżej pracach. Zmniejszenie wysokości krystalitów w temperaturach początku mięknięcia węgla nie jest wynikiem degradacji, ponieważ parametr $C_{\text{cryst.}}$ wzrasta. Zmniejszenie parametru L_c w stadium pęcznienia ziaren węglowych może być wynikiem „rozchodzenia się” warstw zgodnie z sugestią przedstawioną w pracy [56], natomiast w stadium plastyczności może wiązać się z nukleacją krystalitów.

W stadium plastyczności wzrost parametru L_c może być związany z łączeniem krystalitów i ich rozrastaniem w kierunku prostopadłym do płaszczyzn węglowych.

Degradacja może następować w przypadku węgla, którego ruchliwość struktury jest niska z powodu stosunkowo wysokiej wartości parametru $C_{\text{cryst.}}$ (węgiel J). W tym przypadku może dochodzić do pęknięcia i rozkruszenia ziaren węglowych.

Przed przejściem węgla P i J w stan lepko płynny ($T \sim 400$ °C) nie obserwujemy większych zmian parametru L_c (rys 24c i 24d). Wzrost tego parametru obserwuje się w strefie wydętych ziaren węgla K, B i P, natomiast w przypadku węgla J ma miejsce sytuacja odwrotna – wartość parametru L_c maleje w strefie wydętych ziaren i strefie osłabionej (rys. 24d). Zwiększenie średniej wysokości krystalitów prawdopodobnie

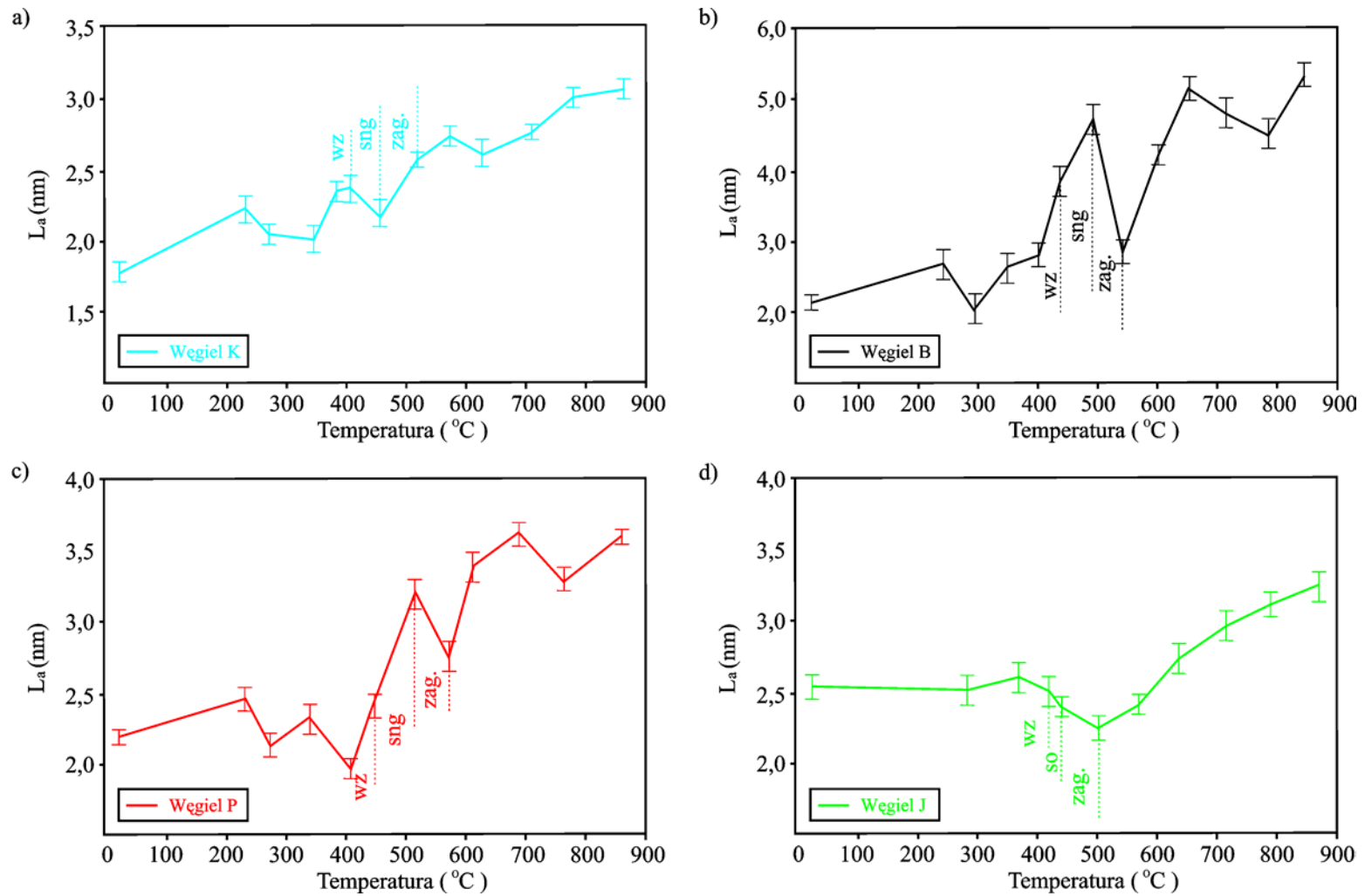


Rys. 24. Zmiany zależności parametru L_c w zależności od temperatury ogrzewania badanych węgli

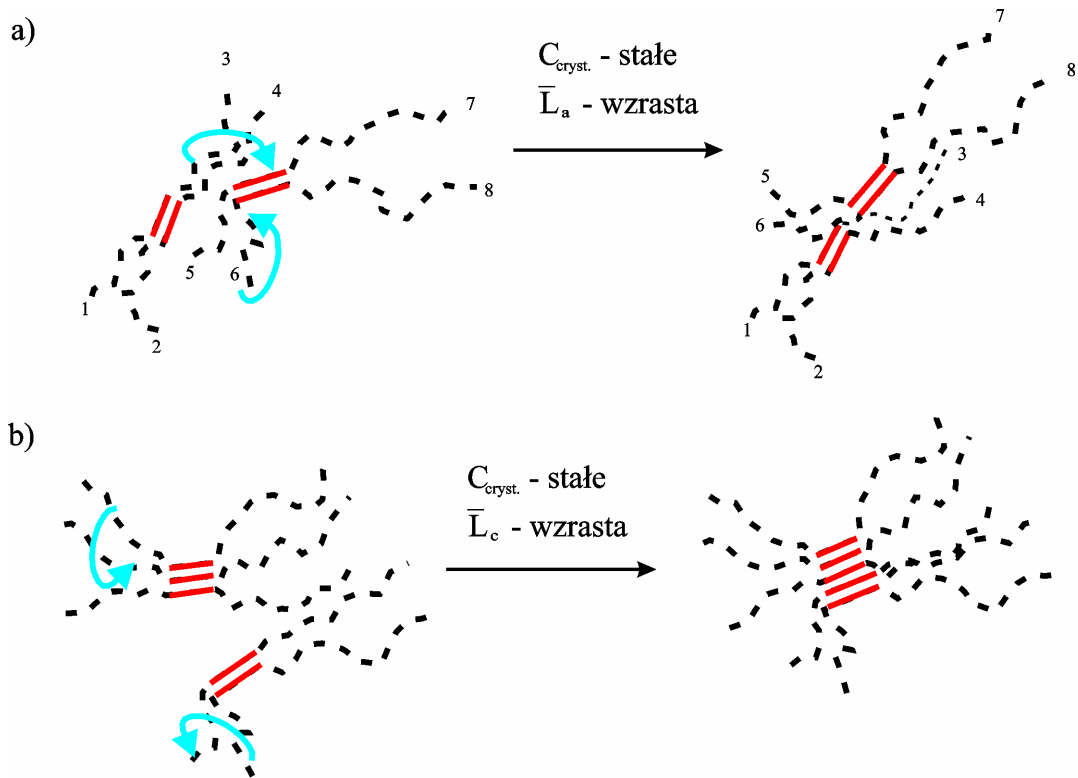
spowodowane jest wzrostem krystalitów na skutek zwiększania ilości warstw (dodawanie do stosu), które zmieniają swoją orientację w stosunku do krystalitów. W węglach K, B i P w zakresie temperatur $\sim 500 - 850$ °C oraz w węglu J w zakresie $700 - 850$ °C obserwujemy spadek średniej wysokości krystalitów, co związane jest z powstawaniem nowych krystalitów.

Porównując wykresy zmian średniej średnicy krystalitów, stwierdziłem, że przebieg zmian tego parametru w przypadku węgla B i P jest niemal identyczny (rys. 25b i 25c). W przedziale temperatury $\sim 400 - 450$ °C przypadającym na strefę nasyconą gazami węgla K (rys. 25a) następuje nieznaczny spadek wartości parametru L_a . Obniżenie wartości tego parametru może wiązać się z ruchliwością konformacyjną łańcuchów makromolekularnych, która z kolei może spowodować również wzrost średnich wartości L_a w stadium plastyczności. Tak więc pęcznieniu ziaren węglowych podczas procesów rozkładu przebiegających w nieuporządkowanej części struktury węgla może towarzyszyć wzrost ruchliwości konformacyjnej i segmentarnej łańcuchów makromolekularnych w stadium plastyczności. W związku z tym sąsiadujące struktury węglowe mogą zmieniać swoje położenie w stosunku do padającego promieniowania rentgenowskiego.

Może to spowodować statystyczne rozszerzenie obszaru koherentnego rozpraszania, a co za tym idzie wzrost parametrów L_c i L_a bez jednoczesnego wzrostu zawartości fazy uporządkowanej. Wzrost parametru L_a przy stałej wartości C_{crist} może być wynikiem przybliżania się „do siebie” warstw bez utworzenia trwałych wiązań i rozsuwania się ze względu na ciągłe ruchy konformacyjne fragmentów makrocząsteczki zgodnie z sugestią zaproponowaną w pracy [56].



Rys. 25. Zmiany zależności parametru L_a w zależności od temperatury ogrzewania badanych węgla



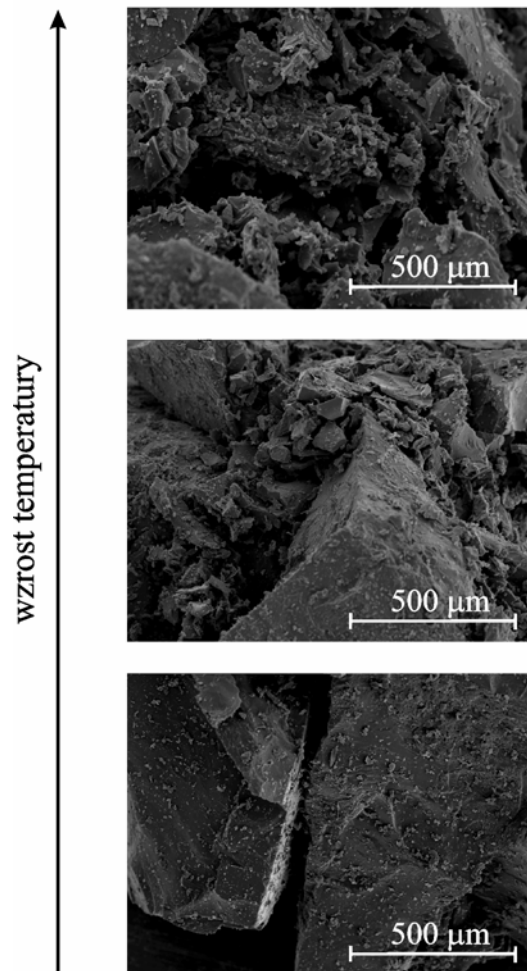
gdzie:

- - nieuporządkowane fragmenty makrocząsteczki
- uporządkowane fragmenty makrocząsteczki

Rys. 26. Schematyczne przedstawienie ruchów konformacyjnych fragmentów makrocząsteczek mogące powodować: a) wzrost parametru L_a przy stałej wartości C_{cryst} b) wzrost parametru L_c przy stałej wartości C_{cryst}

Podobnie mogą zachodzić zmiany parametru L_c , kiedy zbliżanie się do siebie krystalitów podczas ruchów konformacyjnych makrocząsteczek powoduje jego wzrost. Zjawiska tego typu mogą mieć miejsce w węglach K, B i P. W przypadku parametru L_c jest to szczególnie widoczne w węglach niżej uwęglonych K i B (rys. 24a i 24b), natomiast wzrost parametru L_a bez wyraźnej zmiany parametru C_{cryst} jest obserwowany w pozostałych badanych węglach, za wyjątkiem węgla J (rys. 25d).

Analiza wykresów zmian parametrów C_{cryst} , d_{002} oraz L_c i L_a podczas pirolizy węgla o różnym stopniu uwęglenia wykazała, że procesy uporządkowania struktury zachodzące w badanych węglach wykazują zarówno podobieństwa jak i różnice. Mianowicie w węglach spiekających się, zdolnych do tworzenia strefy nasyconej gazami obserwuje się zwiększenie ruchliwości konformacyjnej, która sprzyja lepszemu wewnątrzkrystalitowemu uporządkowaniu i zmianom wymiarów krystalitów. W przypadku węgla słabo spiekającego się (J) dochodzi do rozkruszenia ziaren (rys 27).



Rys. 27. Rozkruszenie ziaren słabo spiekającego węgla J pod wpływem temperatury

3. Analiza grup funkcyjnych oraz wybranych ugrupowań atomowych w węglach wyjściowych i pirolizowanych

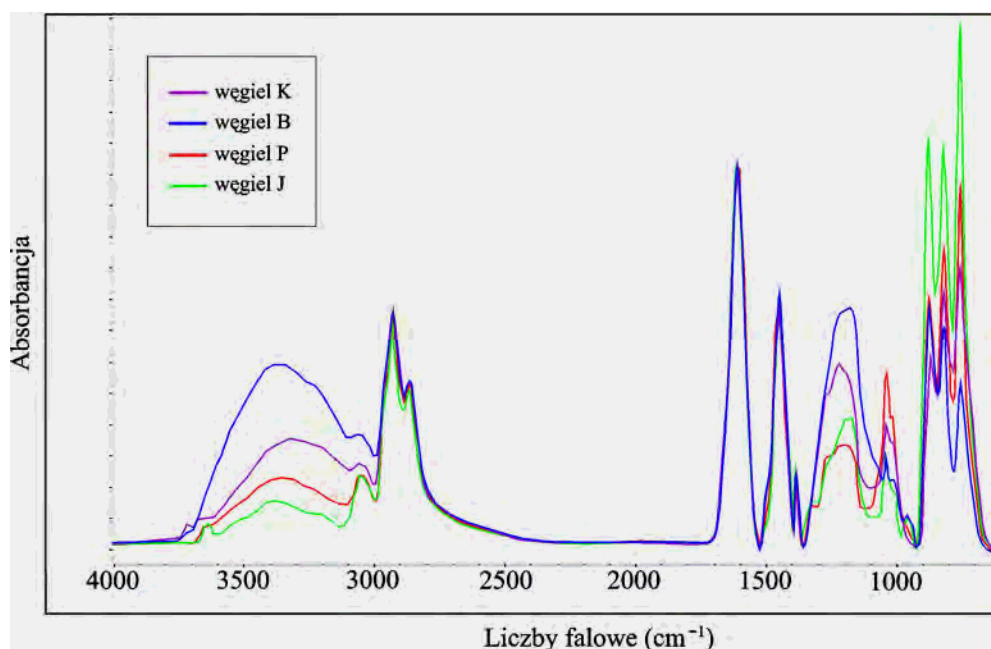
Van Krevelen w swojej monografii [5] zwracał uwagę na występowanie w organicznej substancji węglowej dwóch faz: uporządkowanej i nieuporządkowanej. W procesie pirolizy w fazach tych zachodzą liczne przemiany. Faza uporządkowana zwiększa się kosztem reorganizacji fazy nieuporządkowanej. Ponadto procesy związane z powstawaniem produktów lotnych również przebiegają w fazie nieuporządkowanej.

Jednym ze sposobów opisanie zmian zachodzących w części nieuporządkowanej organicznej substancji węgla jest oznaczenie parametrów strukturalno-chemicznych [93] oraz ich zmian wraz ze wzrostem temperatury w procesie pirolizy. Parametrami strukturalno-chemicznymi nazwano podstawowe ugrupowania występujące w węglach.

3.1. Oznaczanie udziału grup funkcyjnych oraz wybranych ugrupowań w tworzeniu pasm absorpcji na widmach ATR

Na rysunku 28 zamieściłem widma ATR badanych węgli wyjściowych. Intensywność pasma odpowiadającego drganiom rozciągającym wiązanie C=C w pierścieniach aromatycznych przyjąłem jako odniesienie [159]. W szeregu K, P, J największą koncentracją grup wodorotlenowych w zakresie 3680 - 2400 cm^{-1} odznacza się niżej uwęglony węgiel K. Największe pole powierzchni drgań zginających poza płaszczyznę w zakresie 900 - 700 cm^{-1} charakteryzuje wyżej uwęglony węgiel J. Otrzymane wyniki wykazują zależności podobne do wyników

uzyskanych przez Machnikowską i współpracowników [86] dla macerałów węglowych.

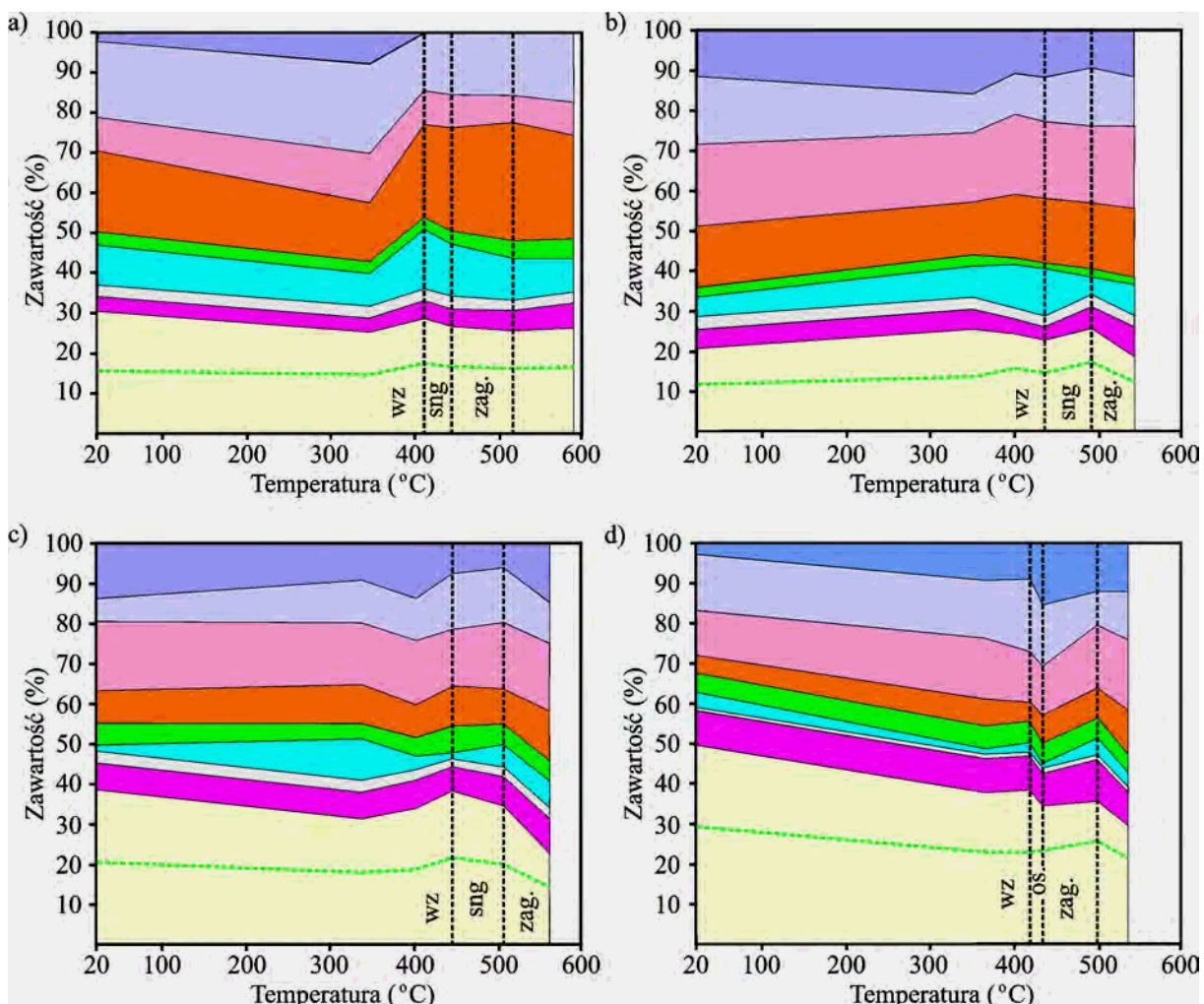


Rys. 28. Widma ATR badanych węgli wyjściowych

Taką zależność ustalili również Nishioka i Larsen [106], którzy zaobserwowali obniżenie roli wiązań wodorowych w rosnącym szeregu uwęglenia przy jednoczesnym zwiększeniu udziału oddziaływań typu $\pi - \pi$. Węgiel B, mimo zajmowania miejsca w szeregu uwęglenia między węglami K i P, wykazuje większą od węgla K zawartość grup OH, natomiast mniejsze pasmo drgań zginających poza płaszczyznę. Ponadto w zakresie liczb falowych 1300 - 1100 cm^{-1} wykazuje największy udział drgań rozciągających wiązanie C-O w fenolach.

Na rysunku 29 zamieściłem wykresy przedstawiające zmiany zawartości charakteryzowanych ugrupowań, zidentyfikowanych na widmach FTIR w zakresie 3680 – 2400 cm^{-1} badanych próbek. Porównanie zmian udziału tych ugrupowań

w kształtowaniu szerokiego pasma w podanym wyżej zakresie dowodzi występowania zarówno podobieństw jak i różnic.



