

C<sub>3</sub>

Instytut Chemii i Technologii Nafty i Węgla  
Politechniki Wrocławskiej

Komunikat nr 99

Badania własności i struktury węgla  
z Rybnickiego Okręgu Węglowego.

Krystyna Bratek

Słowa kluczowe: węgiel, witryt, koksowanie, struktura,  
ekstrakcja.

Wrocław 1974

Nr. 2601

Mgr inż. Krystyna BRATEK

BADANIA WŁASNOŚCI I STRUKTURY  
WĘGLI Z RYBNICKIEGO OKRĘGU WĘGLOWEGO

Praca wykonana w Instytucie Chemii i Technologii Nafty  
i Węgla Politechniki Wrocławskiej i przedłożona Radzie  
Naukowo-Dydaktycznej Instytutu w celu uzyskania stopnia  
naukowego doktora nauk technicznych.

Promotor:

Prof. dr hab. inż. Stefan JASIEŃKO

Wrocław 1974

## SPIS TREŚCI

I.	PRZEGLĄD LITERATURY . . . . .	1
1.1.	Rybnicki Okręg Węglowy . . . . .	1
1.2.	Rola metamorfizmu w tworzeniu się typów węgli kamiennych . . . . .	14
1.3.	Struktura węgla . . . . .	28
1.3.1.	Budowa podstawowej jednostki struktural- nej węgla . . . . .	28
1.3.2.	Strukturalne badania rentgenograficzne substancji węglowej . . . . .	32
1.3.3.	Badanie substancji węglowej metodą spektroskopii w podczerwieni . . . . .	34
1.4.	Natura węgla koksujących . . . . .	37
1.4.1.	Ekstrakcja jako metoda badań struktury węgla . . . . .	37
1.4.2.	Proces termosolwolizy węgla . . . . .	41
1.4.3.	Budowa i własności składników grupowych	47
1.5.	Proces tworzenia się koksu . . . . .	52
1.5.1.	Własności koksownicze węgla a ich struktura . . . . .	52
1.5.2.	Struktura koksu . . . . .	58
II.	CEL PRACY . . . . .	66
III.	METODYKA PRACY . . . . .	67
IV.	CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA . . . . .	75
4.1.	Własności chemiczne, technologiczne i struktura węgla z Rybnickiego Okręgu Węglowego, wydzielonych witrytów i otrzy- many z nich kokсів . . . . .	75
4.1.1.	Własności chemiczne węgla i witrytów . .	76
4.1.2.	Własności koksownicze węgla i wydzielo- nych witrytów . . . . .	78

4.1.3. Analiza petrograficzna węgla i wityrytów . . . . .	85
4.1.4. Zdolność odbicia światła wityrytów . . . . .	115
4.1.5. Strukturalne badania rentgenograficzne . . . . .	116
4.1.6. Strukturalne badania w podczerwieni . . . . .	129
4.1.7. Proces koksowania w aparacie Gray-Kinga . . . . .	145
4.1.8. Własności i struktura koksów . . . . .	146
4.1.9. Dyskusja wyników badań nad własnościami chemicznymi, technologicznymi i strukturą węgla ROW, wydzielonych wityrytów i otrzymanych z nich koksów . . . . .	168
4.1.10. Porównanie własności i budowy węgla z Rybnickiego Okręgu Węglowego z węglami innych zagłębi . . . . .	174
4.2. Badania nad naturą węgla koksujących . . . . .	178
4.2.1. Charakterystyka węgla wyjściowych i wityrytów . . . . .	178
4.2.2. Proces ekstrakcji wityrytu nieogrzanego i ogrzanego do temperatury 410°C . . . . .	182
4.2.3. Własności chemiczne i koksownicze składników grupowych węgla ortokoksowych . . . . .	190
4.2.4. Badania rentgenograficzne składników grupowych węgla koksujących . . . . .	191
4.2.5. Spektroskopowe badania w podczerwieni składników grupowych . . . . .	202
4.2.6. Proces koksowania składników grupowych w aparacie Gray-Kinga . . . . .	204
4.2.7. Badanie własności i struktury koksów otrzymanych ze składników grupowych . . . . .	206
4.2.8. Omówienie i dyskusja wyników . . . . .	217
V. WNIOSKI . . . . .	225
VI. LITERATURA CYTOWANA . . . . .	229

## I. PRZEGLĄD LITERATURY

### 1.1. Rybnicki Okręg Węglowy

Rybnicki Okręg Węglowy stanowi południową część Górnośląskiej Niecki Węglowej i obejmuje powiaty: rybnicki, wodzisławski oraz część powiatu cieszyńskiego, pszczyńskiego, tyskiego, zabrzań-  
skiego, gliwickiego i raciborskiego o łącznej powierzchni około 1800 km<sup>2</sup> /rys. 1/ .