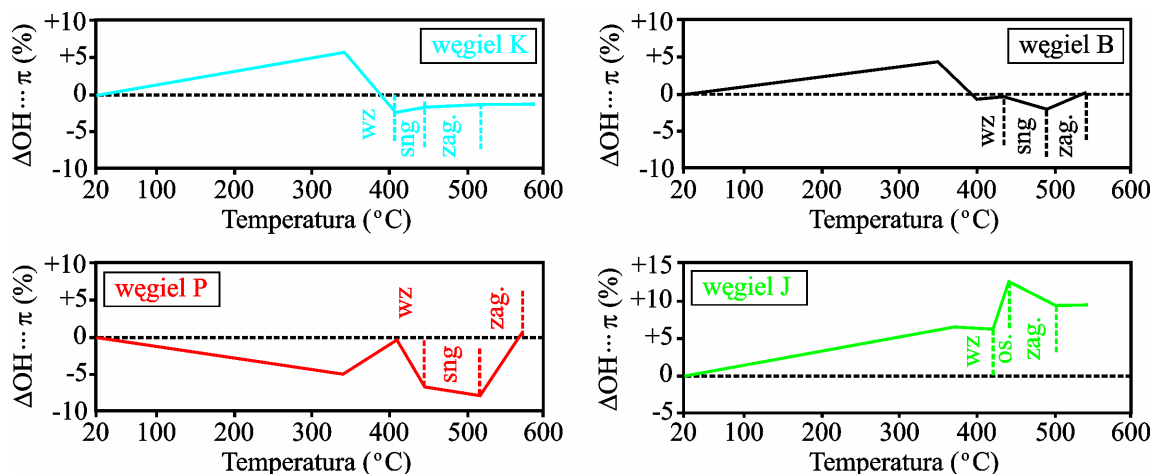
gdzie:

■ OH... π	■ O ⁽⁻⁾ ...HN ⁽⁺⁾
■ OH...OH	■ SH...N
■ OH...OR	■ C _{ar} -H
■ OH cykl. tetr.	■ C _{al} -H
■ dimery kwasów karboksylowych	⋯ CH ₂

Rys. 29. Przebieg zmian udziału wybranych ugrupowań w tworzeniu szerokiego pasma w zakresie 3680 – 2400 cm⁻¹ na widmach ATR badanych węgli: K (a), B (b), P (c) i J (d)

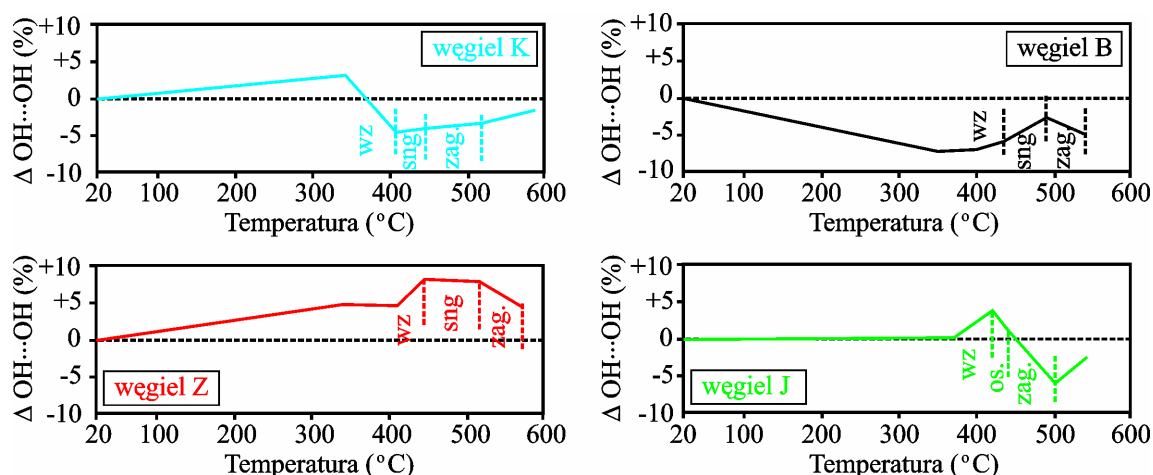
Węgle wyjściowe różnią się zarówno sumarycznym udziałem wiązań wodorowych, ugrupowań C_{ar} – H i C_{al} – H, jak i ich zmianami w procesie pirolizy.

Umieszczony na rysunku 29 przedział uwzględniający zawartość wiązań wodorowych w tworzeniu pasma w zakresie $3680 - 2400 \text{ cm}^{-1}$ pozwala w sposób obrazowy ocenić rolę tych wiązań w przebiegu zmian termochemicznych.



Rys. 30. Zmiany udziału ugrupowań $\text{OH}\cdots\pi$ w tworzeniu pasma w zakresie $3680 - 2400 \text{ cm}^{-1}$ na widmach ATR badanych węgli

W przypadku węgla K i B obserwujemy podobny przebieg zmian ugrupowań $\text{OH}\cdots\pi$, jednak w węglu K rozrzut wartości jest większy niż w węglu B. Biorąc pod uwagę dane TGA (tabela 6 i rys. 21), można wnioskować, że w węglu B występują obszary charakteryzujące się termiczną stabilnością i budową podobną do tych w węglu K. Węgiel wyjściowy P charakteryzuje się podobną do węgla B zawartością ugrupowań $\text{OH}\cdots\pi$ (rys. 21b i c). W węglu tym w przeciwieństwie do węgla P w stadium poprzedzającym pęcznienie ziaren podczas odgazowania pewna część związków odpowiedzialnych za tworzenie tego rodzaju wiązań zanika. W węglu P obserwujemy sytuację odwrotną - następuje wzrost ugrupowań $\text{OH}\cdots\pi$. W przypadku węgla wyżej uwęglonego (J) przemiany termochemiczne przebiegają w warunkach, które sprawiają, że udział wiązań wodorowych typu $\text{OH}\cdots\pi$ ciągle wzrasta.

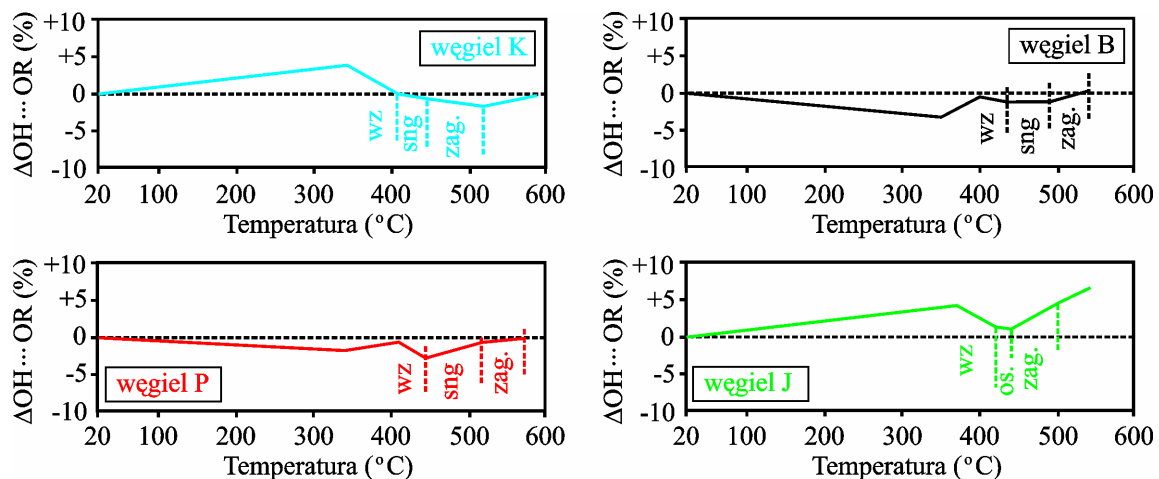


Rys. 31. Zmiany udziału samozasocjowanych grup OH ($\text{OH}\cdots\text{OH}$) w tworzeniu pasma w zakresie $3680 - 2400 \text{ cm}^{-1}$ na widmach ATR badanych węgli

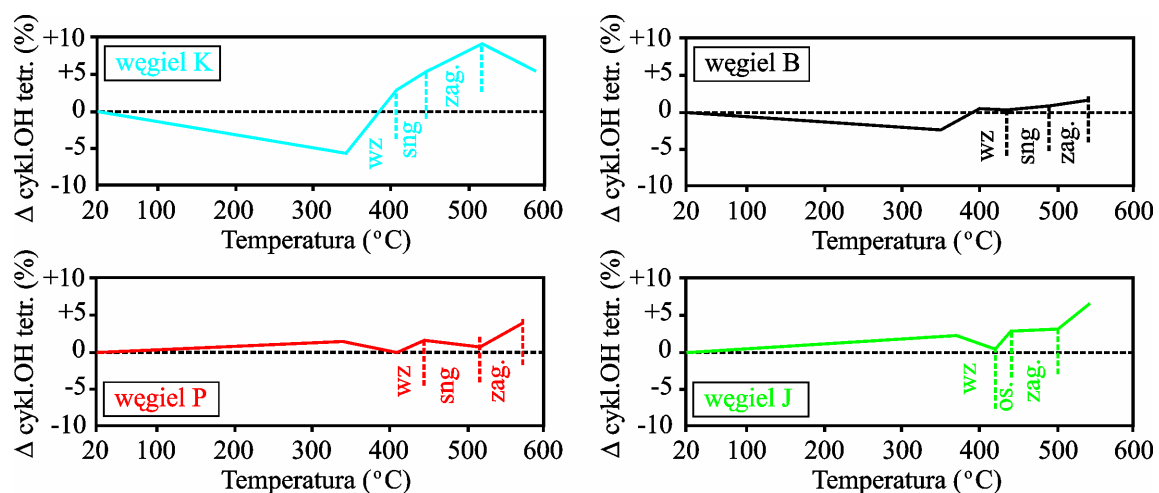
Węgłe wyjściowe K, B i J charakteryzują się największym udziałem samozasocjowanych grup OH (rys. 29). Podczas pirolizy węgla K i J udział tych ugrupowań nie zmienia się w sposób istotny. W węglu B następuje spadek stężenia ugrupowań tego typu, natomiast w węglu P przeciwnie - $\Delta \text{OH}\cdots\text{OH}$ wzrasta. Podczas pirolizy węgla B $\Delta \text{OH}\cdots\text{OH}$ zmienia się od wartości $-6,0$ (w stadium pęcznienia ziaren węglowych) do $-2,5$ (w strefie zagęszczonej). W węglu P $\Delta \text{OH}\cdots\text{OH}$ zmienia się w przedziale od $+4,9$ (stadium pęcznienia) do $+4,0$ (s. zagęszczona).

Porównanie przebiegu udziału wiązań wodorowych typu $\text{OH}\cdots\text{OR}$ na rys. 29 sugeruje, że najwięcej tego typu wiązań występuje w węglach wyjściowych B i P, a najmniej w niżej uwęglonym węglu K. Przedstawione na rysunku 32 wykresy obrazują tendencję zmian udziału wiązań $\text{OH}\cdots\text{OR}$ w tworzeniu pasma w zakresie $3680 - 2400 \text{ cm}^{-1}$ na widmach ATR, a tym samym i w organicznej masie węgla. Etery charakteryzują się stosunkowo wysoką stabilnością termiczną, dlatego też można przypuszczać, że w węglach B i P zmniejszenie udziału ugrupowań $\text{OH}\cdots\text{OR}$

w stadium przedplastycznym związane jest z odprowadzeniem związków zawierających grupy OH w postaci lotnych produktów. W węglu K i J w stadium przedplastycznym wzrost udziału tego typu wiązań można wiązać z pojawieniem się związków zawierających grupy OH.



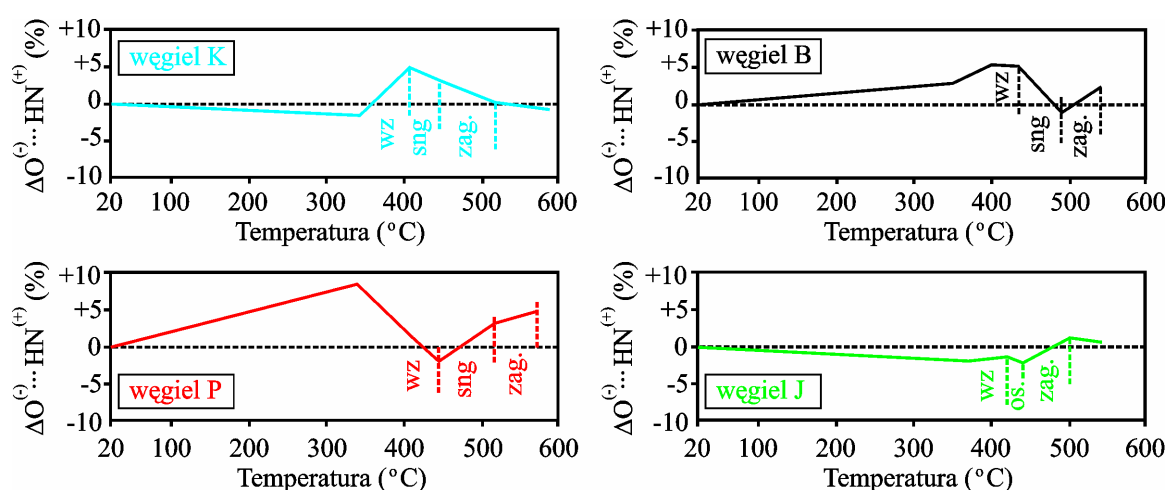
Rys. 32. Zmiany stężenia ugrupowań OH...OR w tworzeniu pasma w zakresie 3680 – 2400 cm^{-1} na widmach ATR badanych węgli



Rys. 33. Zmiany stężenia ugrupowań OH tworzących cykliczny tetramer w tworzeniu pasma w zakresie 3680 – 2400 cm^{-1} na widmach ATR badanych węgli

Jak wynika z rysunku 29 w węglach wyjściowych w szeregu K→ B→ P→ J zmniejsza się udział ugrupowań OH tworzących cykliczny tetramer, co praktycznie sugeruje zależność od stopnia uwęglenia, a nie od temperatury pirolizy. Jedyne w przypadku węgla K na skutek ruchliwości lub odprowadzania substancji lotnych ilość wiązań wodorowych tego typu znacząco maleje, jednak dalej wraz z procesem uporządkowania struktury znów wzrasta. W istocie, zaczynając od stadium plastyczności wszystkie badane węgle wykazują tendencje do wzrostu stężenia tych wiązań. Taka sytuacja sugeruje, że w węglach B, P i J związki uczestniczące w powstawaniu tego typu wiązań występują zarówno w obszarach ulegających termicznej destrukcji jak i w strukturach bardziej stabilnych termicznie.

Z wykresów zamieszczonych na rysunku 29 wynika, że wraz ze wzrostem stopnia uwęglenia zawartość dimerów kwasów karboksylowych zwiększa się. Jednak we wszystkich badanych węglach, mimo zachodzących podczas pirolizy procesów związanych z odprowadzaniem produktów lotnych, udział tego typu wiązań nie ulega



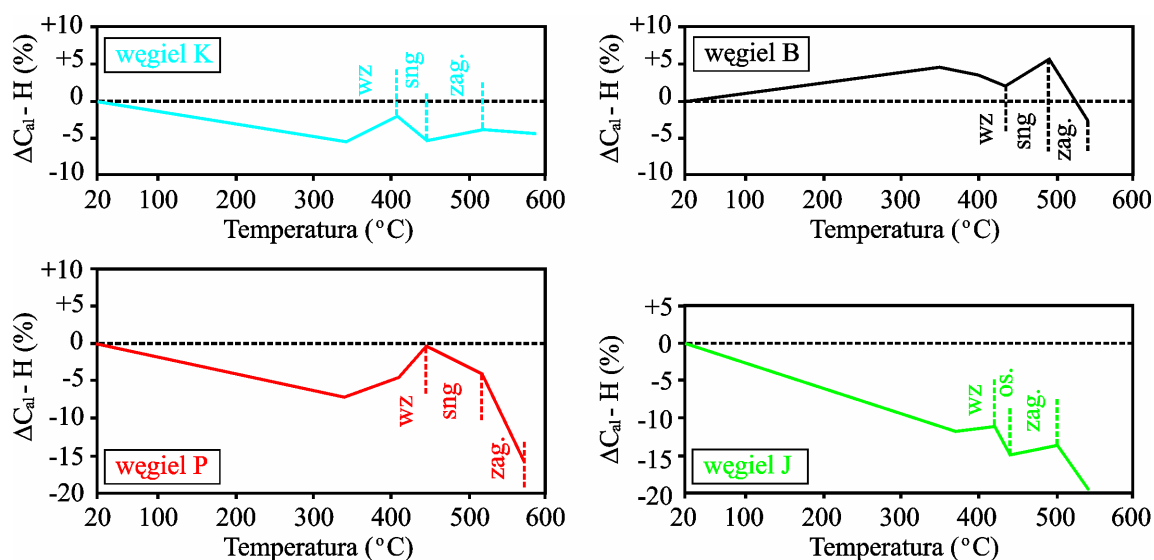
Rys. 34. Zmiany stężenia ugrupowań $O^{(-)} \cdots HN^{(+)}$ w tworzeniu pasma w zakresie $3680 - 2400 \text{ cm}^{-1}$ na widmach ATR badanych węgli

zmianie. Jak wynika z rysunku 29, w węglach wyjściowych najwięcej ugrupowań $O^{(-)} \cdots HN^{(+)}$ zawiera węgiel K (10 %), a najmniej węgiel P (3 %). Węgłe B i J cechuje zbliżona zawartość ugrupowań tego typu ~ 5 %. Analizując wykresy przedstawione na rysunku 34, można stwierdzić, że największy wzrost stężenia ugrupowań $O^{(-)} \cdots HN^{(+)}$ przypada na strefę wydętych ziaren węgla K, B i P. W przypadku węgla J udział tych ugrupowań praktycznie nie zmienia się podczas trwania procesu.

Z wykresów zamieszczonych na rysunku 29 wynika, że dla węgla K i B początkowa zawartość ugrupowań $SH \cdots N$ jest taka sama (3 %). W przypadku węgla P początkowe stężenie tych ugrupowań wynosi 2,8 %, w węglu J jest znacznie niższe ~ 1 %. We wszystkich badanych węglach, mimo przebiegu procesów, które zachodzą pod wpływem temperatury, udział tego typu wiązań praktycznie nie ulega zmianie.

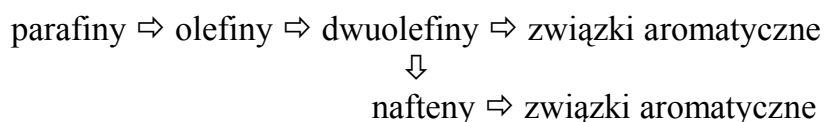
Przedstawione na rys. 29 dane dotyczące udziału wiązań $C_{ar} - H$ wskazują, że w węglach wyjściowych obserwuje się zależność stężenia tego typu wiązań od stopnia uwęglenia. W szeregu uwęglenia zawartość wiązań $C_{ar} - H$ wzrasta.

Na podstawie danych zamieszczonych na rysunku 29 stwierdziłem, że spośród badanych węgla największy udział (49,6 %) wiązań typu $C_{al} - H$ w tworzeniu pasma w zakresie $3680 - 2400 \text{ cm}^{-1}$ wykazuje węgiel J. W węglu P zawartość tych wiązań wynosi 38,5 %, w węglu B – 20,7 %, natomiast w węglu K 30,4 %. Podczas zachodzących zmian w organicznej masie węgla udział wiązań $C_{al} - H$ w pirolizowanym węglu K zmniejsza się w podobny sposób jak w węglu P.

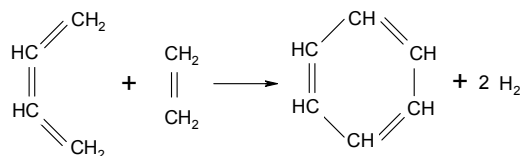
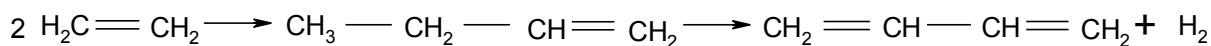
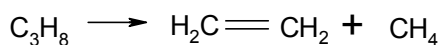


Rys. 35. Zmiany stężenia ugrupowań $C_{al} - H$ w tworzeniu pasma w zakresie $3680 - 2400 \text{ cm}^{-1}$ na widmach ATR badanych węgli

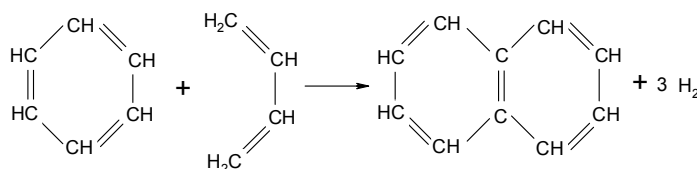
W przypadku węgla J obserwuje się spadek zawartości tych wiązań w całym zakresie temperatury. W stadium plastyczności węgla P na wykresie zmian $\Delta C_{al} - H = f(T)$ (rys. 35) obserwuje się wzrost zawartości wiązań $C_{al} - H$, który może być skutkiem aktywnej destrukcji łańcuchów makromolekuł. Zmniejszenie stężenia tych wiązań w wyższych temperaturach obserwowane w węglach B, P i J związane jest z procesami aromatyzacji, które mogą przebiegać według schematu przedstawionego w pracy [160]:



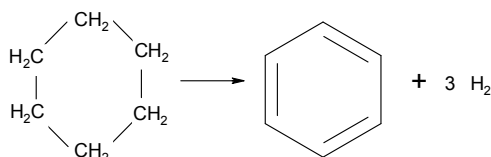
Przykładowo w procesach powstawania węglowodorów aromatycznych z homologów metanu powstają produkty pośrednie takie jak np. etylen i butadien:



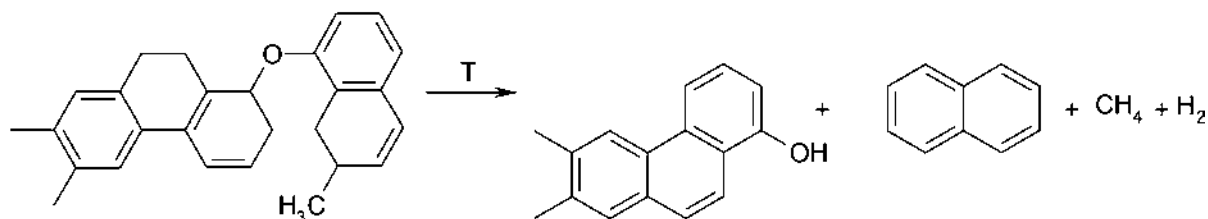
Benzen może występować w dalsze reakcje, w wyniku których może powstawać np. naftalen



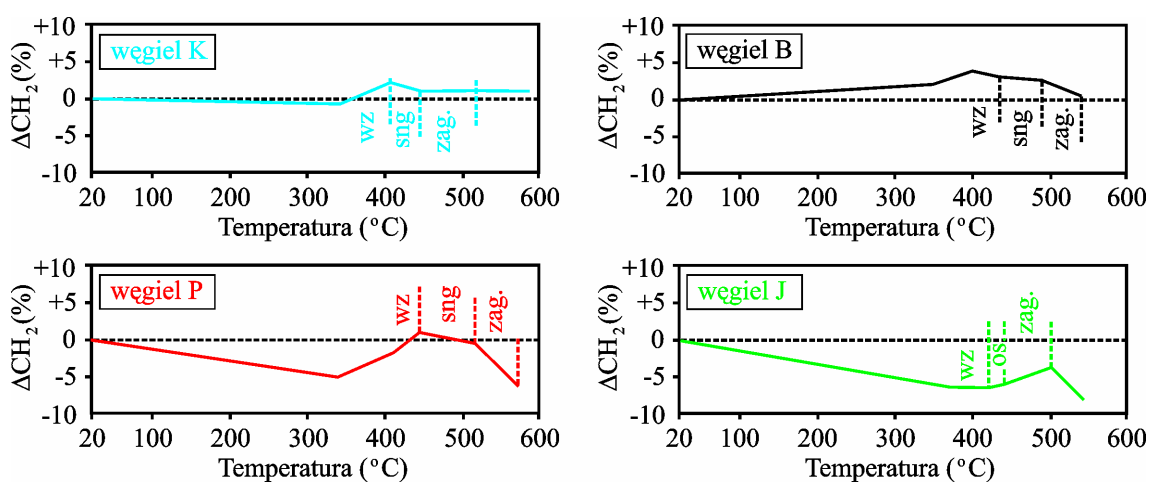
Odszczepienie wodoru od naftenów powoduje również powstawanie węglowodorów aromatycznych, np.:



Zmniejszenie stężenia wiązań C_{al} – H może być także skutkiem aromatyzacji struktur cyklicznych makrocząsteczek węgla, przebiegającej z utworzeniem grup funkcyjnych podczas rozerwania wiązań eterowych oraz dysproporcjonowaniem wodoru schemat, której zaproponowałem wraz ze współautorami w pracy [55]:



Na rysunku 29 przedstawiłem również zmiany zawartości grup metylenowych. Zawartość tych grup w poszczególnych warstwach obliczyłem jako sumę powierzchni pasm (2845 cm^{-1} i 2921 cm^{-1}) przypisanych drganiom symetrycznym i asymetrycznym grup metylenowych. Jak wynika z rysunku 29, najwyższą początkową zawartość grup metylenowych wykazuje węgiel J 29 %. W węglu P zawartość tych grup wynosi 20,4 %, w węglu B 11,6 %, natomiast w węglu K 15,3 %.



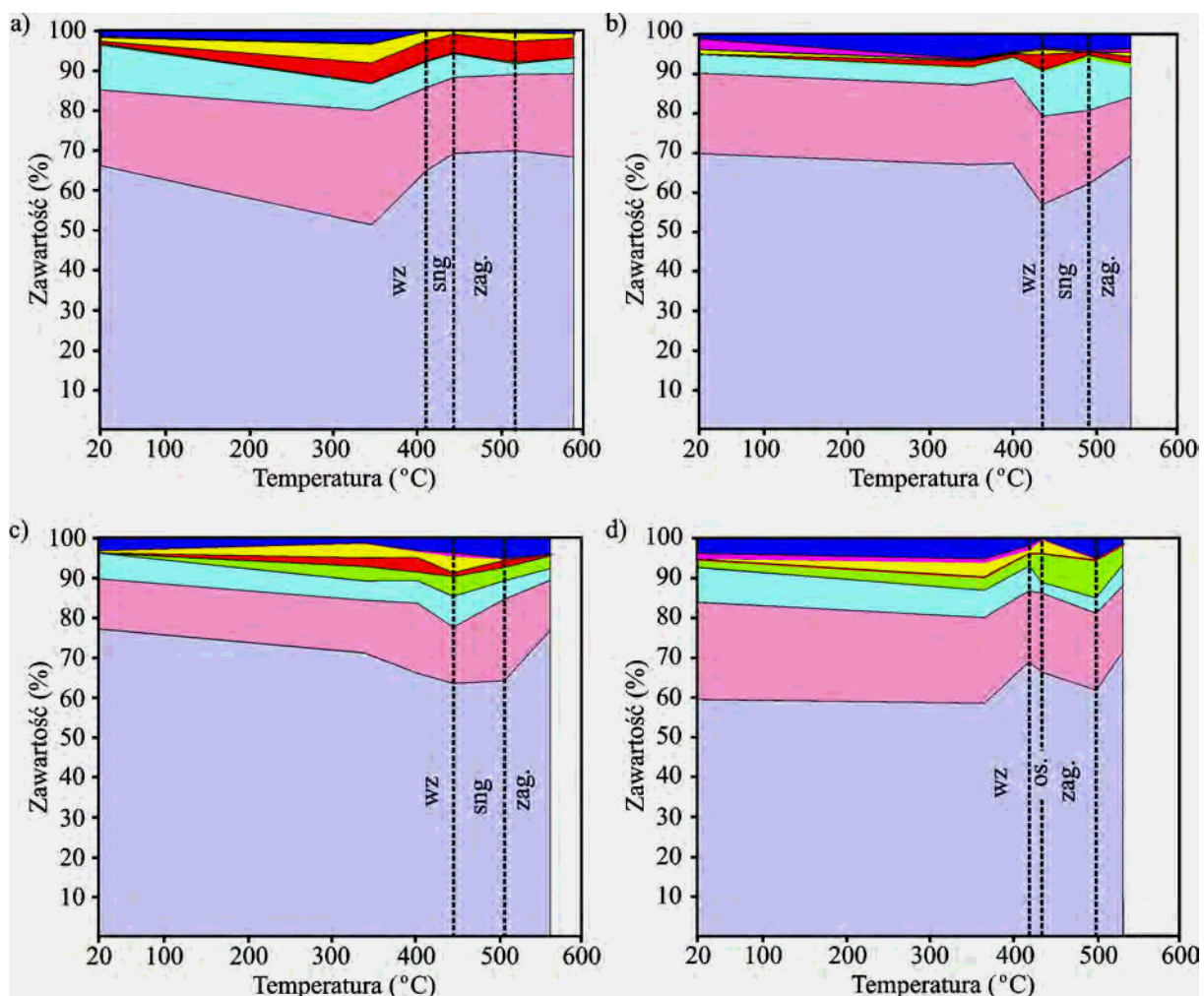
Rys. 36. Zmiany stężenia ugrupowań CH_2 w tworzeniu pasma w zakresie $3680 - 2400\text{ cm}^{-1}$ na widmach ATR badanych węgli

Analizując wykresy przedstawione na rysunku 29, można stwierdzić, że w stadium plastyczności węgla P następuje największy wzrost zawartości grup metylenowych, co zdaniem autorów Nomury i Thomasa [101] wskazuje na lepsze zdolności uplastycznienia. W przypadku wyżej uwęglonego węgla J procesom zachodzącym w organicznej masie węgla towarzyszy spadek stężenia grup CH_2 (rys. 36). Potwierdzają to również badania przeprowadzone przez Nomurę i Thomasa, którzy otrzymali podobny przebieg zmian zawartości grup metylenowych dla węgla HP [101].

Na rysunku 37 zamieściłem wykresy przedstawiające zmiany zawartości charakteryzowanych ugrupowań zidentyfikowanych na widmach FTIR w zakresie 1820 – 1520 cm^{-1} badanych próbek. Podobnie jak w przypadku zakresu 3680 – 2400 cm^{-1} , porównanie zmian udziału ugrupowań w kształtowaniu pasma w zakresie 1820 – 1520 cm^{-1} dowodzi występowania zarówno podobieństw jak i różnic.

Jak widać na rysunku 37 największy udział w tworzeniu pasma w zakresie 1820 – 1520 cm^{-1} wykazują drgania rozciągające pierścienia aromatycznego (DRPA) oraz drgania rozciągające wiązanie C=C w pierścieniu aromatycznym (DRWP). Badane węgle różnią się zawartością tych drgań, jak również ich zmianami w procesie pirolizy.

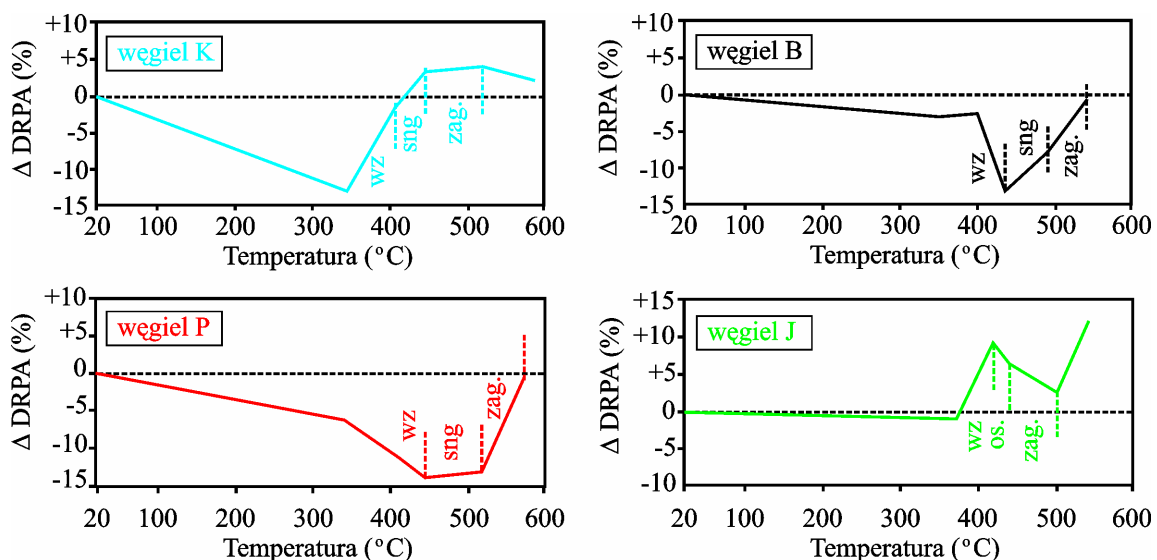
W przypadku DRPA największy „początkowy” udział tych drgań wykazuje węgiel P (77 %). W węglu B zawartość wynosi 70 %, w węglu K 66 %, a w węglu J ~ 60 %. W przypadku niżej uwęglonego węgla K największa wartość DRPA przypada na strefę zagęszczoną (rys.37a i 38a). Analizując krzywe przedstawione na rysunku 38 stwierdziłem, że przebieg zmian parametru Δ DRPA węgla B (rys. 38 b) wykazuje większe podobieństwo do przebiegu do średnio uwęglonego węgla (P), niż do węgla K. W węglach B i P wartości DRPA na początku pirolizy są równe wartościom odnotowanym w strefie zagęszczonej warstwy plastycznej tych węgli (rys. 37 b i c i rys. 38 b i c).



gdzie:

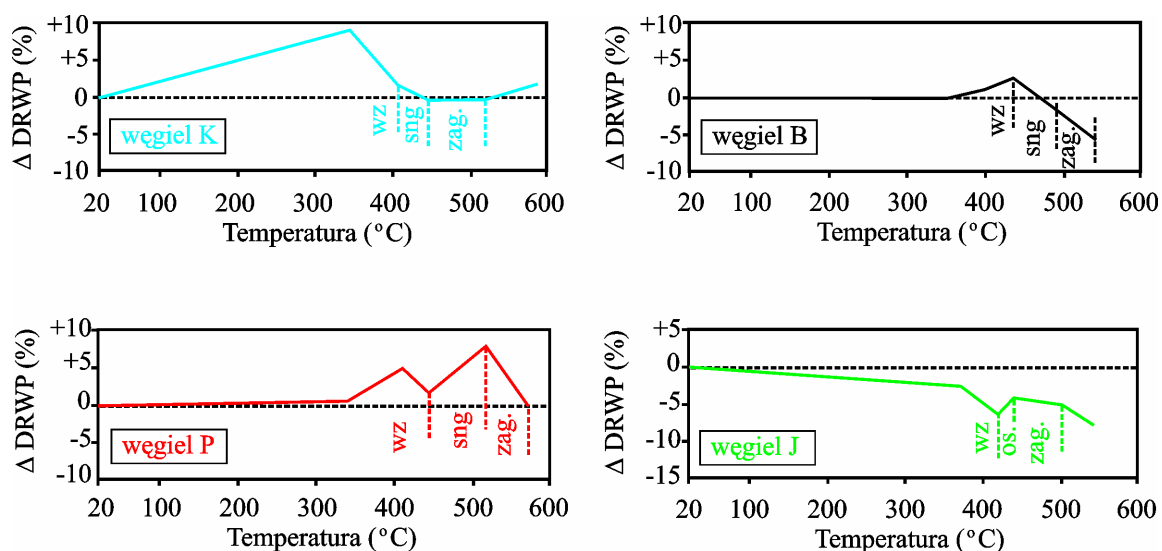
- DRPA - drgania rozciągające pierścienia aromatycznego
- DRWP - drgania rozciągające wiązanie C = C w pierścieniu
- C = O wysoko sprzężone
- C = O sprzężone
- aromatyczne aldehydy i ketony
- kwasy karboksylowe
- estry nienasycone
- estry nasycone

Rys. 37. Przebieg zmian udziału wybranych ugrupowań atomów w tworzeniu pasma w zakresie $1820 - 1520 \text{ cm}^{-1}$ na widmach ATR badanych węgli: K (a), B (b), P (c) i J (d)

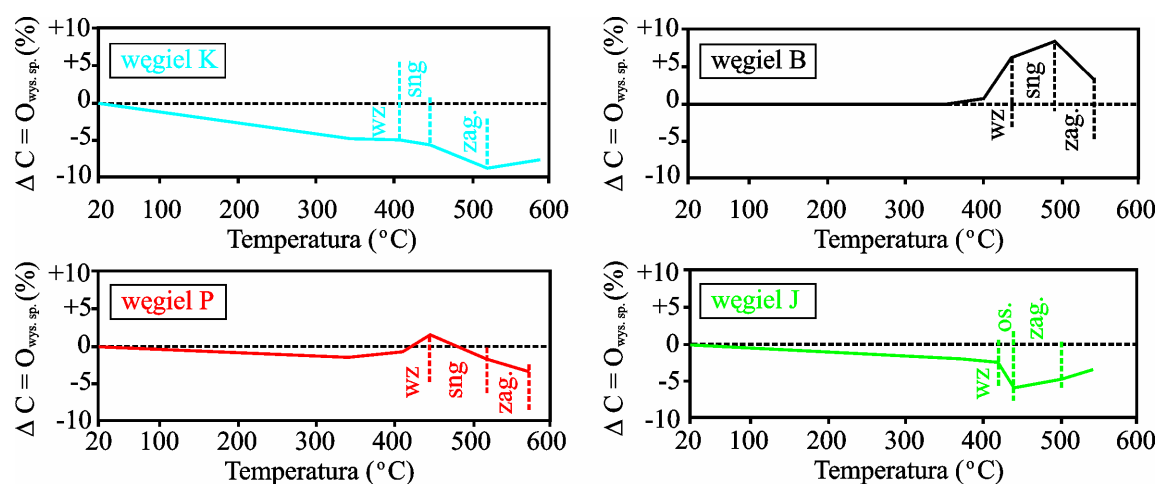


Rys. 38. Zmiany stężenia drgań rozciągających pierścienia aromatycznego (DRPA) w tworzeniu pasma w zakresie $1820 - 1520 \text{ cm}^{-1}$ na widmach ATR badanych węgli

Analizując wykresy przedstawione na rysunku 37 stwierdziłem, że najniższą początkową zawartość DRWP wykazuje węgiel P - 13 %, a najwyższą węgiel J - 24,5 %. Węgłe K i B cechuje podobna ilość DRWP ~ 21 %. W strefie zagęszczonej węgli K i P (rys. 39 a i c) zawartość DRWP jest równa zawartości początkowej, natomiast w przypadku węgla B i J jest niższa (rys 39 b i d). W przypadku węgla J przemiany termochemiczne przebiegają w warunkach, które sprawiają, że udział DRWP stale maleje podczas trwania pirolizy.



Rys. 39. Zmiany stężenia drgań rozciągających wiązanie C = C w pierścieniu (DRWP) w tworzeniu pasma w zakresie $1820 - 1520 \text{ cm}^{-1}$ na widmach ATR badanych węgli



Rys. 40. Zmiany stężenia wysoko sprzężonych ugrupowań C = O w tworzeniu pasma w zakresie $1820 - 1520 \text{ cm}^{-1}$ na widmach ATR badanych węgli

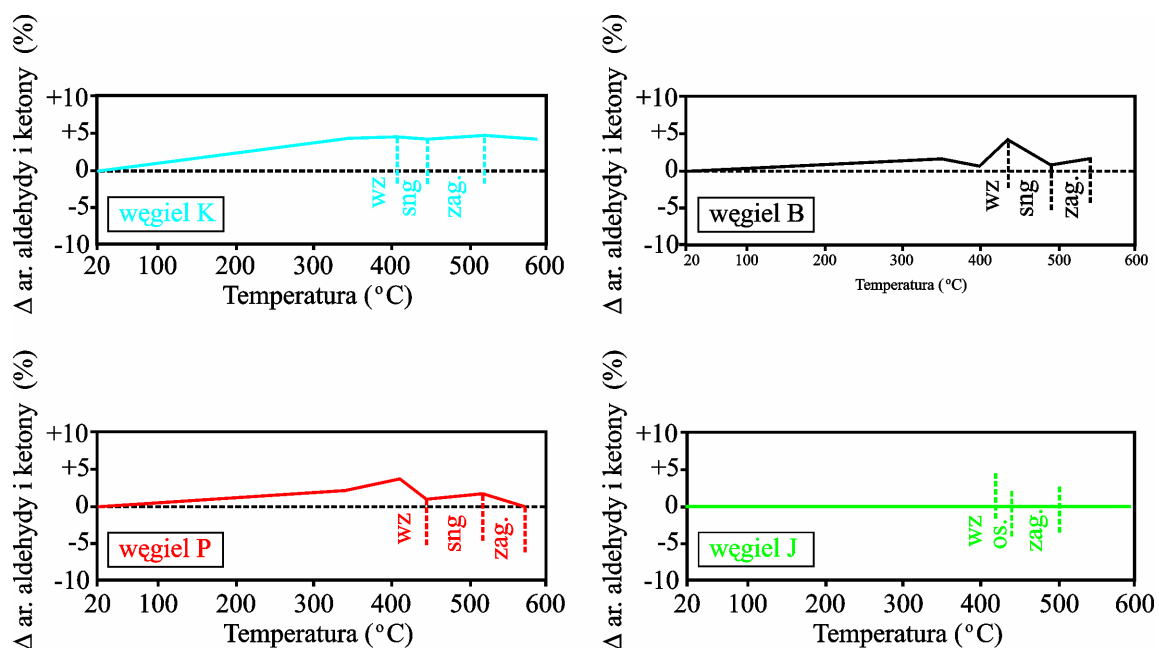
Obserwując zmiany zawartości grup karbonylowych w układach wysoko sprzężonych można zauważyć, że w węglach K, P i J wraz ze wzrostem temperatury udział tych ugrupowań w tworzeniu pasma w zakresie $1820 - 1520 \text{ cm}^{-1}$ maleje (rys. 40). Natomiast w przypadku węgla B procesy termochemiczne przebiegające pod

wpływem temperatury powodują wzrost wysoko sprzężonych ugrupowań C = O w strefie wydętych ziaren i strefie nasyconej gazami.

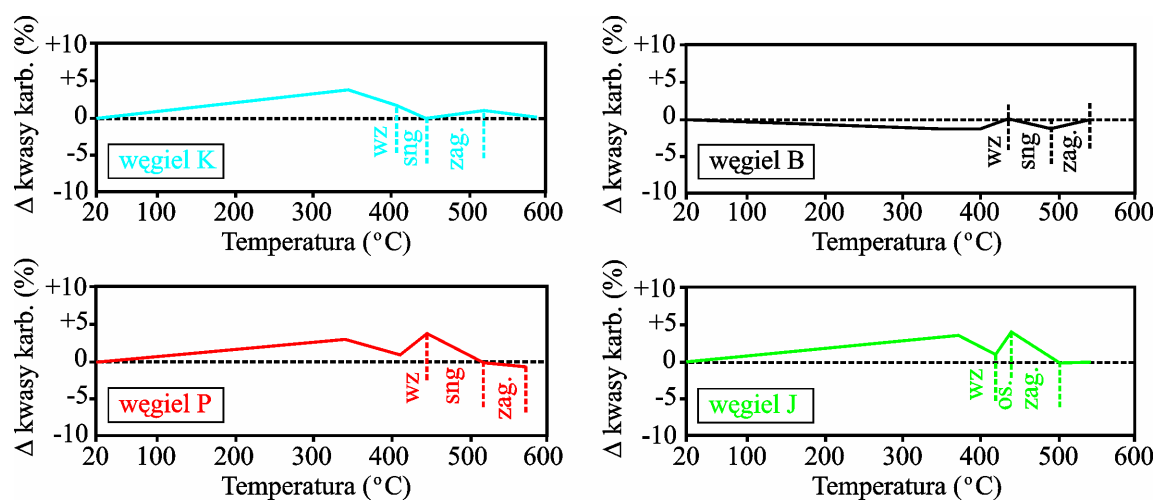
W węglach K i B grupy karbonylowe występujące w układach sprzężonych praktycznie nie wpływają na tworzenie pasma w zakresie $1820 - 1520 \text{ cm}^{-1}$ (rys. 37). Najwięcej ugrupowań tego typu wykazuje węgiel J. Analizując zmiany zawartości grup karbonylowych w układach sprzężonych można stwierdzić, że w przypadku badanych węgli, mimo zachodzących podczas pirolizy procesów związanych z wydzielaniem substancji lotnych, udział ugrupowań tego typu praktycznie nie ulega zmianie.