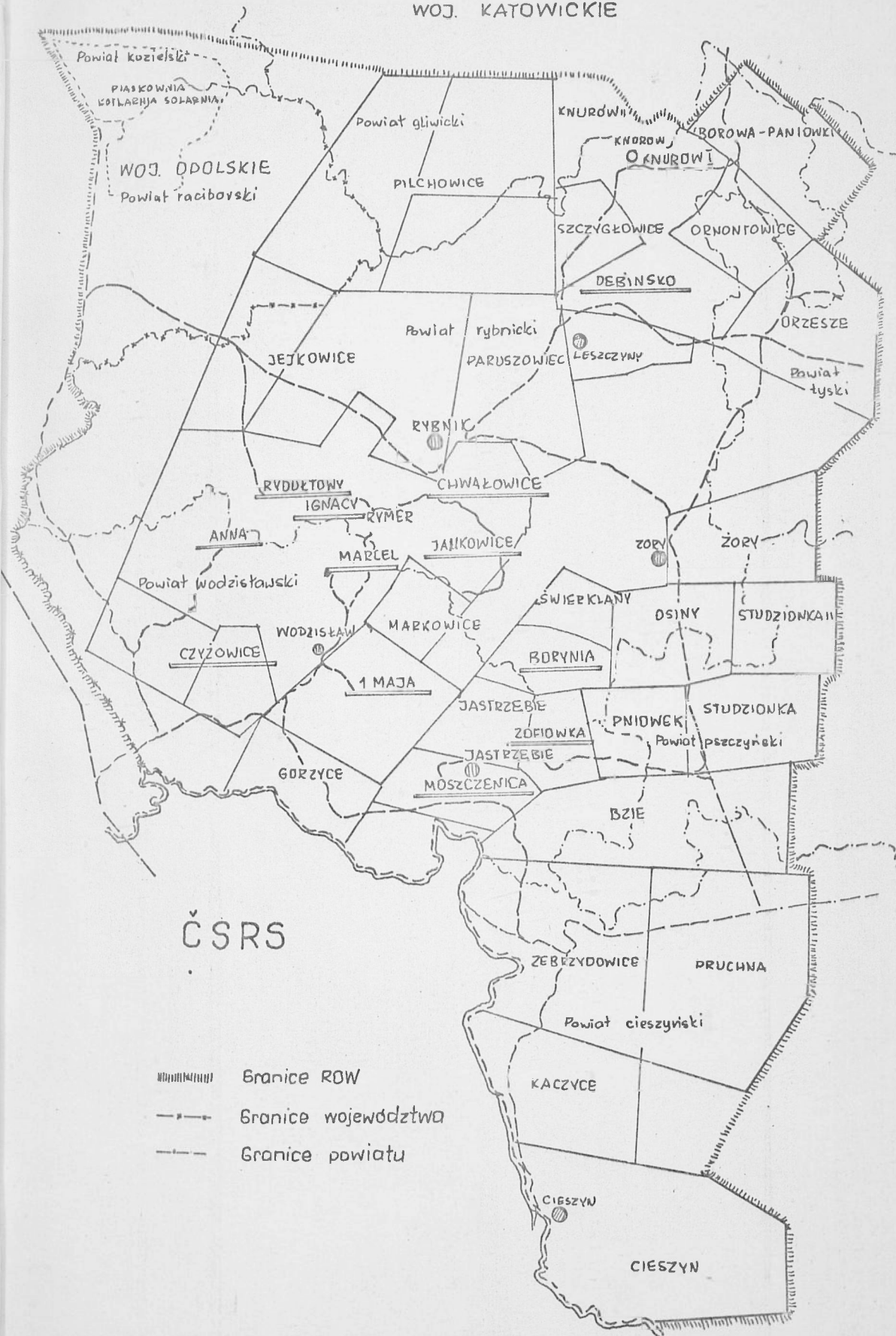
Budowa geologiczna ROW jest bardzo złożona, wskutek występowania sfałdowań, uskoków i nasunięć /rys. 2/ . Na tektonikę ROW wywarły zasadniczy wpływ wypiętrzenia Gór Wschodnio-Sudeckich, powstałe po osadzeniu się warstw węglonośnych górnego karbonu niecki górnośląskiej przed permem. Pod wpływem nacisku działającego od strony Sudetów powstały dwa duże zaburzenia tektoniczne o charakterze nasunięcia, przebiegające przez środkową część obszaru ROW. Zaburzenia te zwane michałowickim i orłowskim, mają kierunek południkowy o lekkim odchyleniu na wschód. Dzielą one ROW na trzy części:

a/ zachodnią /zwaną niecką jejkowicką, ograniczoną od zachodu wychodniami warstw pietrkowickich, a od wschodu zaburzeniem michałowickim/ w budowie geologicznej tego elementu biorą udział warstwy brzeżne i siodłowe - warstwy pietrkowickie /900/, gruszowskie /800/, jakłowickie /700/, porębskie /600/ i siodłowe /500/;

b/ środkową, zwaną niecką chwałowicką, ograniczoną od zachodu zaburzeniem michałowickim, a od wschodu zaburzeniem orłowskim. W środkowej części tej niecki do głębokości 1000 m występują warstwy orzeskie /300/, rudzkie /400/ i siodłowe /500/, a na

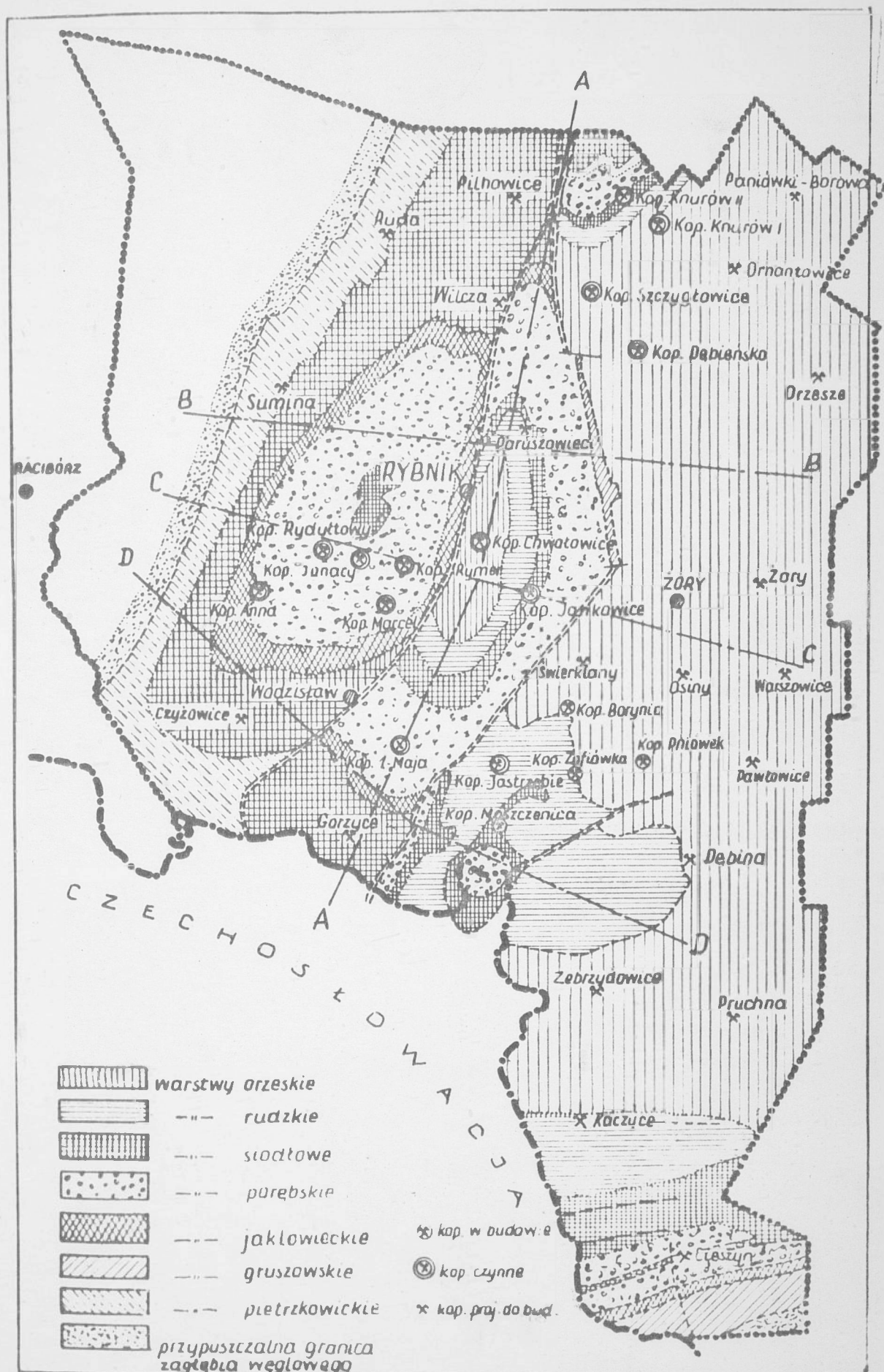
# R.O.W.