Porównując wykresy zależności Δ ar. aldehydy i ketony = $f(T)$ (rys. 41) stwierdziłem, że przemiany zachodzące w organicznej masie węgla K powodują zwiększenie ilości aromatycznych aldehydów i ketonów ($\Delta = 5 \%$). W przypadku węgla J, reprezentującego węgle wyżej uwęglone proces pirolizy nie wpływa na zmiany zawartości tych związków. Dokonując porównania przebiegu zmian parametru Δ ar. aldehydy i ketony w warstwach plastycznych węgli B i P, ustaliłem, że przemiany termochemiczne zachodzące podczas pirolizy tych węgli skutkują odwrotnym przebiegiem zmian tego parametru.

Porównując wykresy zmian zawartości kwasów karboksylowych (rys. 42) można stwierdzić, że dla węgli P i J przebieg zmian jest niemal identyczny. Procesy zachodzące w strefie wydętych ziaren węgla K i B przebiegają w różnych kierunkach, dowodem czego jest odmienny przebieg zmian parametru Δ kwasy karb. w temperaturach przypadających na tą strefę. W strefie nasyconej gazami i zagęszczonej tych węgli przebieg zmian jest podobny.



Rys. 41. Zmiany stężenia aromatycznych aldehydów i ketonów w tworzeniu pasma w zakresie $1820 - 1520 \text{ cm}^{-1}$ na widmach ATR badanych węgli



Rys. 42. Zmiany stężenia kwasów karboksylowych w tworzeniu pasma w zakresie $1820 - 1520 \text{ cm}^{-1}$ na widmach ATR badanych węgli

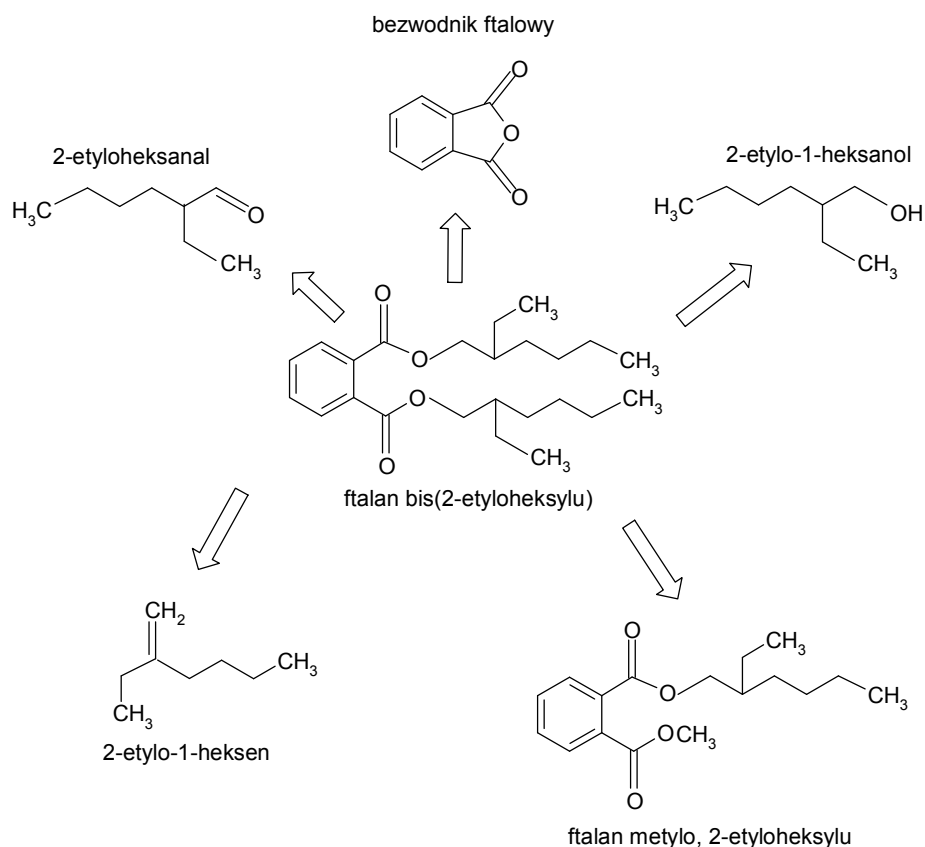
W przypadku analizy zawartości estrów nienasyconych (rys. 37) można stwierdzić, że przemiany którym ulega organiczna masa węgla nie mają wpływu na zmiany zawartości tych związków.

Przemiany termochemiczne, jakim podlega organiczna masa badanych węgli nie powodują znaczących zmian w zawartości estrów nienasyconych. Taka sytuacja może być związana z obecnością w węglach estrów kwasu o-ftalowego. Ekstrakcja dichlorometanem [161] umożliwiła wydzielenie z węgla sporej grupy związków, w której dominowały właśnie estry kwasu o-ftalowego – ester bis(2-metylopropylowy), ester butylo-oktylowy, ester ditridecylowy, ester butylo-2-metylopropylowy, ester bis(2-etyloheksylowy).

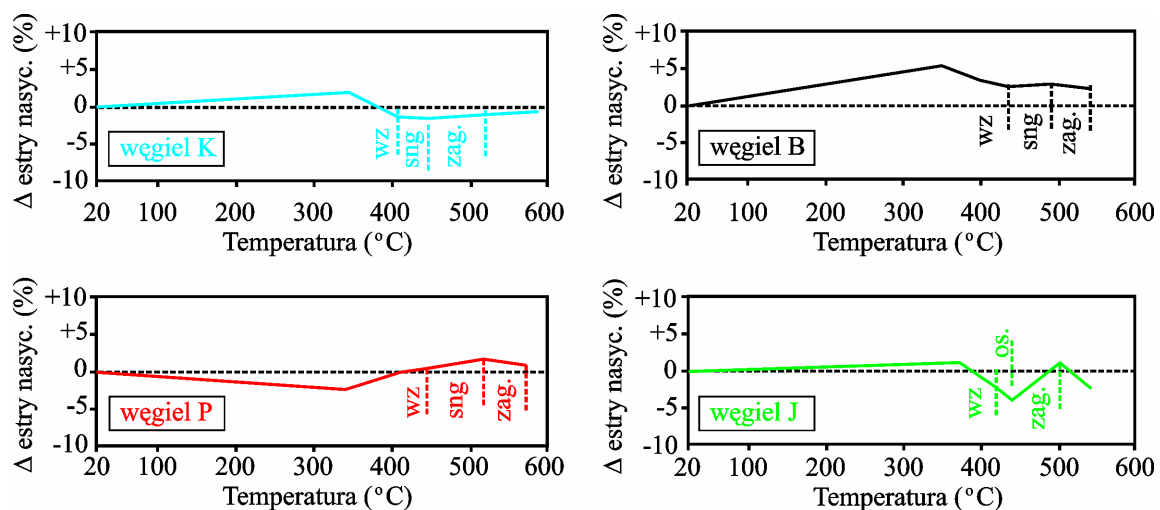
Z rozkładu jednego estru może powstać kilka innych związków zawierających różne grupy funkcyjne. Przykładowo w zakresie temperatury 250 - 500 °C ester bis(2-etyloheksylowy) rozkłada się z utworzeniem 5-ciu innych związków, w tym również estru (rys. 43)

W związku z powyższym rozkład estrów nienasyconych zachodzący w organicznej substancji węglowej podczas pirolizy nie musi skutkować widocznymi zmianami parametru Δ estry nienasycone.

Porównanie przebiegu zmian zawartości estrów nasyconych (rys. 37) sugeruje, że najwięcej tego typu związków występuje w węglach wyjściowych J (2,2 %) i P (1,7 %), a najmniej w niżej uwęglonych węglach K (0,7 %) i B (0,8 %). Jak wynika z rysunku 37, w węglach wyjściowych w szeregu J → P → B → K zmniejsza się udział estrów nasyconych, co sugeruje zależność od stopnia uwęglenia.



Rys. 43. Produkty rozkładu termicznego estru bis(2-etyloheksylowego) [162]



Rys. 44. Zmiany stężenia estrów nasyconych w tworzeniu pasma w zakresie $1820 - 1520 \text{ cm}^{-1}$ na widmach ATR badanych węgli

Na rysunku 44, w zakresie temperatury 300 – 400 °C przypadającym na strefę wydętych ziaren węgla K, B i J, obserwujemy wzrost i spadek parametru Δ estry nasycone, przy czym największy rozrzut wartości wykazuje węgiel B. W porównaniu z wyżej wymienionymi węglami przebieg zmian tego parametru w strefie wydętych ziaren węgla P dowodzi, że procesy zachodzące w organicznej masie tego węgla przebiegają w sposób przeciwny.

Reasumując powyższe stwierdziłem, że:

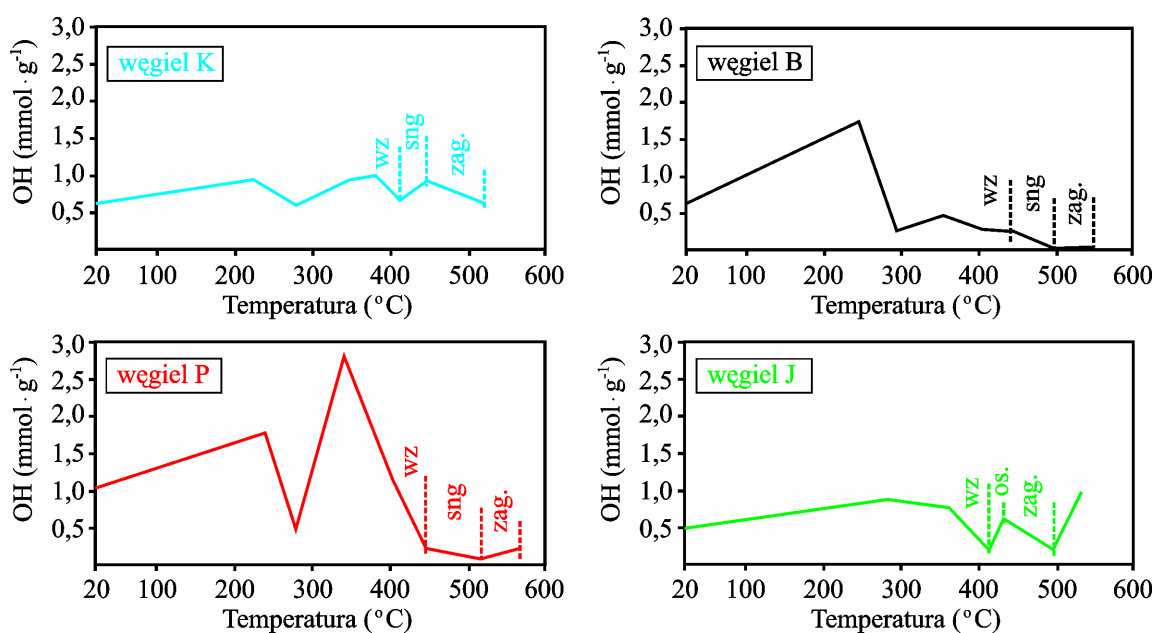
- ◆ w węglach wyjściowych K, P, J liczba ugrupowań $C_{ar} - H$ oraz $C_{al} - H$ wzrasta ze wzrostem stopnia uwęglenia. Ilość ugrupowań $C_{ar} - H$ w węglu B lokuje go w szeregu między węglami K i P a więc potwierdza zależność liczby układów aromatycznych od stopnia uwęglenia. Węgiel B charakteryzuje się także najmniejszym ze wszystkich badanych węgli udziałem ugrupowań $C_{al} - H$.
- ◆ w temperaturach odpowiadających początkowi mięknięcia ziaren węgla K, P i J następuje wzrost zawartości samozasocjowanych grup OH. W tym samym zakresie temperatury w organicznej substancji węgla B mają miejsce przemiany termochemiczne, którym towarzyszy znaczny spadek ugrupowań tego typu.
- ◆ węgiel P charakteryzujący się największym udziałem drgań rozciągających pierścieni aromatyczny (DRPA) wykazuje najmniejszy udział drgań rozciągających wiązanie $C = C$ w pierścieniu aromatycznym (DRWP).
- ◆ w szeregu węgli K, P i J przemiany termochemiczne zachodzące w organicznej masie węgla, przyczyniają się do obniżenia zawartości grup karbonylowych występujących w układach sprzężonych. Węgiel B odbiega swoimi właściwościami od

pozostałych badanych węgli, ponieważ do temperatury 500 °C widoczny jest wzrost zawartości grup karbonylowych tego typu.

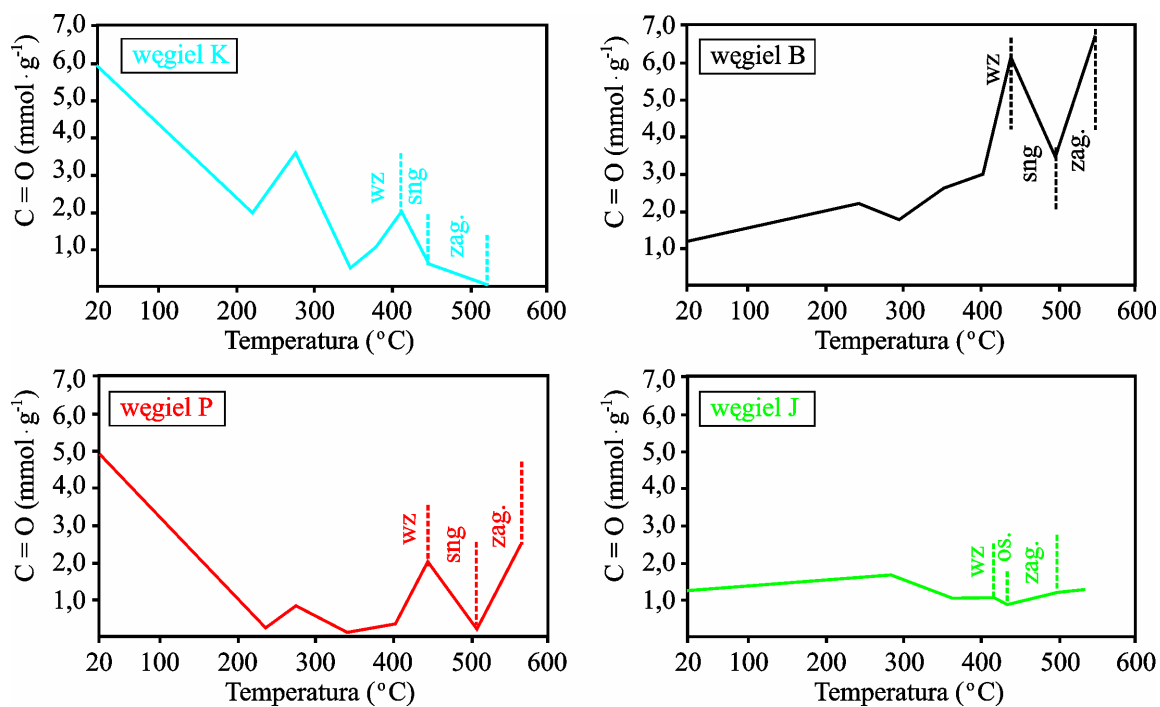
◆ wraz ze wzrostem stopnia uwęglenia ilość estrów nasyconych w organicznej masie badanych węgli wzrasta.

3.2. Wyniki oznaczeń grup funkcyjnych z użyciem metody Boehma

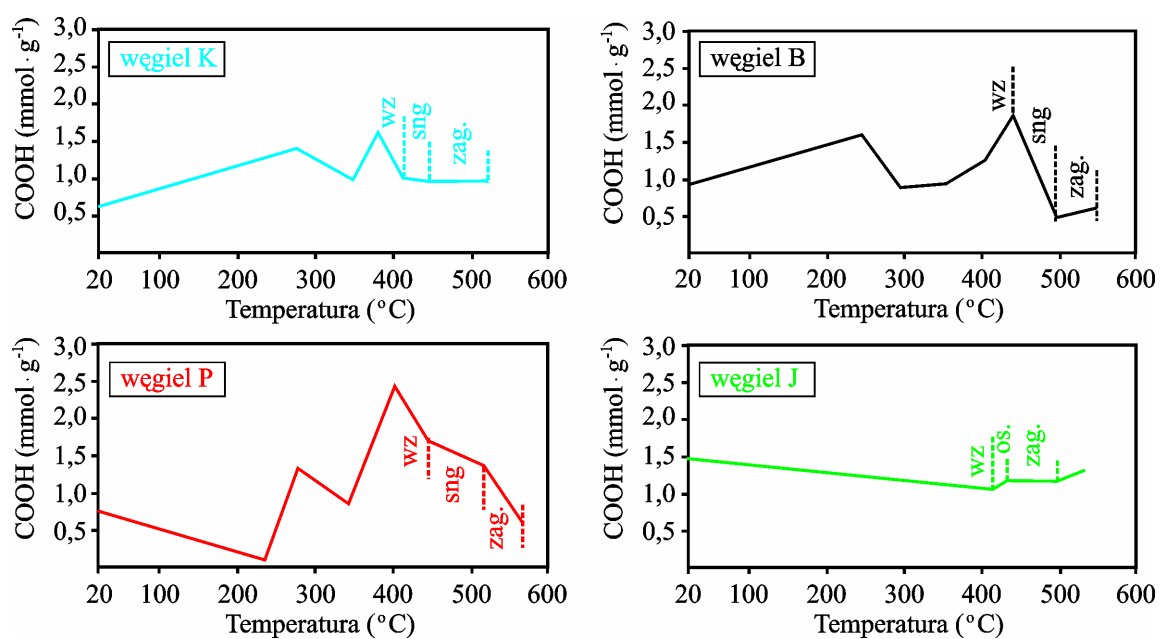
Na rysunkach 45 - 47 przedstawiłem wykresy zmiany stężenia tlenowych grup funkcyjnych uzyskane przy wykorzystaniu metody Boehma.



Rys. 45. Zmiany stężenia grup OH badanych węgli uzyskane przy zastosowaniu metody Boehma

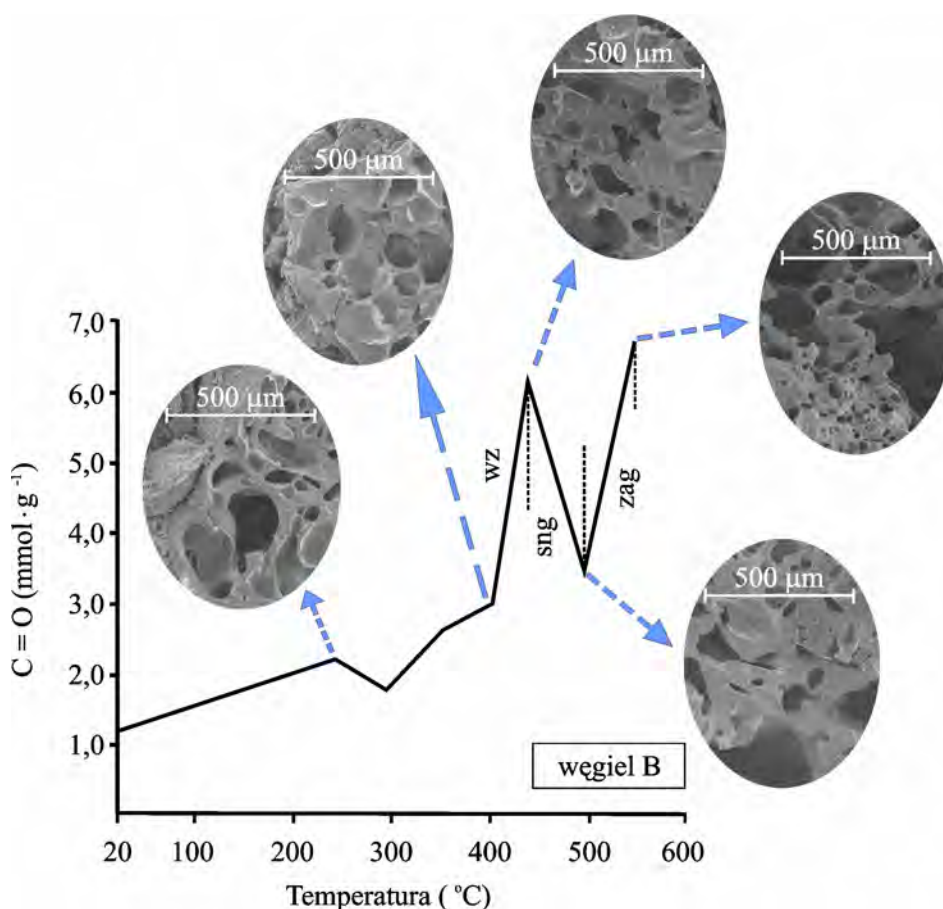


Rys. 46. Zmiany stężenia grup karbonylowych badanych węgli uzyskane przy zastosowaniu metody Boehma



Rys. 47. Zmiany stężenia grup karboksylowych badanych węgli uzyskane przy zastosowaniu metody Boehma

Dokonując porównania wyników otrzymanych metodą Boehma z wynikami uzyskanymi dzięki zastosowaniu spektroskopii FTIR stwierdziłem, że metoda Boehma nie jest metodą wiarygodną w przypadku badań pirolizatów węglowych. Wyniki uzyskane na podstawie miareczkowania Boehma nie do końca przedstawiają faktyczne zmiany zawartości grup funkcyjnych. Wyniki uzyskane dzięki zastosowaniu tej metody są silnie uzależnione od porowatości badanych obiektów. Badane próbki węgla charakteryzowały się różną porowatością, którą potwierdziły badania z zastosowaniem SEM. W związku z tym grupy funkcyjne były w różnym stopniu „dostępne” dla odczynników chemicznych stosowanych w metodzie Boehma, co skutkowało otrzymywaniem wyników, których nie można było ani porównywać, ani właściwie zinterpretować.