## WOJ. KATOWICKIE



### ČSRS

Rys.1 Rybnicki Okręg Węglowy



Rys.2 Budowa geologiczna ROW

jej skrzydłach warstwy brzeżne reprezentowane przez warstwy porębskie i jakłowieckie;

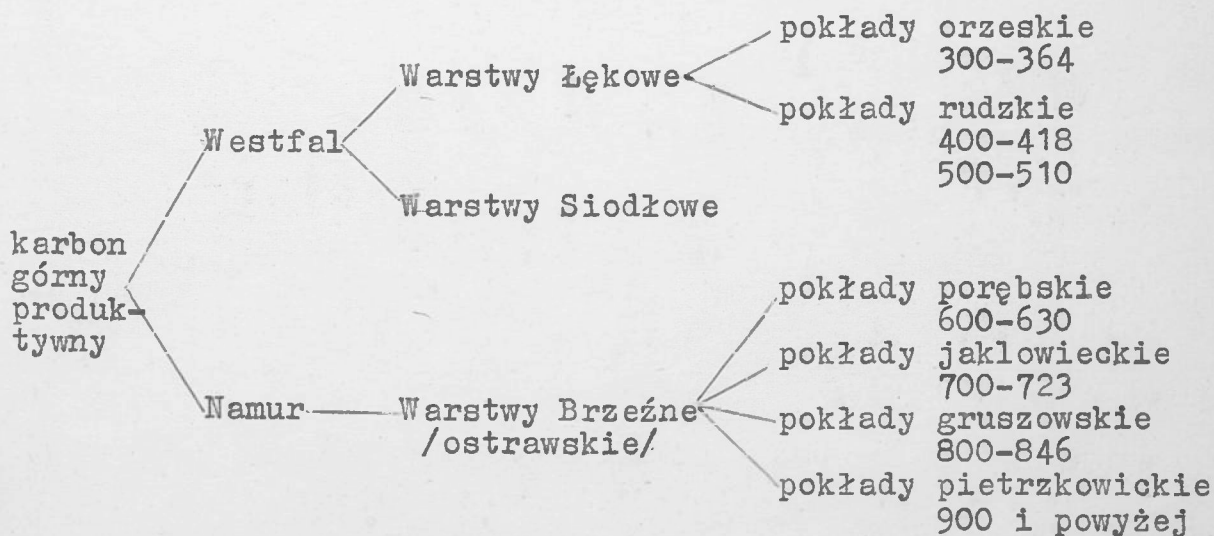
c/ wschodnią, przedstawiającą rodzaj siódka /nieregularne sfałdowanie w rejonie Jastrzębia/, którego wschodnie skrzydło łączy się z niecką główną. W niecce głównej występują do głębokości 1000 m warstwy łęgowe, /grupa 300 i 400/, siódłowe /500/ i brzeżne /600/.

Drugi etap zaburzeń to uskoki, których zrzut waha się w granicach od kilku do około 300 m. Większość tych uskoków posiada kierunek zbliżony do równoleżnikowego. Oprócz nich występują również uskoki o przebiegu południkowym.

Złoża węglowe ROW pochodzą z okresu karbonu produktywnego piętra namur i westfal.

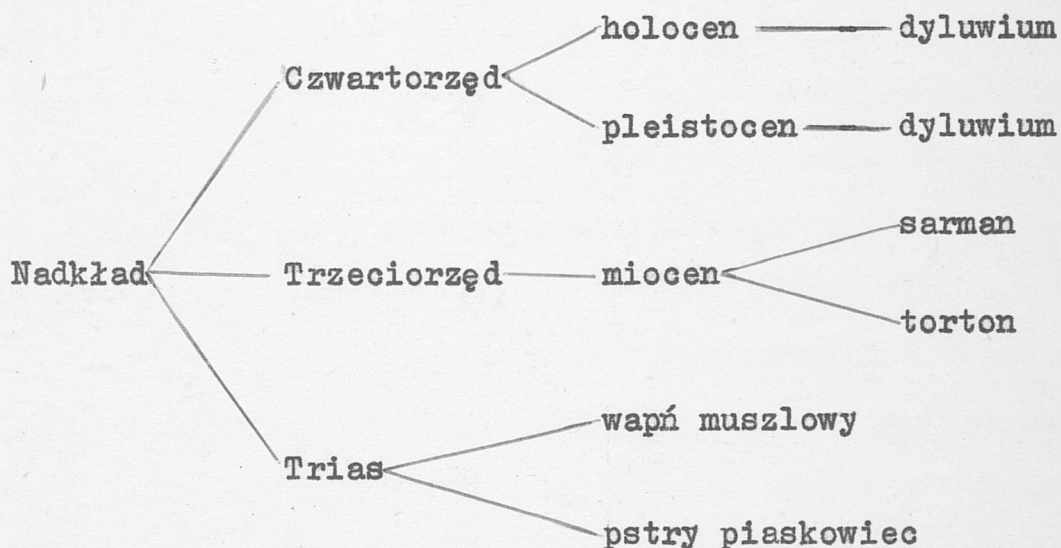
Pokłady węglowe ROW charakteryzują się dużą nieregularnością i zmienną grubością na niewielkich przestrzeniach. Grubość pokładów poszczególnych grup waha się od 0,6 m do 2,2 m dla warstw orzeskich, do 5 m dla warstw rudzkich i do około 6 m dla warstw siódłowych, a pokład 510 w rejonie Jastrzębie-Moszczenica osiąga nawet grubość od 10 do 12 m.

Podział stratygraficzny karbonu produktywnego przedstawia się następująco:





Utwory karbonu produktywnego na całym niemal obszarze ROW pokryte są nadkładem, którego grubość waha się od zera na terenie kopalni Ignacy i kopalni Dębieńsko, do około 1000 m w rejonie Strumienia i około 1300 m w rejonie Skoczowa. Grubość nadkładu i wykształcenie litologiczne poszczególnych skał jest zmienne i zależy od ukształtowania powierzchni terenu i morfologii stropu karbońskiego oraz od warunków sedymentacyjnych środowiska, w jakich te skały się tworzyły. W budowie geologicznej nadkładu biorą udział następujące utwory stratygraficzne:



Utwory czwartorzędowe występujące głównie jako holeoceńskie mady, piaski rzeczne i wydmore, lub peistocieńskie piaski, gliny zwałowe, gliny lessowe i osady pylaste, spotyka się na całym obszarze ROW z wyjątkiem nielicznych odkrywek.

Osady trzeciorzędowe wykształcone są w postaci szarych i zielonych iłów miocieńskich, a w północnej i zachodniej części ROW jako złoża soli kamiennej lub złoża gipsu. Osady te występują również prawie na całym obszarze ROW, jako osady

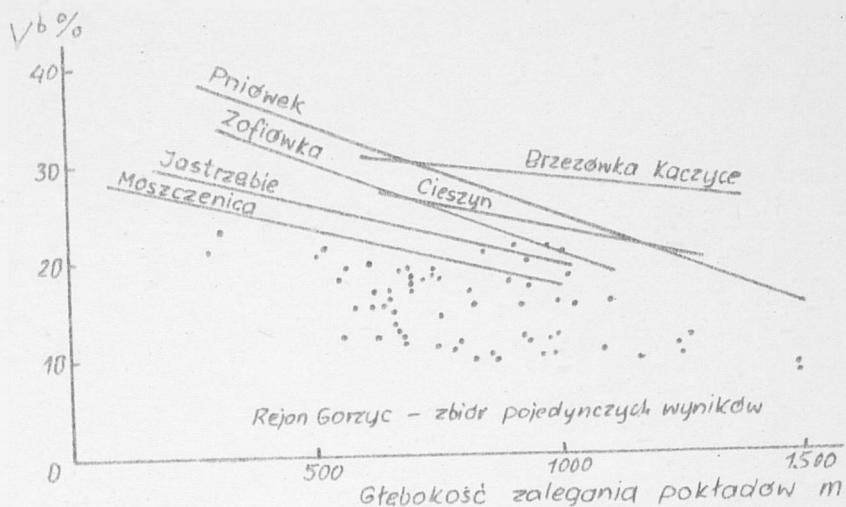
lądowe pstrego piaskowca, na których zalegają osady morskie, wykształcone jako wapienie muszlowe reprezentowane przez margle dolomitowe.