Rys. 48. Wpływ porowatości na zmiany stężenia grup karbonylowych węgla B

Rysunek 48, przedstawiający wykres zależności stężenia grup karbonylowych od temperatury dla węgla B, obrazuje wpływ porowatości na uzyskane wyniki.

Wzrost porowatości prowadzi do większej dostępności grup funkcyjnych dla reagentów chemicznych występujących w postaci roztworów, co skutkuje większymi wartościami uzyskanymi na podstawie obliczeń. Zmniejszenie liczby porów w strefie nasyconej gazami węgla B powoduje natychmiastowy spadek stężenia grup karbonylowych, natomiast zwiększenie porowatości w strefie zagęszczonej warstwy plastycznej skutkuje większymi zawartościami grup karbonylowych.

4. Wyniki wpływu dodatku uplastyczniającego na przebieg zmian strukturalnych

W tabeli 7 zamieściłem dane otrzymane na podstawie pomiarów odległości uzyskanych ze zdjęć rentgenowskich, wykonanych w trakcie pirolizy węgla oraz pomiarów grubości poszczególnych stref otrzymanych w trakcie preparowania schłodzonego wsadu.

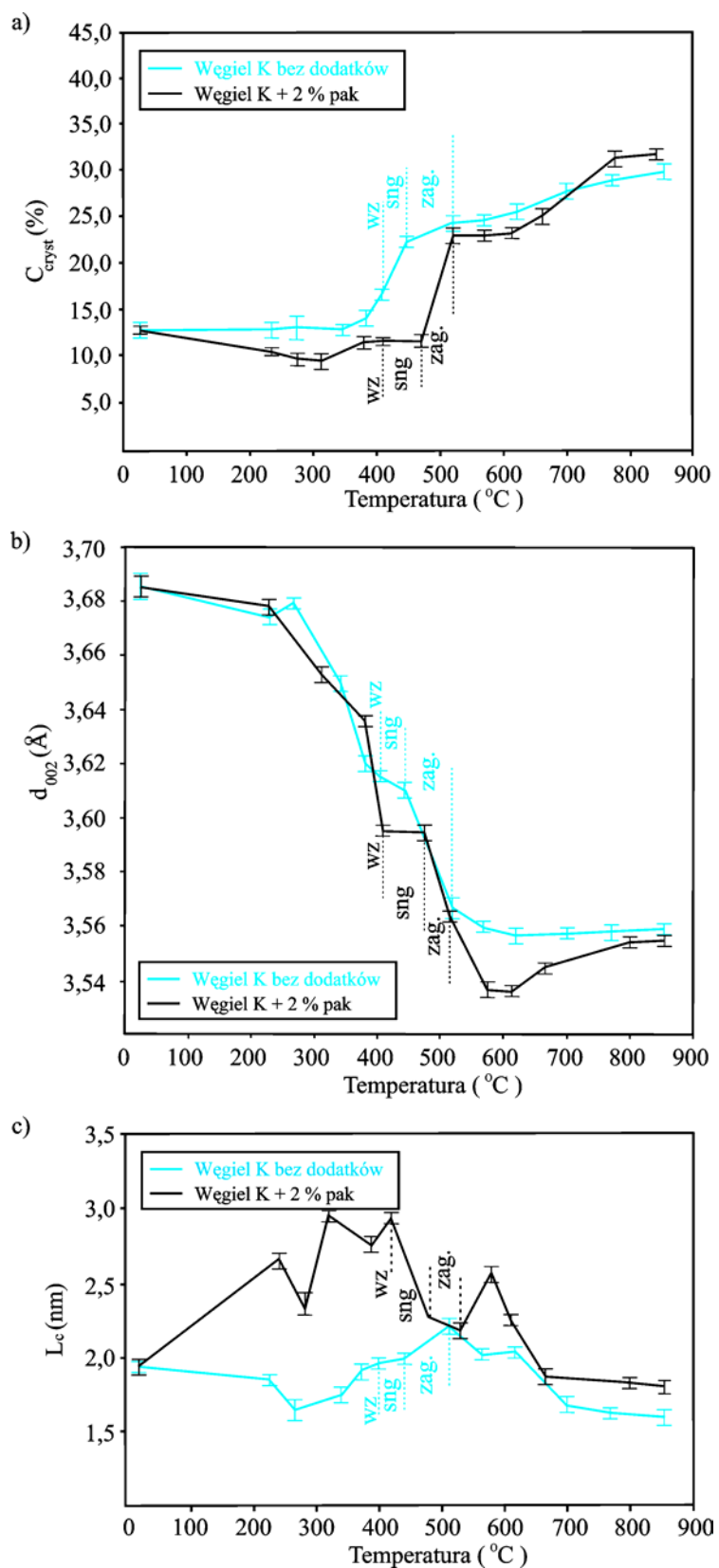
Tabela 7. Grubości i zakresy temperaturowe stref w warstwach plastycznych węgla poddanych pirolizie i ko-pirolizie z 2 % paku

Próbka	Strefa wydętych ziaren (wz)		Strefa nasycona gazami (sng)/strefa osłabiona (os)		Strefa zagęszczona (zag.)		Całkowita grubość warstwy plastycznej, mm
	Grubość, mm	Zakres temperatury, °C	Grubość, mm	Zakres temperatury, °C	Grubość, mm	Zakres temperatury, °C	
K	8,5	380-405	3,5	405-445	4,5	445-515	16,5
K+pak	8,5	385-405	4,0	405-470	3,5	470-510	16,0
P	9,0	340-445	5,0	445-515	3,0	515-570	17,0
P+pak	8,0	350-445	6,0	445-525	3,5	525-590	17,5
Z	5,0	380-445	4,0	445-510	3,0	510-555	12,0
Z+pak	8,0	370-450	3,0	450-480	1,5	480-510	12,5
BO	9,0	350-455	4,5	455-520	3,5	520-575	17,0
BO+pak	8,0	335-435	5,5	435-515	2,0	515-560	16,0
J	5,0	370-420	1,0	420-440	1,0	440-500	7,0
J+pak	6,0	465-500	-	-	1,5	500-520	7,5

Na podstawie analizy danych zestawionych w tabeli 7 dokonałem porównania grubości warstw plastycznych węgla i mieszanek z pakiem oraz stref, z których składały się te warstwy, i stwierdziłem, że dodatek paku zmieniał przebieg przemian strukturalno-chemicznych w organicznej substancji węgla. Pod wpływem paku zwiększała się grubość strefy nasyconej gazami oraz zakres temperatur tej strefy w mieszkankach węgla K, P i BO, a zmniejszała się w mieszance węgla Z z pakiem. Pak w różny sposób zmieniał temperaturę początku mięknięcia ziaren: w węglu K, P i J podwyższał, natomiast w węglach Z i BO obniżał.

Na rysunku 49 przedstawiłem wykresy zależności zmian zawartości fazy krystalitowej, odległości międzyplaszczynowych i wysokości krystalitów od temperatury ogrzewania dla węgla K bez dodatku i z dodatkiem 2 % paku. Jak widać na rysunku 49a pak znacząco wpływa na przebieg zmian ilości fazy krystalitowej podczas ko-pirolizy z węglem K. W odróżnieniu od przemian zachodzących w czystym węglu, w strefie wydętych ziaren, strefie nasyconej gazami jak również w strefie re-solidyfikowanej, parametr C_{cryst} w ko-pirolizacji wykazuje mniejsze wartości niż w pirolizacji. Daje to podstawę sądzić, że pak w stosunku do substancji węglowej zachowuje się jak plastyfikator zewnętrzny. Wnika on do ziaren węglowych i przenika w przestrzenie pomiędzy makrocząsteczkami, co sprawia, że oddziaływania pomiędzy łańcuchami makrocząsteczek ulegają osłabieniu. Prawdopodobnie w stadium maksymalnej plastyczności obecność paku w przestrzeniach pomiędzy cząsteczkami hamuje porządkowanie struktury w obszarach rozpraszania koherentnego, natomiast w strefie zagęszczonej wręcz uniemożliwia jej porządkowanie.

W temperaturach powyżej 650 °C rozpoczyna się proces dalszego uporządkowywania. Koks otrzymany z mieszanki węgla K z pakiem w temp. 850 °C charakteryzuje się większą wartością parametru C_{cryst} niż koks z czystego węgla. Oznaczenia parametrów d_{002} i L_c , które przedstawiłem na rysunku 49b i 49c wskazują, że pod wpływem paku pęcznienie ziaren węgla K przebiega w warunkach zmniejszenia odległości międzypłaszczyznowych i zwiększenia wysokości krystalitów. W strefie wydętych ziaren i nasyconej gazami pirolizowanego węgla K, wzrostowi ilości fazy uporządkowanej, czyli ogólnego uporządkowania, towarzyszy także wzrost uporządkowania wewnątrzkrystalitowego. Natomiast w przypadku kopyrolizatów, w tym zakresie temperatury procesy uporządkowania wewnątrzkrystalitowego przebiegały bez wzrostu ogólnego uporządkowania. W zakresie temperatury 570 - 610 °C dochodzi do zatrzymania wewnątrzkrystalitowego uporządkowania, które spowodowane jest przez stagnację parametru C_{cryst} . Powyżej temperatury 610 °C obserwujemy wzrost parametru d_{002} , który może być spowodowany ulatnianiem się resztek paku z przestrzeni pomiędzy makrocząsteczkami. W składzie paku stosowanego jako dodatek uplastyczniający występują wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne takie jak 1,2 benzoantracen, 3,4 benzoantracen, 1,12 benzoperylen, których temperatury wrzenia wynoszą około 500 °C. Do składników o jeszcze wyższych temperaturach wrzenia należą koronen ($t_w = 535$ °C), fluminen i 3,4,8,9 dwubenzotetracen ($t_w \sim 550$ °C) [160]. Dane przedstawione w monografii Magaryl [163] potwierdzają, że związki te w omawianej wyżej temperaturze nie ulegają kondensacji, a zostają odprowadzone razem z innymi



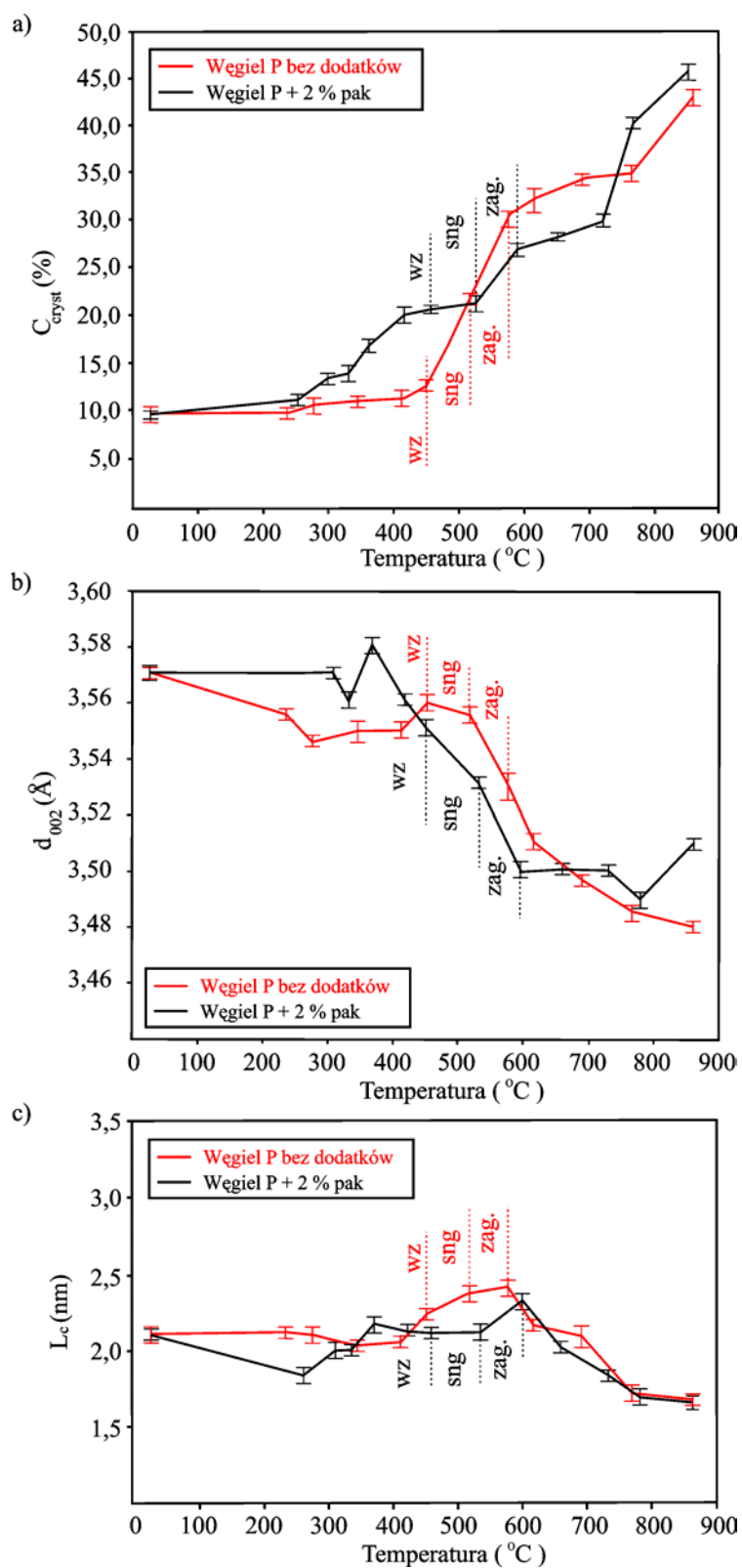
Rys. 49. Wpływ 2 % paku na zmiany parametrów C_{cryst} , d_{002} i L_c w zależności od temperatury ogrzewania węgla K

gazowymi produktami destrukcji przez pęknięcia w masie tworzącego się ko-pirolizatu. Jednocześnie przebiegają procesy nukleacji struktur krystalitopodobnych. Podstawą do ostatniego stwierdzenia jest wzrost parametru C_{cryst} oraz obniżenie parametru L_c w zakresie 610 – 850 °C.

W przypadku węgla P obserwujemy sytuację odwrotną. Jak wynika z analizy przebiegu zmian ilości fazy krystalitowej w pirolizatach i ko-pirolizatach węgla P (rys. 50a), w zakresie temperatur początku pęcznienia ziaren węglowych obserwuje się wzrost parametru C_{cryst} , sugerujący zwiększenie ilości fazy uporządkowanej w ko-pirolizatach węgla z pakiem. W strefie wydętych ziaren pirolizatów czystego węgla P nie następuje wzrost parametru C_{cryst} . W zakresie temperatur, odpowiadających strefie nasyconej gazami ko-pirolizatu wzrost parametru C_{cryst} zatrzymuje się i ponownie skokowo wzrasta w strefie zagęszczonej.

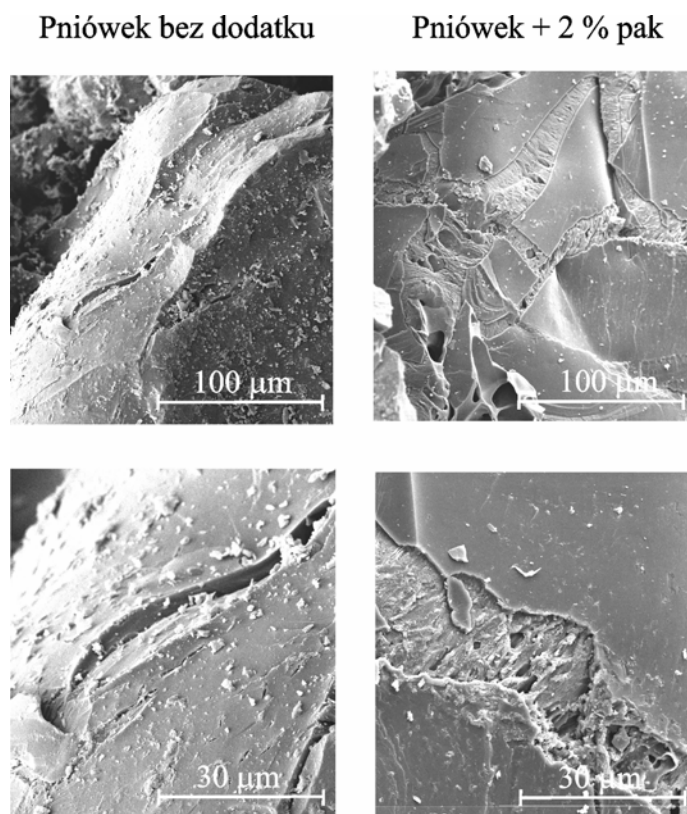
Oznaczenia parametrów d_{002} i L_c , przedstawione na rysunku 50b i 50c wskazują, że pod wpływem paku pęcznienie ziaren węgla P przebiega w warunkach zwiększenia odległości międzyplaszczynowych i zmniejszenia wysokości krystalitów. Prawdopodobnie dyfuzja cząsteczek paku do przestrzeni między makromolekułami węgla osłabiała oddziaływania międzycząsteczkowe i sprzyjała większej ruchliwości konformacyjnej fragmentów makromolekuł w temperaturach początku pęcznienia ziaren.

Można wnioskować, że pod wpływem paku węglowego następuje rozluźnienie materiału organicznego w powierzchniowej warstwie ziaren węgla P. W wyniku tego rozluźnienia produkty destrukcji węgla odprowadzane są z ziaren węglowych w większym stopniu niż w przypadku węgla bez dodatku paku.



Rys. 50. Wpływ 2 % paku na zmiany parametrów C_{cryst} , d_{002} i L_c w zależności od temperatury ogrzewania węgla P

W ten sposób zmniejsza się ich udział w procesach uplastycznienia, więc i wewnątrzkrystalitowego uporządkowania. Potwierdzają to również zdjęcia wykonane za pomocą mikroskopu skaningowego.



Rys. 51 Zmiany w powierzchniowej warstwie ziaren węgla P pod wpływem paku węglowego

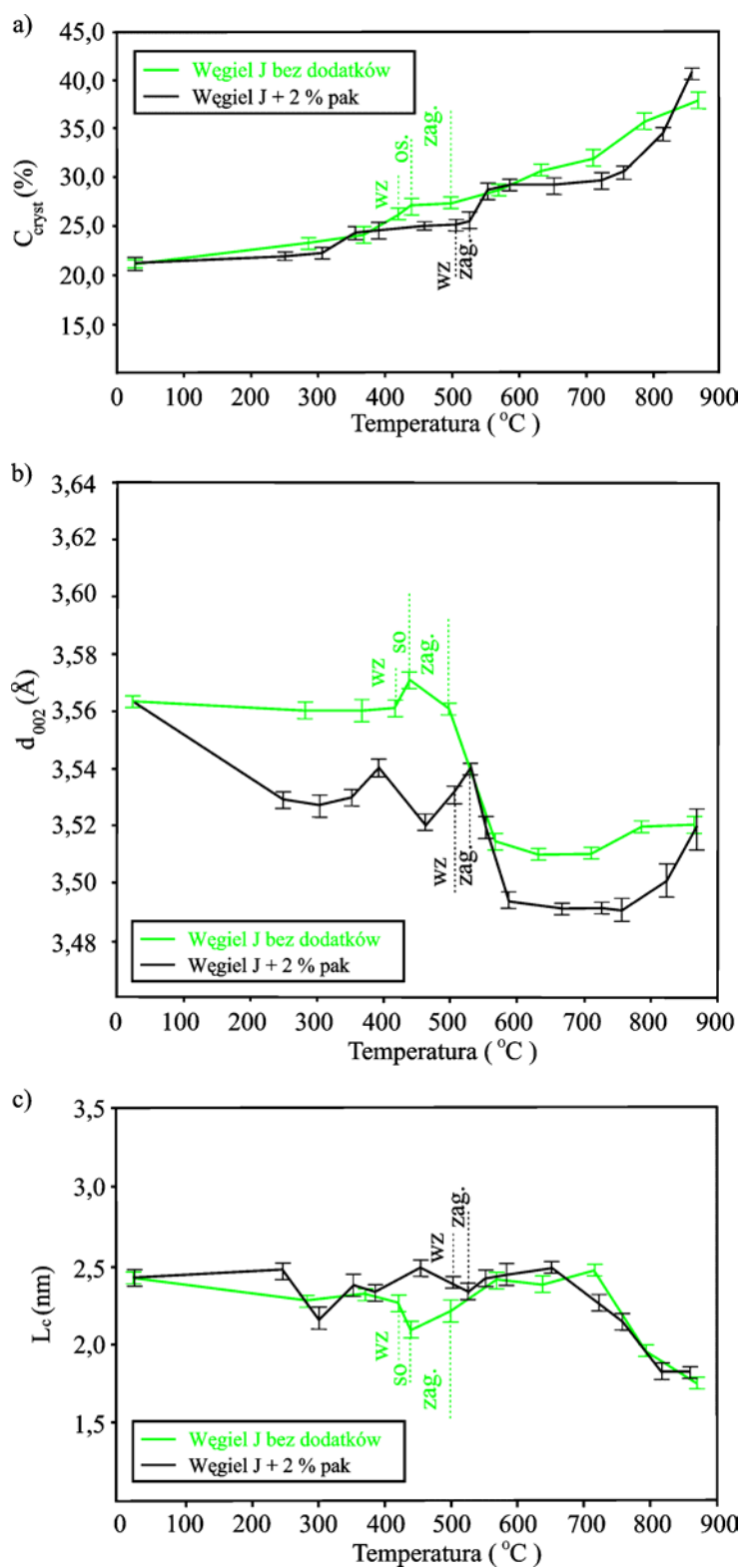
Dlatego też przebiegające pod wpływem paku pęcznienie ziaren węgla P sprzyjało powstawaniu większej ilości fazy krystalitowej o gorszym uporządkowaniu wewnątrzkrystalitowym (parametr d_{002} ko-pirolizatu w temperaturze 350 °C wynosi 3,58, a pirolizatu 3,55 Å.). W strefie nasyconej gazami pirolizowanego węgla P zaobserwowałem wzrost ilości fazy uporządkowanej – czyli ogólne uporządkowanie zwiększało się, natomiast w strefie nasyconej gazami ko-pirolizatu przebiegało jedynie uporządkowanie wewnątrzkrystalitowe. W krystalitach ko-pirolizatu w strefie

zagęszczonej parametr d_{002} zmniejszał się do wartości 3,50 Å. W tym czasie w strefie zagęszczonej pirolizatu parametr d_{002} wynosił 3,53 Å (rys. 50b). Utworzone w stadium pęcznienia ziaren krystality prawdopodobnie blokowały ruchliwość segmentów makromolekuł, dlatego na początku re-solidyfikacji stopień uporządkowania pirolizatów odpowiadających strefie zagęszczonej węgla P ($C_{\text{cryst}} = 31,5 \%$) jest wyższy w porównaniu z ko-pirolizatami ze strefy zagęzczoney węgla z pakiem ($C_{\text{cryst}} = 27 \%$) (rys. 50a).