Na obszarze ROW występują węgle typów od płomiennego /typ 31/ do semikoksowego /typ 37/, czasami spotyka się również węgle chude /typ 38/ i antracytowe /typ 41/, a nawet koks naturalny [3, 4] będące wynikiem działania metamorfizmu kontaktowego [40].

Węgale niżej uwęglone zalegają we wschodniej części zagłębia. Uwęglenie pokładów wzrasta ku południowi oraz ku zachodowi. Strefa występowania silnie uwęglonych pokładów ciągnie się równoleżnikowo od rejonu Czyżowic aż do rejonu Pniówka [4]. W południowej części ROW strefy występowania wysoko zmetamorfizowanych węgli pokrywają się częściowo ze strefami krzyżujących się dużych zaburzeń tektonicznych: michałowickiego i orłowskiego oraz siódka olziańskiego.

Zmiana stopnia uwęglenia pokładów jest zgodna z prawem Hilta. Węgale z pokładów grupy siódkowej - najmniej uwęglone, zawierają przeciętnie 36% części lotnych, węgle z warstw gruszowskich - najwyżej uwęglone, zawierają około 24% części lotnych, a w południowej części Niecki Jejkowickiej nawet około 14% części lotnych.

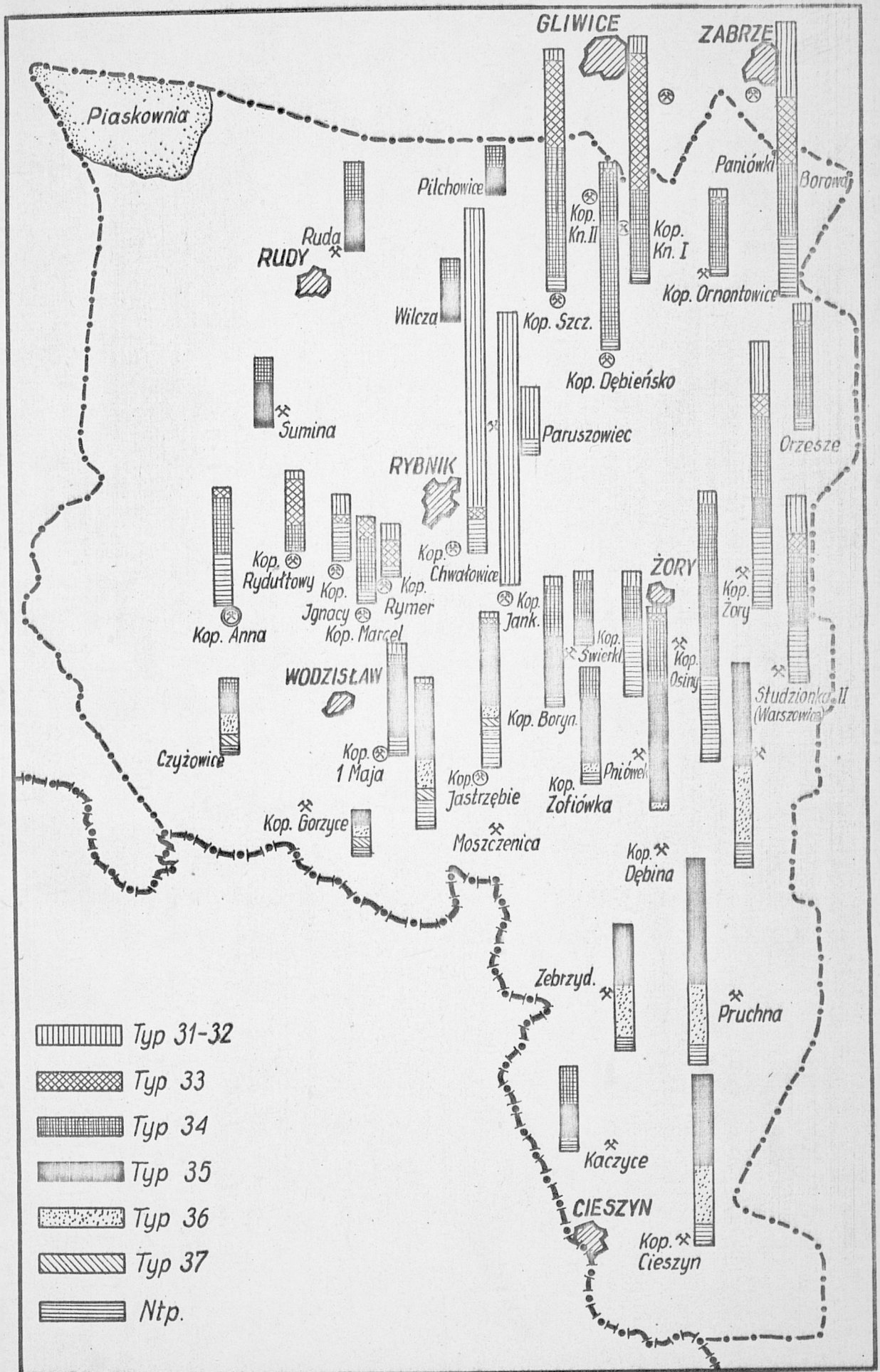
Spadek zawartości części lotnych waha się średnio w granicach od 1 do 1,5% na 100 m wzrostu głębokości. Zmiana zawartości części lotnych w zależności od głębokości zalegania pokładów na terenie kilku kopalń ROW przedstawiona jest na rys. 3.