Dodatek 2 % paku węglowego do węgla J powoduje nieznaczne obniżenie ogólnego uporządkowania (wartości C_{cryst}) w stadium pęcznienia ziaren węglowych oraz w zakresie 600 - 800 °C (rys. 52a). Po przekroczeniu tej temperatury następuje wzrost zawartości fazy krystalitowej. W temperaturach 250 - 550 °C obniżeniu ogólnego uporządkowania towarzyszy znaczący wzrost uporządkowania wewnątrz krystalitów (w strefie zagęzczoney pirolizatu $d_{002} = 3,56$ a ko-pirolizatu $d_{002} = 3,52$) (rys. 52b). Ta tendencja utrzymuje się do temperatury około 750 °C. Powyżej tej temperatury następuje wzrost zawartości fazy krystalitowej z jednoczesnym wzrostem parametru d_{002} i spadkiem parametru L_c , który wskazuje na tworzenie się w organicznej substancji węglowej ko-pirolizatów większej ilości zarodków struktur krystalitopodobnych.

Wyżej wymienione wskazuje, że pak węglowy w różny sposób oddziałuje z organiczną substancją węgla o różnym stopniu uwęglenia.

W celu dokładniejszego zbadania oddziaływania paku węglowego na zmiany struktury dobrze spiekających się węgla średnio-uwęglonych oprócz węgla P przeprowadziłem badania jeszcze dwóch węgla średnio-uwęglonych – Z i BO [164].



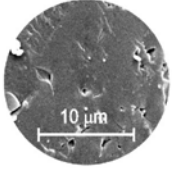
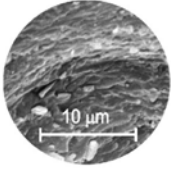
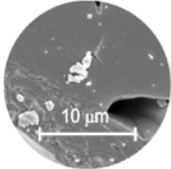
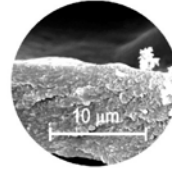
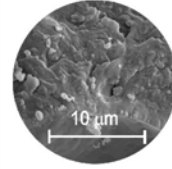
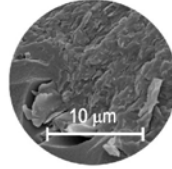
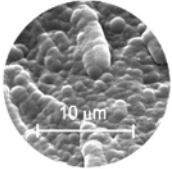
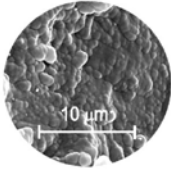
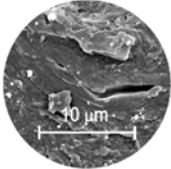
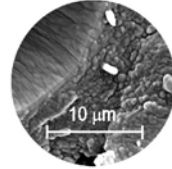
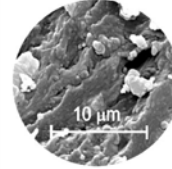
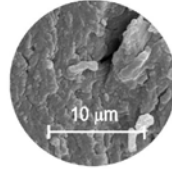
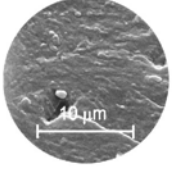
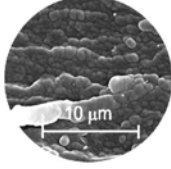
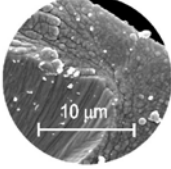
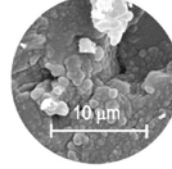
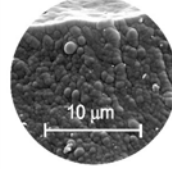
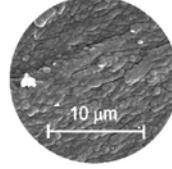
Rys. 52. Wpływ 2 % paku na zmiany parametrów C_{cryst} , d_{002} i L_c w zależności od temperatury ogrzewania węgla J

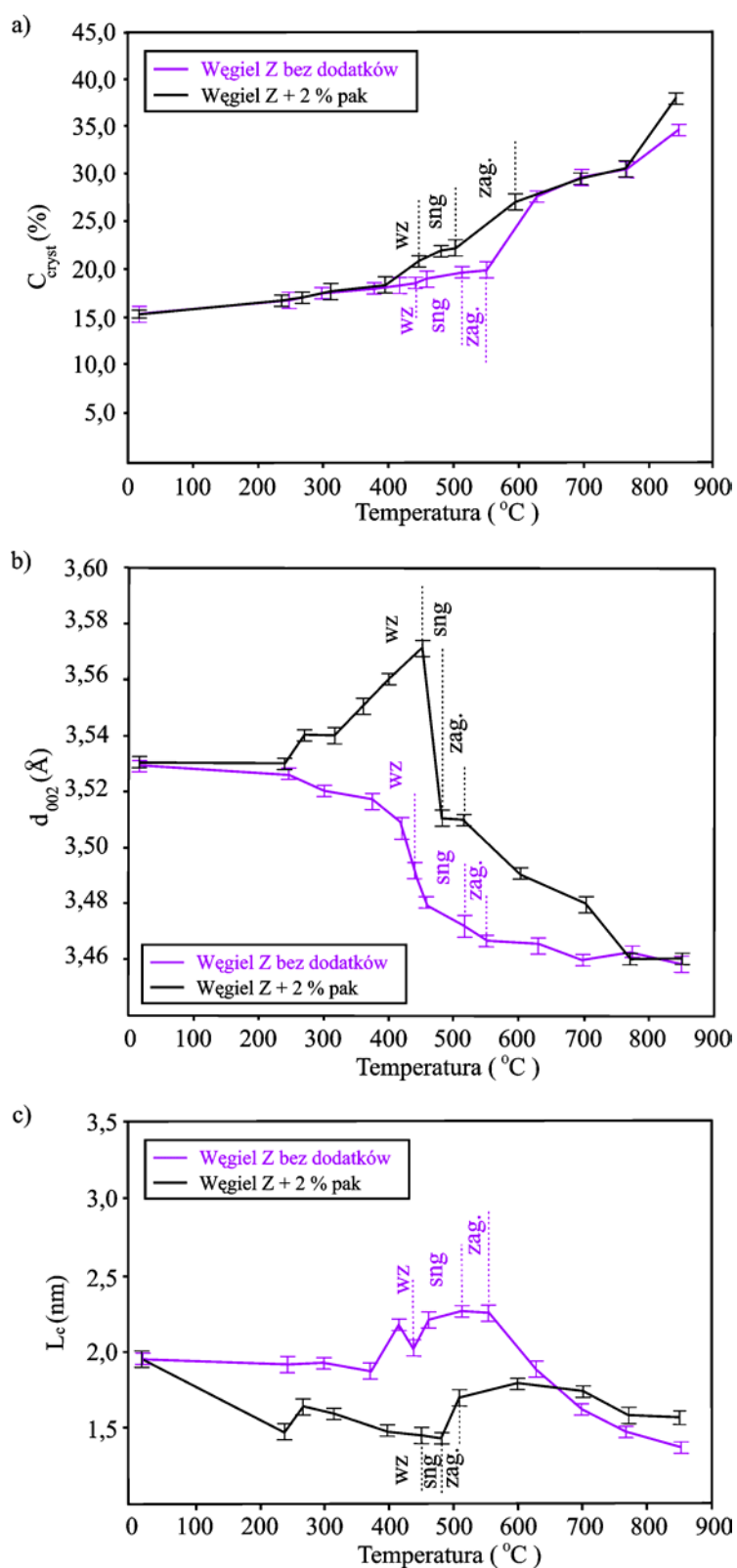
Jak pisałem wyżej, w przypadku węgla P poddanego ko-pirolizie z pakiem utworzone w stadium pęcznienia krystality prawdopodobnie blokowały ruchliwość segmentów makromolekuł, co powodowało, że stopień ogólnego uporządkowania pirolizatów w strefie zagęszczonej czystego węgla był wyższy niż obserwowany w analogicznej strefie ko-pirolizatów. Potwierdzeniem tej sugestii są mikrografie SEM, umieszczone w tabeli 8. Pirolizaty ze strefy zagęszczonej warstwy plastycznej czystego węgla nie posiadają tekstury ścianek porów. Ścianki porów ko-pirolizatów z mieszanki węgla z pakiem w strefie zagęszczonej wykazują wyraźną teksturę podobną do miki. Mikopodobna tekstura powstała podczas sprasowania masy plastycznej zawierającej krystality w strefie zagęszczonej, pod wpływem różnicy ciśnień pomiędzy strefą nasyconą gazami i strefą zagęszczoną [138].

Porównanie przebiegu krzywych (rys.50a) z mikrografiami SEM umieszczonymi w tabeli 8 wskazuje na różnice tekstury materiału ścianek porów pirolizatów i ko-pirolizatów w stadium półkoku i koku. Zwiększenie temperatury pirolizy do 850 °C powoduje zanik anizotropii teksturalnej w pirolizatach z czystego węgla i powstanie mniej wyrazistej tekstury ko-pirolizatów. Może to być spowodowane kolejnymi procesami porządkowania struktury, przebiegającego podczas skurczu masy resolidyfikowanej pirolizatu. Dane wskazują, że w temperaturze 850 °C ko-pirolizaty z mieszanki charakteryzują się większym parametrem uporządkowania ($C_{\text{cryst}} = 46 \%$) w porównaniu z pirolizatem z czystego węgla P ($C_{\text{cryst}} = 42,5 \%$).

Na rysunku 53a przedstawiłem przebieg zmian parametru C_{cryst} dla pirolizatów otrzymanych z czystego węgla Z oraz ko-pirolizatów tego węgla z pakiem.

Tabela 8. Mikrografie SEM wybranych pirolizatów i ko-pirolizatów węgla typu 35.1

Strefa	Węgiel					
	P		Z		BO	
	Bez dodatku	2 % Pak	Bez dodatku	2 % Pak	Bez dodatku	2 % Pak
Zagęszczona						
Półkoks						
Koks						



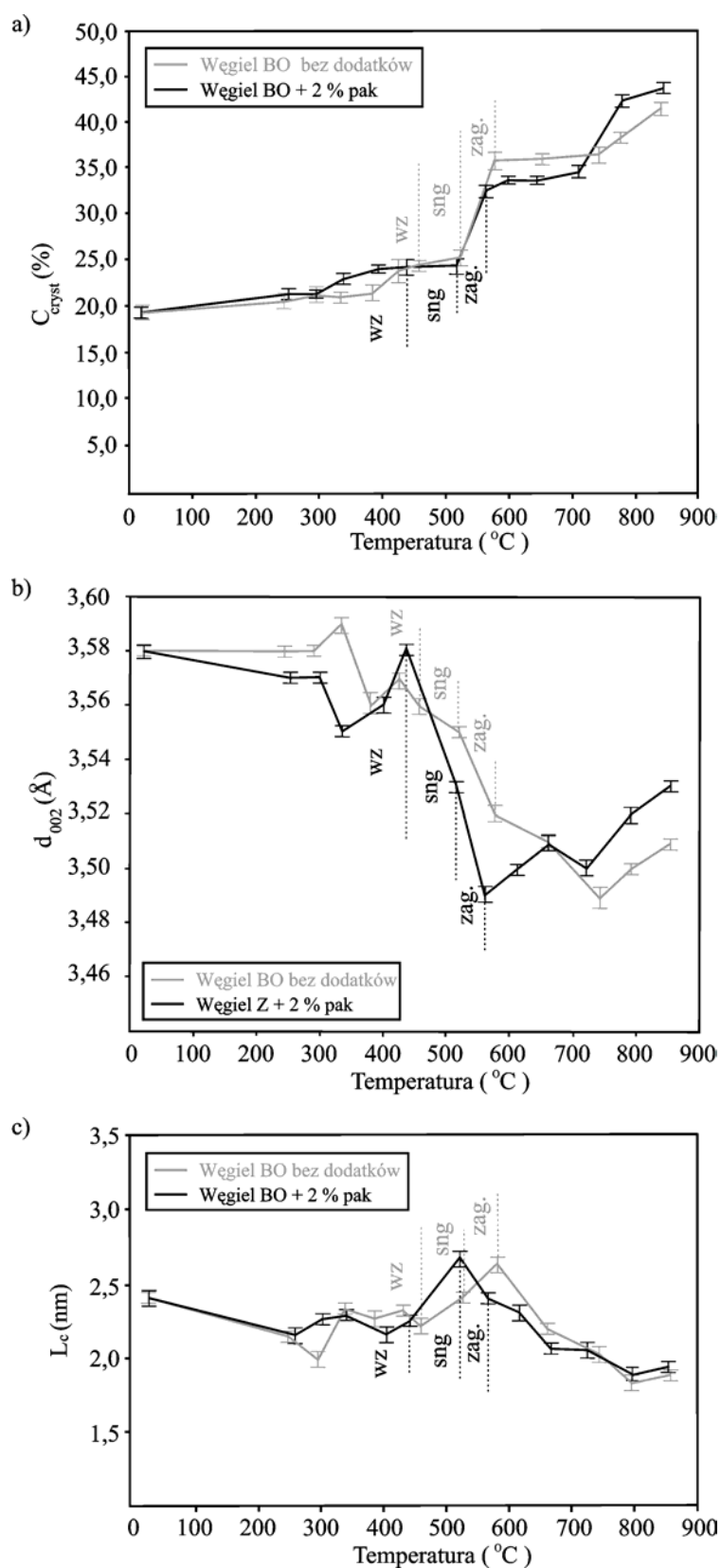
Rys. 53. Wpływ 2 % paku na zmiany parametrów C_{cryst} , d_{002} i L_c w zależności od temperatury ogrzewania węgla Z

W przypadku węgla Z przebieg zmian parametrów C_{cryst} sugeruje, że w strefie wydętych ziaren węglowych w ko-pirolizatach pod wpływem paku zaczynają przebiegać procesy nukleacji obszarów krystalitowych. Przejście w stan lepko-płynny w strefie nasyconej gazami czystego węgla Z nastąpiło przy 18 % zawartości fazy krystalitowej, a dla mieszanki z pakiem podczas tworzenia się stanu lepko-płynnego parametr C_{cryst} wynosił 22 %. Wzrost ilości fazy krystalitowej w stadium wydętych ziaren skutkuje powstawaniem anizotropii teksturalnej w strefie zagęszczonej ko-pirolizatu węgla Z z pakiem (tabela 8). Oznaczenie parametrów d_{002} i L_c (rys. 53b i 53c) wskazuje, że podobnie jak w węglu P podczas pęcznienia następuje osłabienie oddziaływań między makromolekułami. Skutkuje to zwiększeniem ruchliwości konformacyjnej fragmentów łańcuchów makromolekuł w organicznej masie ko-pirolizatów, które może prowadzić do intensywnej reorganizacji obszarów rozpraszania koherentnego oraz zwiększenia parametru d_{002} do wartości 3,57 Å (rys. 53b) i zmniejszenia parametru L_c (rys. 53c). Porównanie mikrografii z tabeli 8 wskazuje, że pod wpływem paku dojrzewanie tekstury i struktury ko-pirolizatów węgla Z jest realizowane w niższych temperaturach: teksturę nitkową w ko-pirolizatach obserwowałem w temperaturze ok. 750 °C, a w pirolizatach w temperaturze ok. 850 °C. Ponadto ko-pirolizaty wykazują wyższe uporządkowanie ogólne, charakteryzując się większym parametrem C_{cryst} (38 %) w porównaniu z pirolizatami czystego węgla Z (35 %), a uporządkowanie wewnątrzkrystalitowe (parametr d_{002}) pirolizatów i ko-pirolizatów przybiera tę samą wartość. Można przypuszczać, że w pęczniących ziarnach węgla P i Z ko-pirolizowanych z pakiem zostało zniesione działanie naturalnych plastyfikatorów, które przeszkadzały procesom

rozrastania fazy krystalitowej. W przypadku pirolizy węgla P i Z, charakteryzujących się dobrą spiekalnością obecność plastyfikatorów hamowała rozrastanie fazy krystalitowej aż do przejścia węgla w stan lepko-płynny w strefie nasyconej gazami. Potwierdzają to również mikrografie SEM z tabeli 8, z których wynika, że w strefie zagęszczonej pod wpływem paku zaczynają powstawać obszary z teksturą anizotropową, spowodowaną zarówno ścisaniem komórek piany jak i obecnością zarodków krystalitowych. W strefie re-solidyfikowanej, w temperaturze ok. 600 °C, materiał ścianek porów ma wyraźną teksturę, która podczas ogrzewania do temperatury poniżej 800 °C staje się bardziej włóknista. W pirolizatach o temperaturze 850 °C i parametrze $C_{\text{cryst}} = 38 \%$ następuje dalsze rozrastanie obszarów krystalitowych.

W pirolizatach z czystego węgla Z tworzenie się tekstury włóknistej następuje w znacznie wyższej temperaturze $T = 850 \text{ °C}$. Wynika z tego, że dodatek paku do węgla Z przyspiesza procesy tworzenia się tekstury włóknistej, którą obserwuje się w ko-pirolizatach z mieszanki w niższych temperaturach pirolizy i przy niższej wartości parametru C_{cryst} . Ko-pirolizaty w temperaturze 850 °C charakteryzują się wyższą wartością parametru C_{cryst} (38 %), w porównaniu do pirolizatów czystego węgla Z ($C_{\text{cryst}} = 35 \%$).

Na rysunku 54 przedstawiłem wykresy zależności zmian zawartości fazy krystalitowej, odległości międzypłaszczyznowych i wysokości krystalitów od temperatury ogrzewania dla węgla BO bez dodatku i z dodatkiem 2 % paku. Mimo zwiększenia grubości strefy nasyconej gazami podczas pirolizy węgla BO z pakiem, pirolizaty z czystego węgla i z mieszanki z pakiem, odpowiadające strefie nasyconej



Rys. 54. Wpływ 2 % paku na zmiany parametrów C_{cryst} , d_{002} i L_c w zależności od temperatury ogrzewania węgla BO

gazami, wykazują taką samą ilość fazy krystalitowej (rys. 54a). W strefie zagęszczonej czystego węgla i mieszanki następuje skokowy wzrost parametru C_{cryst} , któremu odpowiada w pirolizatach i ko-pirolizatach tworzenie podobnej tekstury ścianek porów (tabela 8). Pirolizaty z tej strefy różnią się natomiast wartościami parametru ogólnego uporządkowania: dla pirolizatu czystego węgla $C_{\text{cryst}} = 36,5 \%$, dla ko-pirolizatu $C_{\text{cryst}} = 33 \%$. Może to być skutkiem obniżonej ruchliwości fragmentów supramolekularnej struktury węgla, pirolizowanego w mieszaneczce z pakiem.

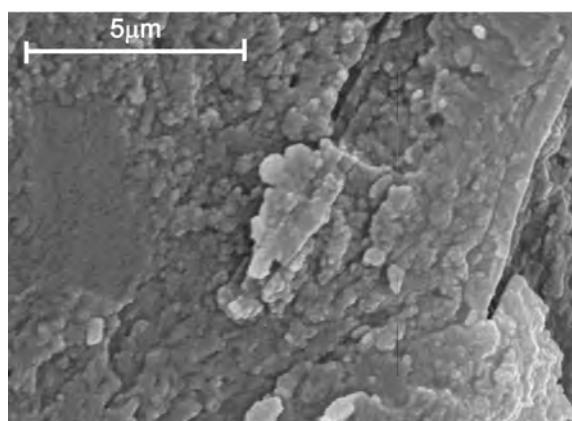
Tekstura ścianek porów węgla pirolizowanych do $T = 850 \text{ }^\circ\text{C}$ bez dodatku paku oraz z dodatkiem 2% paku wygląda podobnie (tabela 8), jednak ilość fazy krystalitowej w ko-pirolizatach wynosi $43,5 \%$, a w pirolizatach $41,2 \%$ (rys. 54a).

Podczas ko-pirolizy węgla BO z pakiem obserwuje się podobną tendencję, jak podczas ko-pirolizy węgla P: stopień wewnątrzkrystalitowego uporządkowania ko-pirolizatu, charakteryzowany przez parametr d_{002} , zwiększa się. Na rysunku 54b parametr d_{002} w warstwie plastycznej zmniejsza się od $3,58 \text{ \AA}$ do $3,47 \text{ \AA}$. Dodatek paku nie wpływa wyraźnie na zmiany parametru L_c , zauważalna jest tendencja przesunięcia maksimum pików na wykresie $L_c=f(T)$ w kierunku niższych temperatur (rys. 54c).

Prawdopodobnie pak w stosunku do organicznej substancji węgla BO występował jako plastyfikator zewnętrzny, który w początkowym stadium pęcznienia ziaren dyfundował do ich wnętrza i wywoływał zwiększenie ruchliwości segmentalnej makromolekuł oraz lepsze uporządkowanie wewnątrzkrystalitowe. Ponadto pak oddziaływał z powierzchnią ziaren węglowych wywołując jej degradację (rys. 55). Przez zdegradowaną warstwę powierzchniową ziaren, razem z produktami lotnymi,

bez trudu mogły być odprowadzone związki biorące udział w powstawaniu substancji uczestniczących w procesach autoplastyfikowania wewnątrzstrukturalnego.

W węglach P i BO wzrost ogólnej zawartości fazy krystalitowej przyczyniał się do zwiększenia parametru d_{002} w stadium koksu. Podobne zwiększenie ogólnego stopnia uporządkowania ko-pirolizatów (wzrost parametru C_{cryst}) w fazie stałej mogło skutkować powstawaniem struktury naprężonej, mniej stabilnej w stosunku do czynników zgazowujących.



Rys. 55. Degradacja powierzchni ziarna węgla BO pod wpływem dodatku 2% paku węglowego

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdziłem, że dodatek „uplastyczniający” za jaki uważano pak węglowy w różny sposób wpływa na zmiany struktury uporządkowanej węgla różniących się spiekalnością. W przypadku węgla o różnym stopniu uwęglenia jak i węgla o dobrej spiekalności ko-piroliza z pakiem nie prowadzi do lepszej reorganizacji struktury węgla w stadium plastyczności (stadium pęcznienia ziaren węglowych, strefie nasyconej gazami i strefie zagęszczonej).

Moim zdaniem pak w stosunku do organicznej substancji wszystkich węgla występuje jako plastyfikator zewnętrzny. Dyfunduje on w przestrzenie między makromolekułami węgla i osłabia oddziaływanie między nimi. Prowadzi to do rozluźnienia warstwy powierzchniowej ziaren węglowych i jej degradację. Przez zdegradowaną warstwę produkty destrukcji mają możliwość ujścia na zewnątrz wydętych ziaren. Produkty te w stosunku do organicznej substancji węglowej występują jako autoplastyfikatory. Zatem ujście produktów destrukcji z wydętych ziaren jest powodem zmniejszenia naturalnego (własnego) potencjału uplastyczniającego węgla.

Zastosowanie dodatku uplastyczniającego, mimo zwiększania parametru F_{\max} , nie sprzyja wzrostowi „ruchliwości molekularnej” [165] w stadium plastyczności i nie powoduje znaczącego wzrostu ogólnego stopnia uporządkowania koksów.

V. Podsumowanie

W trakcie realizacji niniejszej pracy zbadałem węgle kamienne z KWK „Krupiński”, „Pniówek”, „Zofiówka”, „Borynia”, oraz „Jas-Mos” (K, P, Z, BO, J), które od wielu lat wykorzystywane są w polskim koksownictwie, jak również węgiel z KWK „Budryk” (B), który w ostatnim czasie znalazł zastosowanie jako składnik mieszanek wsadowych do produkcji koksu. Badane węgle charakteryzują się różnym stopniem uwęglenia i wykazują różną spiekalność. Dla węgli wyjściowych i karbonizatów oznaczyłem podstawowe parametry strukturalne wykorzystując metodę rentgenowskiej ilościowej analizy fazowej. Za pomocą spektroskopii FTIR oznaczyłem grupy funkcyjne oraz ugrupowania atomów obecne w organicznej masie węgla. Stosując metodę półilościową, dokonując korekcji linii bazowej i dekonwolucji pików na składowe obliczyłem ich udział procentowy w tworzeniu pasm widma ATR. Przeanalizowałem również zmiany struktury porowatej i tekstury materiału ścianek porów wykorzystując skaningową mikroskopię elektronową. Stosując analizę termogravimetryczną oznaczyłem przebieg zmian ubytku masy węgli wyjściowych stanowiących przedmiot badań.

Na podstawie zmian parametrów C_{cryst} , d_{002} oraz L_c i L_a podczas pirolizy węgli stwierdziłem, że procesy uporządkowania struktury zachodzące w węglach o różnej spiekalności wykazują zarówno podobieństwa jak i różnice. W próbkach węgli wyjściowych zaobserwowałem różną zawartość fazy krystalitowej, którą warunkuje stopień uwęglenia jak i zdolność do przechodzenia w stan plastyczny.

W tradycyjnie stosowanych w koksownictwie węglach K, P i BO zdolnych do przechodzenia w stan lepko-płynny w stadium plastyczności zaobserwowałem

skokowy wzrost ilości fazy uporządkowanej, natomiast w przypadku węgla słabospiekającego J o wyższym stopniu uwęglenia wzrost ciągły ilości fazy uporządkowanej. Biorąc pod uwagę zmiany parametru C_{crist} , stwierdziłem, że węgiel B mimo tworzenia w warstwie plastycznej strefy nasyconej gazami (tak jak w przypadku tradycyjnie stosowanych węgli K, P i BO) wykazuje największe podobieństwo do węgla J.

Ustaliłem, że zmniejszenie wysokości krystalitów w temperaturach odpowiadających stadium pęcznienia ziaren węglowych może być wynikiem „rozchodzenia się” lameli spowodowanym zwiększaniem ruchliwości konformacyjnej łańcuchów makromolekularnych.

Ponadto zmniejszanie wysokości krystalitów może być skutkiem nukleacji krystalitów. Degradacja krystalitów może następować jedynie podczas pęcznienia węgla, który ma ograniczoną ruchliwość segmentarną makrocząsteczek. W tym przypadku może dochodzić do pęknięcia i rozkruszenia ziaren węglowych. Wzrost parametru L_c w stadium plastyczności jest związany zarówno z łączeniem krystalitów jak i ich rozrastaniem w kierunku prostopadłym do płaszczyzn węglowych (lameli).

Uważam, że zmiany wartości parametru L_a w stadium plastycznym są związane z ruchliwością konformacyjną łańcuchów makromolekularnych i procesami powstawania nowych obszarów krystalitopodobnych.

Wykazałem, że w węglach o dobrej spiekalności, zdolnych do tworzenia w warstwie plastycznej strefy nasyconej gazami, występuje lepsze wewnątrzkrystalitowe uporządkowanie.

Stwierdziłem, że w szeregu węgli K, P, J największe stężenie grup wodorotlenowych w zakresie $3680 - 2400 \text{ cm}^{-1}$ wykazuje niżej uwęglony węgiel K, natomiast największym polem powierzchni drgań zginających poza płaszczyznę w zakresie $900 - 700 \text{ cm}^{-1}$ charakteryzuje się wyżej uwęglony węgiel J. Węgiel B, mimo zajmowania miejsca w szeregu uwęglania między węglami K i P, wykazuje większą od węgla K zawartość grup OH, natomiast mniejsze pole powierzchni pasma drgań zginających poza płaszczyznę. Ponadto w zakresie liczb falowych $1300 - 1100 \text{ cm}^{-1}$ wykazuje również największy udział drgań rozciągających wiązanie C-O w fenolach.

Tak więc analizując zmiany udziału wybranych ugrupowań w kształtowaniu pasma w zakresie $3680 - 2400 \text{ cm}^{-1}$ oraz w zakresie $1820 - 1520 \text{ cm}^{-1}$, dowiodłem występowania zarówno podobieństw jak i różnic w parametrach strukturalno-chemicznych węgli stosowanych tradycyjnie w polskim koksownictwie oraz wprowadzanych w ostatnim czasie (węgiel z KWK „Budryk”) w wyniku zubożenia bazy surowcowej.

W oparciu o otrzymane wyniki badań stwierdziłem, że metoda Boehma nie jest metodą przydatną w przypadku badań pirolizatów węglowych. Wyniki uzyskane na podstawie miareczkowania Boehma są silnie uzależnione od porowatości badanych obiektów, dlatego nie do końca przedstawiają faktyczne zmiany stężenia grup funkcyjnych.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdziłem, że dodatek paku węglowego w różny sposób wpływa na zmiany struktury uporządkowanej badanych

węgli. Ustaliłem także, że pak w stosunku do organicznej substancji wszystkich węgli występuje jako plastyfikator zewnętrzny.

W ko-pirolizatach węgla K z pakiem w stadium plastyczności zaobserwowałem niższy stopień ogólnego uporządkowania oraz wyższe wewnątrzkrystalitowe uporządkowanie w porównaniu z pirolizatami z czystego węgla. Taka sytuacja może być skutkiem wysokiej ruchliwości konfirmacyjnej łańcuchów makromolekularnych powodującej zwiększenie średniego parametru L_c na skutek łączenia się sąsiednich krystalitów.

W przypadku dobrze spiekających się węgli P i Z dodatek paku węglowego nie przeszkadza procesom sieciowania struktury w stadium pęcznienia ziaren węglowych, co skutkuje wzrostem parametru $C_{\text{cryst.}}$, a więc obniżeniem ruchliwości konfirmacyjnej łańcuchów makromolekuł i wzrostem odległości międzypłaszczyznowych. Podczas ko-pirolizy węgla BO z pakiem nie dochodziło do nukleacji struktur krystalitowych w stadium pęcznienia ziaren węglowych, jednak w stadium maksymalnej plastyczności dodatek paku nie sprzyjał zwiększaniu ruchliwości molekularnej czego dowodem są niższe wartości parametru $C_{\text{cryst.}}$ ko-pirolizatu w porównaniu z pirolizatem z czystego węgla.

Podczas ko-pirolizy węgla J z pakiem zaobserwowałem tendencję do zwiększania wewnątrzkrystalitowego uporządkowania. Istotne zwiększenie stopnia ogólnego uporządkowania można zaobserwować jedynie powyżej temperatury 850 °C.

Na podstawie otrzymanych wyników badań możliwe wydaje się opracowanie technologii, w których węgle wyżej uwęglone będą przetwarzane z dodatkami

uplastyczniającymi, wykazującymi korzystny wpływ na jakość otrzymywanego pirilozatu.

Badania przedstawione w mojej pracy wykazują, że przemiany strukturalno-chemiczne w organicznej substancji węglowej przebiegają w sposób charakterystyczny, właściwy dla danego węgla. Nawet węgle zaliczane do jednego typu wykazują różnice w zachowaniu się wobec temperatury.

Wprowadzenie nowej lub modyfikacja istniejącej już technologii przetwórstwa paliw stałych powinna być oparta na przeprowadzonych uprzednio zaawansowanych badaniach strukturalno-chemicznych, mających na celu potwierdzenie wyników prac technologicznych otrzymanych za pomocą tradycyjnych metod stosowanych w polskim koksownictwie.

Bibliografia:

- [1] W. Blaschke, U. Lorens, U. Ozga-Blaschke, Karbo, 4, 2009, 190-196
- [2] A. Karcz, M. Ściążko, Wiadomości Górnicze, 2, 2007, 69-77
- [3] T. Chmielniak, K. Dreszer, Chemik, 64, 2010, 759-772
- [4] J. Zagórowski, G. Wzornik, Karbo, 1, 2011, 23-29
- [5] D. W. van Krevelen, Coal: typology, physics, chemistry, constitution. 3rd edition, Elsevier, Amsterdam 1993
- [6] A. Jarzyński, Węgiel – Chemia, PWN, Warszawa 1957
- [7] A. I. Kamniewa, W.W. Platonow, Teoreticzeskije osnovy chemiczeskoj technologii gorjuczich iskopajemych, Chimija, Moskwa 1990
- [8] F. Fischer, H. Broche, J. Strauch, Brennstoff-Chem., 5, 1924, 299-301
- [9] F. Fischer, H. Broche, J. Strauch, Brennstoff-Chem., 6, 1925, 33-48
- [10] G. I. Stadnikow, Chimija uгля, Miedałurgizdat, Moskwa 1930
- [11] L. M. Saprożnikow, Kamiennyje ugli i miedałurgiczeskij koks, AN SSSR, Moskwa 1941
- [12] W. Hirst, The colloidal structure of coals, Proceeding of Conference on the Ultra-Fine Structure of Coals and Cokes, BCURA, London 1944
- [13] W. Świętosławski, Fizykochemia węgla kamiennych i procesu koksowania, PWT, Warszawa 1953
- [14] D. W. van Krevelen, H. A. G. Chermin, Fuel, 36, 1957, 85-104
- [15] W. G. Zaszkwara, E. S. Seniczenko, E. I. Czerkasa, Koks i chim., 4, 1961, 8-12
- [16] N. S. Griaznow, Piroliz uglej w procesie koksowania, Miedałurgija, Moskwa 1983

- [17] C. L. Spiro, *Fuel*, 60, 1981, 1121-1126
- [18] K. H. van Heek, W. Hodek, *Fuel*, 73, 1994, 886-896
- [19] P. Debye, S. Scherrer, *Physikal. Zeitschrift*, 18, 1917, 291
- [20] B. E. Warren, *Phys. Rev.*, 59, 1941, 693-698
- [21] J. Biscope, B. E. Warren, *J. Appl. Phys.*, 13, 1942, 364-371
- [22] C. R. Houska, B. E. Warren, *J. Appl. Phys.*, 25, 1954, 1503-1509
- [23] P. B. Hirsch, *Proc. Roy. Soc., ser. A* 226, 1954, 143-169
- [24] R. Diamond, *Acta Cryst.*, 10, 1957, 359-364
- [25] L. Cartz, P.B. Hirsch, *Phil. Trans. A*, 252, 1960, 557-602
- [26] L. Cartz, R. Diamond, P. B. Hirsch, *Nature*, 177, 1956, 500-502
- [27] R. Westrik, *Brennstoff-Chem.*, 35, 1954, 257-279
- [28] The JSPS117 Committee, Procedures for the measurements of lattice constants and crystallite sizes of graphitized materials, and Inagaki M, Explanations on the procedures. *TANSO*, 36, 1963, 25-38
- [29] M. Shiraishi, M. Inagaki. X-ray diffraction methods to study crystallite size and lattice constants of carbon materials in E. Yasuda editor. *Carbon Alloys*. Elsevier, 2003, 161-173
- [30] H. Fujimoto, Analysis of x-ray diffraction pattern of carbon by the profile fitting method. *TANSO*, 206, 2003, 2-6
- [31] H. Fujimoto, M. Shiraishi, *Carbon*, 39, 2001, 1753-1761
- [32] N. Iwashita, Ch. R. Park, H. Fujimoto, M. Shiraishi, M. Inagaki, *Carbon*, 42, 2004, 701-714

- [33] Metody rentgenowskie badania struktury węgla. Praca zbiorowa pod red. S. Jasieński i J. Pielaszka, Wydawnictwo Fundacji im Wojciecha Świątosławskiego, Warszawa 1993
- [34] Z. Bojarski, E. Łągiewka. Rentgenowska analiza strukturalna. Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Gliwice 1995
- [35] H. Grigoriowa, Fuel, 69, 1990, 840-845
- [36] D. L. Wertz, Energy & Fuels, 4, 1990, 442-447
- [37] D. L. Wertz, M. Bissell, Fuel, 74, 1995, 1431-1435
- [38] D. L. Wertz, M. Bissell, Energy & Fuels, 8, 1994, 613-617
- [39] D. L. Wertz, Fuel, 77, 1998, 43-53
- [40] D. L. Wertz, J. L. Quin, Energy & Fuels, 12, 1998, 697-703
- [41] H. Takagi, K. Maruyama, N. Yoshizawa, Y. Hamada, S. Sato, Fuel, 83, 2004, 2427-2433
- [42] W. E. Blayden, J. Gibbon, H.L. Riley, An X-Ray study of the structure of coals, cokes and chars, Proc. Of a Conf. on the Ultrafine Structure of Coals and Cokes, BCURA, London 1944, 176
- [43] R. Diamond, Phil. Trans. A, 252, 1960, 193-223
- [44] S. Jasieńko, Fuel, 57, 1978, 131-146
- [45] S. Jasieńko, A. Matuszewska, A. Jon, Fuel Process. Techn., 41, 1995, 221-232
- [46] L. Lu, V. Sahajawalla, C. Kong, D. Harris, Carbon, 39, 2001, 1821-1823
- [47] Yu. F. Patrakov, O. N. Fedyeva, S. A. Semenova, N. I. Fedorova, L.V. Gorbunova, Fuel, 85, 2006, 1264-1272

- [48] D. van Niekerk, R. J. Pugmire, M. S. Solum, P. C. Painter, J. P. Mathews, *Int. J. Coal Geol.*, 76, 2008, 290-300
- [49] O. O. Sonibare, T. Haeger, S. F. Foley, *Energy*, 35, 2010, 5347-5353
- [50] S. Maity, P. Mukherjee, *Current Science*, 91, 2006, 337-340
- [51] K. Kidena, S. Murata, M. Nomura, *Energy & Fuels*, 10, 1996, 672-678
- [52] I. Watanabe, K. Sakanishi, I. Mochida, *Energy & Fuels*, 16, 2002, 18–22
- [53] A. Jiménez, M. J. Iglesias, F. Laggoun-Defarge, I. Suárez-Ruiz, *J. Anal. Appl. Pyr.*, 50, 1999, 117-148
- [54] K. Kidena, K. Matsumoto, M. Katsuyama, S. Murata, M. Nomura, *Fuel Process. Techn.*, 85, 2004, 827-835
- [55] V. Zubkova, V. Prezhdo, A. Strójwąg, *Energy & Fuels*, 21, 2007, 1655-1662
- [56] V. Zubkova, *Fuel*, 84, 2005, 741-754
- [57] V. Zubkova, *Fuel Process. Techn.*, 77-78, 2002, 285-291
- [58] P. C. Painter, R. W. Snyder, M. Starsinic, M.M. Coleman, D.W. Kuehn, A. Davis, *Fourier transform IR spectroscopy: application to the quantitative determination of functional groups in coal and coal products: analytical characterization techniques.* ACS Symposium Series, 1982, 205, 47–76
- [59] P. C. Painter, M. Starsinic, M., Coleman, *Determination of functional groups in coal by Fourier transform interferometry.* In: Ferraro, J.R., Basile, L.J. (Eds.), *Fourier Transform Infrared Spectroscopy Applications to Chemical Systems.* Academic Press, London, 1985, 169–241
- [60] P. R. Solomon, R. M Carangelo, *Fuel*, 61, 1982, 663–669
- [61] P. R. Solomon, R. M Carangelo, *Fuel*, 67, 1988, 949–959

- [62] M. Sobkowiak, P. C. Painter, *Energy & Fuels*, 9, 1995, 359–363.
- [63] B. Riesser, M. Starsinic, E. Squires, A. Davis, P. C. Painter, *Fuel*, 63, 1984, 1253–1261
- [64] M. Sobkowiak, M., P. C. Painter, *Fuel*, 71, 1992, 1105–1125
- [65] M. P. Fuller, I. H. Hamedah, P. R. Griffiths D. E. Lowenhaupt, *Fuel*, 61, 1982, 529-536
- [66] R. Walker, M. Mastalerz, *Int. J. Coal Geol.*, 58, 2004, 181– 191
- [67] R. Walker, M. Mastalerz, S. Brassell, E. Elswick, J. C. Hower, A. Schimmelmann, *Int. J. Coal Geol.*, 71, 2007, 2–14
- [68] Z. Li, P. M. Fredericks, L. Rintoul , C. R. Ward, *Int. J. Coal Geol.*, 70, 2007, 87–94
- [69] W. F. Maddams, *Appl. Spectrosc.*, 34, 1980, 245-267
- [70] A. Deńca, J. W. Strojek, *Wiadomości Chemiczne*, 43, 1989, 505-523
- [71] E. L. Fuller, N. R. Smyrl, *Fuel*, 64, 1985, 1143-1148
- [72] A. Krztoń, O. Heintz, J. Petryniak, A. Koch, J. Machnikowski, T. Zimny, J. V. Weber, *Analisis*, 24, 1996, 250-253
- [73] I. E. Nosyrev, R. Gruber, D. Cagniant, A. Krzton, J. Pajak, M. D. Stefanova, S. Grishchuk, *Fuel*, 75, 1996, 1549-1556
- [74] M. L. E. TeVrucht, P.R. Griffiths, *Talanta*, 38, 1991, 839-849
- [75] M. P. Fuller, P. R. Griffiths, *Appl. Spectrosc.*, 34, 1980, 533-555
- [76] P. J. Brimmer, P. R. Griffiths, *Appl. Spectrosc.*, 42, 1988, 242-247
- [77] J. F. McClelland, R. W. Jones, S. J. Bajic, *FT-IR Photoacoustic Spectroscopy, Vibrational Spectroscopy*, 2002, 2-45,

- [78] J. F. McClelland, R. W. Jones, S. Luo, L. M. Seaverson, A Partical Guide to FTIR Photoacoustic Spectroscopy, Practical Sampling Techniques for Infrared Analysis, 1993, 1-44
- [79] C.-P. Sherman Hsu, Infrared Spectroscopy, Instrumental Techniques for Analytical Chemistry, New Jersey: Prentice-Hall, 1997, 247-283
- [80] J. A. Mielczarski, A. Denca, J. W. Strojek, Appl. Spectrosc., 40, 1986, 998-1004
- [81] J. K. Brown, J. Chem. Soc., March, 1955, 744-752
- [82] P. C. Painter, M. Starsinic, E. Squires, A. Davis, Fuel, 62, 1983, 742-744
- [83] P. C. Painter , M. Sobkowiak, J. Youtcheff, Fuel, 66, 1987, 973-978
- [84] D. W. Kuehn, R. W. Snyder, A. Davis, P. C. Painter, Fuel, 61, 1982, 682-694
- [85] P. B. Tooke, A. Grint, Fuel, 62, 1983, 1003-1008
- [86] H. Machnikowska, A. Krztoń, J. Machnikowski, Fuel, 81, 2002, 245-252
- [87] H. Machnikowska, S. Jasiénko, U. Świetlik, A. Krztoń, Karbo, 6, 2001, 199-203
- [88] J. V. Ibarra, E. Munoz, R. Moliner, Org. Geochem., 24, 1996, 725-735
- [89] M. Cloke, A. Gilfillan, E. Lester, Fuel, 76, 1997, 1289-1296
- [90] A. Gilfillan, E. Lester, M. Clone, C. Snape, Fuel, 78, 1999, 1639-1644
- [91] J. Thomasson, C. Coin, H. Kahraman, P. M. Fredericks, Fuel, 79, 2000, 685-691
- [92] Z. Li, P.M. Fredericks, L. Rintoul, C.R. Ward, Int. J. Coal Geol., 70, 2007, 87-94
- [93] Q. Sun, W. Li, H. Chen, B. Li, Fuel, 82, 2003, 669-676
- [94] A. Deńca, J. Strojek, Koks, Smoła, Gaz, 11-12, 1987, 265-270
- [95] P. R. Solomon, M. Serio, R. Carangelo, R. Bassilakis, D. Gravel, M. Baillargeon, F. Baudais, G. Vail, Energy & Fuels, 4, 1990, 319- 333
- [96] H. I. Petersen, P. Rosenberg, H. P. Nytoft, Int. J. Coal Geol., 74, 2008, 93-113