Rys. 3. Zmiana zawartości części lotnych w zależności od głębokości zalegania pokładów w wybranych złożach ROW

Niektóre otwory wiertnicze wykazują jednak występowanie zaburzeń w obrazie gradientu uwęglenia /np. w odwiercie Rybnik 3, który wg profilu geologicznego przebija nasunięcie michałowickie, obserwuje się wzrost zawartości części lotnych z głębokością, co potwierdza hipotezę nasunięcia i odwróconej kolejności wiekowej warstw/. W szeregu innych miejscach stwierdza się nagły i silny ubytek części lotnych od pewnych głębokości, co przy uwzględnieniu normalnego gradientu uwęglenia potwierdza hipotezę zrzutów uskokowych. Przebieg izolinii zawartości części lotnych na tle przekroju geologicznego ma podobny kształt do przebiegu granic horyzontów stratygraficznych [6] .

Stosunkowo wysoki stopień uwęglenia pokładów w południowej i zachodniej części Zagłębia Górnośląskiego należy w dużej części przypisywać mniej lub więcej długotrwałemu oddziaływaniu termicznemu płytkich i rozległych ognisk wulkanicznych, jak



Rys. 4 Typy węgla występujące w kopalniach ROW

również działaniu ciśnienia będącego wynikiem sfałdowań połączonych z nasunięciami i uskokami.

Na obszarach wytypowanych do zagospodarowania górniczego wg Kompleksowego Planu Koncepcyjnego Rozwoju Górnictwa [1] w ROW, szacunkowe zasoby geologiczne wynoszą około 6000 mln ton, a na obszarach nie objętych pracami górniczymi około 3100 mln ton.

Ogółem zasoby geologiczne na terenie ROW, które mogą być przedmiotem eksploatacji, szacuje się na około 15 mld ton.

Typy węgla występujące w poszczególnych kopalniach ROW przedstawione są na rys. 4.