- [97] L.M. Lucht, N. A. Peppas, *Fuel*, 66, 1987, 803-809
- [98] J. W. Larsen, T. K. Green, J. Kovac, *J. Org. Chem.*, 50, 1985, 4729–4735
- [99] J. W. Larsen, S. Shawver, *Energy & Fuels*, 4, 1990, 74–77
- [100] D. Li, W. Li, H. Chen, B. Li, *Fuel Proces. Technol.*, 85, 2004, 815-825
- [101] S. Nomura, K. Mark Thomas, *Fuel*, 77, 1998, 829-836
- [102] P. R. Solomon, M. A. Serio, G. V. Despande, E. Kroo, *Energy & Fuels*, 4, 1990, 42-54
- [103] M. J. Wornat, A. F. Sarofim, J. P. Longwell, *Energy & Fuels*, 1, 1987, 431-437
- [104] A. Marzec, S. Czajkowska, H-R. Schulten, *Energy & Fuels*, 8, 1994, 360-368
- [105] J. W. Larsen, I. Gurevich, A. S. Glass, D. S. Stevenson, *Energy & Fuels*, 1996, 1269-1272,
- [106] M. Nishioka, J. W. Larsen, *Energy & Fuels*, 4, 1990, 100-106
- [107] E. Kobel – Najzarek, P. Wasilewski. *Koksownictwo. Skrypt Uczelniany nr 1461*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 1989
- [108] A. Mianowski, *Problematyka przygotowania wsadu węglowego w produkcji koks wielkopiecowego*, Politechnika Śląska, Zeszyty Naukowe Nr 886, Gliwice 1986
- [109] R. von der Gathen, *Glückauf*, 112, 1976, 1280
- [110] W. Weskamp, W. Rohde, W. Steven, F. Orywal. *Glückauf*, 118, 1982, 264-267
- [111] B. Bujnowska, G. Collin, *Cokemaking International*, 6, 1994, 25-31
- [112] V. S. Nosochenko, G.K. Petrik. *Khimiya Tverdogo Topliva*, 1, 1970, 104
- [113] R. Sakurovs R., L. Lynch, *Fuel*, 72, 1993, 743-749
- [114] V. Zubkova, V. Prezhdo, *Composite Interfaces*, 6, 2005, 523-544
- [115] V. Zubkova, *Fuel*, 85, 2006, 1652-1665

- [116] M. M. Maroto-Valer, J. M. Andresen, C. E. Snape, *Fuel*, 77, 1998, 921-926
- [117] H. Spengler, W. Weskamp, *Cokamaking International*, 3, 1991, 25-29
- [118] I. Stefanescu, I. Babu, *Freiberger Forschungshefte*, 27, 1966, 181-192
- [119] W. Rohde, *Gluckauf*, 119, 1983, 388
- [120] C. Chow, A.S.D. Chaklader, J.H. Warren, W.R. Leeder, *Fuel*, 60, 1981, 635-641
- [121] W. W. Gill, A.S.D. Chaklader, *Fuel*, 63, 1984, 1385-1392
- [122] S. Ragan, H. Marsh, *Fuel*, 60, 1981, 522-528
- [123] H. R. Maybaum, *Brennstoff Chem.*, 49, 1983, 316
- [124] V. G. Petrenko, V. N. Semisalova, *Koks i Khimiya*, 6, 1961, 14-22
- [125] A. A. Tager, *Physical Chemistry of Polymers. Chemistry*, Moscow, 1978
- [126] M. L. Chan, K.M. Thomas, *Fuel*, 73, 1994, 335-339
- [127] M. Zander, *Fuel*, 66, 1987, 1536-1539
- [128] M. Zander, G. Collin, *Fuel*, 72, 1993, 1281-1285
- [129] T. Yokono, H. Marsh, M. Yokono, *Fuel*, 60, 1981, 607-611
- [130] S. Iyama, T. Yokono, Y. Sanada, *Carbon*, 24, 1986, 423-428
- [131] T. Yokono, T.N. Takahashi, Y. Sanada, *Energy & Fuels*, 1, 1987, 360-362
- [132] A. Marzec, S. Czajkowska, J. Muszyński, H.R. Schulten, *Energy & Fuels*, 6, 1992, 97-103
- [133] M. G. Sklyar, E.M. Soldatenko, N.A. Valters, *Koks i Khimiya*, 2, 1984, 2-10
- [134] J. Kister, M. Guiliano, G. Mille, H. Dou, *Fuel*, 67, 1988, 1076-1082
- [135] E. L. Charsley, S.B. Warrington: *Thermal Analysis – Techniques and Applications*. The Royal Society of Chemistry, Cambridge 1992

- [136] J. Wachowicz, K. Wypior, *Górnictwo i Środowisko*, 4, 2006, 33–52
- [137] A. Rozwadowski, *Karbo*, 2, 2008, 82-89
- [138] V. Zubkova, *Fuel*, 83, 2004, 1205-1214
- [139] K. K. Bogoyavlenskii, E.M. Soldatesko, *Plant Laboratory*, 1959, 563-566
- [140] H. Szymański, K. Friedel, W. Słówko. *Urządzenia elektronowiązkowe*. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1990
- [141] B. Primerov, V. Popov, V. Butakova, N. Rusyanova, *Khimiya Tverdogo Topliva*, 5, 1989, 9-15
- [142] J. V. Ibarra, R. Moliner, A. J. Bonet, *Fuel* 1994, 73, 918-924
- [143] J. Coates, *Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach*, *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, John Wiley&Sons, Chichester 2000
- [144] S. Xuguang, *Spectrochimica Acta Part A*, 62, 2005, 557-564
- [145] P. C. Painter, S.M. Rimmer, R.W. Snyder, A. Davis, *Appl. Spectrosc.*, 35, 1981, 102-106
- [146] A. Krzton, D. Cagniant, R. Gruber, J. Pajak, F. Fortin, J.-N. Rouzand, *Fuel*, 74, 1995, 217-225.
- [147] J. T. Senftle, D. Kuehn, A. Davis, B. Brozoski, C. Rhoads, P.C. Painter, *Fuel*, 63, 1984, 245-250
- [148] W. Geng, T. Nakajima, H. Takanashi, A. Ohki, *Fuel*, 88, 2009, 139-144
- [149] N. E. Cooke, O. M. Fuller, R. P. Gaikwad, *Fuel*, 65, 1986, 1254-1260
- [150] S. Supaluknari, F. P. Larkins, *Fuel Proces. Technol.*, 19, 1988, 123-140
- [151] Ch. Chen, J. Gao, Y. Yan, *Energy & Fuels*, 12, 1998, 446-449
- [152] B. K. Saikia, R.K. Boruah, P.K. Gogoi, *Bull. Mater. Sci.*, 30, 2007, 421-426

- [153] H. P. Boehm, Carbon, 40, 2002, 145-149
- [154] H. P. Boehm, Carbon, 32, 1994, 759-769
- [155] S. L. Goertzen, K.D. Theeriyaul, A. M. Oickle, A. C. Tarasuk, Carbon, 48, 2010, 1252-1261
- [156] A. M. Oickle, S.L. Goertzen, K.R. Hopper, Y. O. Abdalla, H.A. Andreas, Carbon, 48, 2010, 3313-3322
- [157] B. Contescu, C. Contescu, K. Putyera, J. A. Schwarz, Carbon, 35, 1997, 83-94
- [158] Ch. A. Toles, W. E. Marshall, M.M. Johns, Carbon, 37, 1999, 1207-1214
- [159] A. Koch, A. Krzton, G. Fingueneisel, O. Heintz, J.V. Weber, T. Zimny, Fuel, 77, 1998, 563-569
- [160] J. Jurkiewicz, S. Rosiński, Karbochemia, PWN, Warszawa 1968
- [161] W. Zubkova, Badania strukturalne pirolizowanych węgli w korelacji z właściwościami pirolizatów, Kielce 2011
- [162] K. Saido, T. Kuroki, T. Ikemura, M. Kirisawa, Journal of the American Oil Chemists' Society, 61, 1984, 945-949
- [163] R. Z. Magaryl, Powstawanie związków węgla podczas termicznych przekształceń węglowodorów i produktów petrochemicznych, Chemia, Moskwa 1973 (ros.)
- [164] V. Zubkova, A. Strójwąg, Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 34, 2012, 609-617
- [165] R. E. Franklin Brennstoff-Chem., 54, 1953, 359-361

VII. Spis rysunków

Rys. 1. Schematyczne przedstawienie procesu pirolizy zaproponowane przez Spiro [17]

Rys. 2. Mechanizm pirolizy węgla zaproponowany przez van Heeka [18]

Rys. 3. Transformacje zachodzące w organicznej substancji węglowej podczas pirolizy węgla [18]

Rys. 4. Zależność wymiarów krystalitów od stopnia uwęglenia, wg autorów pracy [42]

Rys. 5. Histogramy wymiarów warstw karbonizowanych węgli przedstawione w pracy [43]

Rys. 6. Zmiany średniej średnicy warstw w zależności od temperatury karbonizacji [43]

Rys. 7. Rozkład wysokości „stosów” dla węgla Meltonfield i Roddymoor [43]

Rys. 8. Zmiany średniej liczby warstw przypadającej na „stos” (a) i odległości między płaszczyznami (b) w zależności od temperatury karbonizacji [43]

Rys. 9. Zestawienie profili linii 002 otrzymanych dla węgla wyjściowych przez autorów pracy [41]

Rys. 10. Mikrografie zglądów węgla P (a) i J (b)

Rys. 11. Schemat urządzenia do przeprowadzania procesu pirolizy z zastosowaniem prześwietlania rentgenowskiego

Rys. 12. Przebieg zmian temperatury na termoparach T_1 i T_2 , umieszczonych we wsadzie węgla K

Rys. 13. Zdjęcie rentgenowskie ogrzewanego wsadu węgla P wraz z mikrografiami SEM wydzielonych pirolizatów

Rys. 14. Zdjęcie penetrowanego wsadu węgla P (a) oraz schematyczna budowa jego warstwy plastycznej (b)

Rys. 15. Dyfraktogram mieszanki zawierającej 25 % NaF + 75 % grafitu GPR

Rys. 16. Wykres kalibracyjny dla mieszanki substancji modelowej (grafitu) i wzorca wewnętrznego (NaF)

Rys. 17. Widmo pirolizatu węgla B przed dokonaniem korekcji linii bazowej (a) i po jej wykonaniu (b)

Rys. 18. Rozkład widma pirolizatu węgla J na składowe w zakresie $3680 - 2400 \text{ cm}^{-1}$

Rys. 19. Rozkład widma pirolizatu węgla J na składowe w zakresie $1820 - 1520 \text{ cm}^{-1}$

Rys. 20. Krzywa miareczkowania i pierwsza pochodna krzywej miareczkowania pirolizatu węgla J neutralizowanego roztworem Na_2CO_3

Rys. 21. Krzywe TG badanych węgli: K (a), B (b), P (c) i J (d)

Rys. 22. Zmiany zawartości fazy krystalitowej w zależności od temperatury ogrzewania badanych węgli

Rys. 23. Zmiany zależności parametru d_{002} w zależności od temperatury ogrzewania badanych węgli

Rys. 24. Zmiany zależności parametru L_c w zależności od temperatury ogrzewania badanych węgli

Rys. 25. Zmiany zależności parametru L_a w zależności od temperatury ogrzewania badanych węgli

Rys. 26. Schematyczne przedstawienie ruchów konformacyjnych fragmentów makrocząsteczek mogące powodować: a) wzrost parametru L_a przy stałej wartości C_{cryst} b) wzrost parametru L_c przy stałej wartości C_{cryst}

Rys. 27. Rozkruszenie ziaren słabo spiekającego węgla J pod wpływem temperatury

Rys. 28. Widma ATR badanych węgli wyjściowych

Rys. 29. Przebieg zmian udziału wybranych ugrupowań w tworzeniu szerokiego pasma w zakresie $3680 - 2400 \text{ cm}^{-1}$ na widmach ATR badanych węgli: K (a), B (b), P (c) i J (d)

Rys. 30. Zmiany udziału ugrupowań $\text{OH}\cdots\pi$ w tworzeniu pasma w zakresie $3680 - 2400 \text{ cm}^{-1}$ na widmach ATR badanych węgli

Rys. 31. Zmiany udziału ugrupowań samozasocjowanych OH w tworzeniu pasma w zakresie $3680 - 2400 \text{ cm}^{-1}$ na widmach ATR badanych węgli

Rys. 32. Zmiany stężenia ugrupowań $\text{OH}\cdots\text{OR}$ w tworzeniu pasma w zakresie $3680 - 2400 \text{ cm}^{-1}$ na widmach ATR badanych węgli

Rys. 33. Zmiany stężenia ugrupowań OH tworzących cykliczny tetramer w tworzeniu pasma w zakresie $3680 - 2400 \text{ cm}^{-1}$ na widmach ATR badanych węgli

Rys. 34. Zmiany stężenia ugrupowań $\text{O}^{(-)}\cdots\text{HN}^{(+)}$ w tworzeniu pasma w zakresie $3680 - 2400 \text{ cm}^{-1}$ na widmach ATR badanych węgli

Rys. 35. Zmiany stężenia ugrupowań $\text{C}_{\text{al}} - \text{H}$ w tworzeniu pasma w zakresie $3680 - 2400 \text{ cm}^{-1}$ na widmach ATR badanych węgli

Rys. 36. Zmiany stężenia ugrupowań CH_2 w tworzeniu pasma w zakresie $3680 - 2400 \text{ cm}^{-1}$ na widmach ATR badanych węgli

Rys. 37. Przebieg zmian udziału wybranych ugrupowań w tworzeniu pasma w zakresie $1820 - 1520 \text{ cm}^{-1}$ na widmach ATR badanych węgli: K (a), B (b), P (c) i J (d)

Rys. 38. Zmiany stężenia drgań rozciągających pierścienia aromatycznego (DRPA) w tworzeniu pasma w zakresie $1820 - 1520 \text{ cm}^{-1}$ na widmach ATR badanych węgli

Rys. 39. Zmiany stężenia drgań rozciągających wiązanie $C = C$ w pierścieniu (DRWP) w tworzeniu pasma w zakresie $1820 - 1520 \text{ cm}^{-1}$ na widmach ATR badanych węgli

Rys. 40. Zmiany stężenia wysoko sprzężonych ugrupowań $C = O$ w tworzeniu pasma w zakresie $1820 - 1520 \text{ cm}^{-1}$ na widmach ATR badanych węgli

Rys. 41. Zmiany stężenia aromatycznych aldehydów i ketonów w tworzeniu pasma w zakresie $1820 - 1520 \text{ cm}^{-1}$ na widmach ATR badanych węgli

Rys. 42. Zmiany stężenia kwasów karboksylowych w tworzeniu pasma w zakresie $1820 - 1520 \text{ cm}^{-1}$ na widmach ATR badanych węgli

Rys. 43. Produkty rozkładu termicznego estru bis(2-etyloheksylowego) [162]

Rys. 44. Zmiany stężenia estrów nasyconych w tworzeniu pasma w zakresie $1820 - 1520 \text{ cm}^{-1}$ na widmach ATR badanych węgli

Rys. 45. Zmiany stężenia grup OH badanych węgli uzyskane przy zastosowaniu metody Boehma

Rys. 46. Zmiany stężenia grup karbonylowych badanych węgli uzyskane przy zastosowaniu metody Boehma

Rys. 47. Zmiany stężenia grup karboksylowych badanych węgli uzyskane przy zastosowaniu metody Boehma

Rys. 48. Wpływ porowatości na zmiany stężenia grup karbonylowych węgla B

Rys. 49. Wpływ 2 % paku na zmiany parametrów $C_{\text{cryst.}}$, d_{002} i L_c w zależności od temperatury ogrzewania węgla K

Rys. 50. Wpływ 2 % paku na zmiany parametrów $C_{\text{cryst.}}$, d_{002} i L_c w zależności od temperatury ogrzewania węgla P

Rys. 51. Zmiany w powierzchniowej warstwie ziaren węgla P pod wpływem paku węglowego

Rys. 52. Wpływ 2 % paku na zmiany parametrów $C_{\text{cryst.}}$, d_{002} i L_c w zależności od temperatury ogrzewania węgla J

Rys. 53. Wpływ 2 % paku na zmiany parametrów $C_{\text{cryst.}}$, d_{002} i L_c w zależności od temperatury ogrzewania węgla Z

Rys. 54. Wpływ 2 % paku na zmiany parametrów $C_{\text{cryst.}}$, d_{002} i L_c w zależności od temperatury ogrzewania węgla BO

Rys. 55. Degradacja powierzchni ziarna węgla BO pod wpływem dodatku 2% paku węglowego

VIII. Spis tabel

Tabela 1. Wyniki analizy technicznej badanych węgli

Tabela 2. Właściwości plastometryczne badanych węgli

Tabela 3. Skład petrograficzny badanych węgli

Tabela 4. Stosunki całkowitych natężeń linii (002) NaF i grafitu pirolitycznego GPR przy różnych zawartościach substancji wzorcowej i modelowej

Tabela 5. Zestawienie ugrupowań z przypisanymi im zakresami liczb falowych proponowane w pracach różnych autorów

Tabela 6. Ubytki masy badanych węgli

Tabela 7. Grubości i zakresy temperaturowe stref w warstwach plastycznych węgli poddanych pirolizie i ko-pirolizie z 2 % paku

Tabela 8. Mikrografie SEM wybranych pirolizatów i ko-pirolizatów węgli typu 35.1

IX. Dorobek naukowy

Publikacje:

1. Zubkova, V., Strojwas, A.

An Investigation of the Mechanism of Influence of Coal-tar Pitch Additive on Changes in the Ordered Structure of Caking Coals during Pyrolysis

Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 2012, 34, 609-617

2. Strojwas, A., Zubkova, V.,

Effect of PET on Changes in the Structure of Coals Caking during Carbonization

Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 2011, 33, 1854-1862

3. Zubkova, V., Prezhdo, V., Strojwas, A.

Comparative Analysis of Structural Transformations of Two Bituminous Coals with Different Maximum Fluidity during Carbonization

Energy & Fuels; 2007; 21, 1655-1662

4. W. Zubkova, A. Strójwas, W. Preżdo, A. Ryncarz

Wpływ dodatku odpadów petrochemicznych do węgla o różnym stopniu uwęglenia na mechanizm koksowania.

Karbo, 2008, Wydanie Specjalne, 36-46

5. W. Zubkova, A. Strójwas

Analiza porównawcza zmian struktury węgla typu 35 i typu 34 w procesie karbonizacji

PALIWA I ENERGIA XXI WIEKU, Wydawnictwa AGH, Kraków 2004, 295-298

ISBN 83-89388-38-3

Udział w konferencjach

1. Walentyna Zubkova, Andrzej Strójwas,

Badania strukturalne wpływu politereftalanu etylenu na przebieg uporządkowania węgla orto-koksowych

VIII Polska Konferencja Chemii Analitycznej „Analityka dla społeczeństwa XXI wieku”,

4-9 lipca 2010, Kraków

2. W. Preżdo, W. Zubkova, A. Strójwas,

The use of PET in the blends for coking coal

„Contemporary problems of nano- and energy-saving and environmentally-oriented technology”

27-28 maja 2010, Charków (Ukraina)

3. Walentyna Zubkova, Andrzej Strójwas, Agnieszka Musiał

Zmiany struktury węgla o różnym stopniu uwęglenia podczas wspólnej pirolizy z wybranymi dodatkami organicznymi

51 ZJAZD Polskiego Towarzystwa Chemicznego i Stowarzyszenia Inżynierów

i Techników Przemysłu Chemicznego, 7-11 września 2008, Opole,

4. Walentyna Zubkova, Andrzej Strójwas, Agnieszka Musiał

Mechanizm wpływu paku węglowego na zmiany struktury węgla spiekających się podczas ich wspólnej pirolizy

Konferencja naukowo-techniczna „Koksownictwo 2008”, 8-10 października 2008,
Zakopane

5. W. Zubkova, A. Strójwas, W. Preżdo, A. Ryncarz

Wpływ odpadów wybranych tworzyw sztucznych oraz odpadów petrochemicznych na
mechanizm koksowania węgla o różnym stopniu metamorfizmu

Konferencja naukowo – techniczna „Koksownictwo 2007”, 10 –12 października 2007
Zamek Książ – Wałbrzych

6. A. Strójwas, W. Zubkova, W. Preżdo,

Wpływ Dodatków Organicznych na Przebieg Procesu Koksowania Wybranych Węgla
XLIX Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego I Stowarzyszenia Inżynierów
i Techników Przemysłu Chemicznego, 18-22 września 2006, Gdańsk,

7. W. Zubkova, E. Grigorieva, W. Preżdo, A. Strójwas

Zmiany aktywności katalitycznej węgla w procesie pirolizy

Konferencja naukowo – techniczna „Koksownictwo 2005”, 5 – 7 października 2005
Polanica Zdrój

8. W. Zubkova, A. Strójwas

Analiza porównawcza zmian struktury węgla typu 35 i typu 34 w procesie
karbonizacji

Konferencja naukowa PALIWA I ENERGIA XXI WIEKU, 24 września 2004,
Kraków