Większość kopalń ROW, zwłaszcza te położone w południowej części zagłębia, to kopalnie gazowe. Strefa dużej gazowości kopalń występuje w rejonie zaburzenia michałowickiego i orłowskiego. Występowanie metanu w Górnośląskim Zagłębiu Węglowym nie jest związane z jakimś określonym poziomem stratygraficznym [7]. Interesujące jest współwystępowanie stref silnej gazonośności złóż ze strefami wysokiego metamorfizmu pokładów. Całkowita ilość gazu wytworzonego w złożu zależy od stopnia metamorfizmu pokładów i od warunków zalegania złoża. Wiadomo bowiem, że procesowi uwęglenia towarzyszy wydzielanie się wielkich ilości gazów, głównie metanu i dwutlenku węgla. Np. w procesie przeobrażenia lignitu w węgiel chudy wydzielają się około 180 m<sup>3</sup> metanu i 120 m<sup>3</sup> dwutlenku węgla na tonę produktu końcowego [14]. Gazy uwalniane w powolnym procesie uwęglenia wędrowały ku atmosferze po drogach największego spadku ciśnień, w rezultacie czego nastąpiło naturalne odgazowanie złóż do głębokości kilkuset metrów, co ma miejsce w pół-

nocnej części Górnośląskiego Zagłębia Węglowego. Powstający  $\text{CO}_2$  został częściowo zużyty do utworzenia węglanów lub jako łatwiej od metanu rozpuszczalny w wodzie był przez nią wcześniej usunięty z pokładów. Głębokość odgazowania jest różna w zależności od przewodności górotworu dla gazu. Warunki najmniej sprzyjające odgazowaniu występują na obszarach karbonu pokrytych ilastymi osadami miocenu. Stwierdza się gaz również na obszarach, gdzie karbon zalega wprost pod czwartorzędem, co pozwalałoby wysunąć wniosek, że gazy te powstały niedawno.

Czynnikiem, który spowodował silną, obecną gazoność złóż węglowych w południowo-zachodniej części Górnośląskiego Zagłębia Węglowego była kolejna młoda faza metamorfizmu pokładów w tym rejonie, z okresu orogenezy karpackiej. Uwęglenie nastąpiło w wyniku temperatury i ciśnień towarzyszących fałdowaniom karpackim, a lokalnie w następstwie kontaktowego metamorfizmu pokładów przeciętych intruzjami magmowymi. Powstałe podczas tego procesu wielkie ilości gazów naciskały skały otaczające i migrując siecią rozległych szczelin na znaczne odległości utworzyły wtórne złoża.

Tarnowski [5] twierdzi, że metan występujący w Niecce Jejkowickiej jest pochodzenia autochtonicznego - powstał w wyniku uwęglenia substancji roślinnej i nasycy w centralnej części warstwy starsze i allochtonicznego tj. dopływającego z wymycia boguńsko-skoczowskiego - nasycy obrzeżne warstwy niecki. Drogami dopływu metanu w tej niecce zdają się być: zaburzenie michałowickie, niektóre z uskoków przebiegających południkowo /uskoki koszyckie/ oraz w części południowej złoża zwietrzelinowe i partie karbonu na jego granicy z nieprzepuszczalnym nadkładem.

Zawartość metanu w gazie waha się od 99% do 76% [8,6] , zawartość azotu dochodzi do kilku procent, węglowodorów wyższych brak, lub występują w nieznacznych ilościach, związków siarki w gazie również nie stwierdza się.

Obserwuje się wzrost zawartości gazu z głębokością zalegania złoża, gdyż stosunkowo wysoki stopień uwęglenia węgla, rosnący z głębokością, ułatwia sorpcję i desorpcję metanu. Największą gazowość wykazuje kopalnia 1 Maja, gdzie ciśnienie gazu dochodzi do 15,4 atm i kopalnia Moszczenica - ciśnienie do 15 atm. Roczny spadek gazonośności wynosi: w kopalni 1 Maja 4,9% CH<sub>4</sub>, w kopalni Jastrzębie 7,8% CH<sub>4</sub>, a w kopalni Moszczenica 6%. Spadek gazonośności jest spowodowany stosunkowo dużą gazoprzepuszczalnością węgla, jak również wpływem całości robót górniczych i związanym z nimi naruszeniem górotworu [10, 11] .

W Polsce po raz pierwszy zaczęto ujmować gaz kopalny i stosować go do celów opałowych w roku 1951. Metan ujmuje się w postaci mieszanki metanowo-powietrznej, o koncentracji metanu w granicach 40-90%. Gaz ten wykorzystywany jest jako paliwo w hutach w miejsce gazu generatorowego oraz w gospodarce komunalnej.

Dla wszystkich kopalń opracowuje się obecnie dokładne mapy gazonośności złoża, a w celu zmniejszenia stopnia zagrożenia metanowego prowadzi się odmetanowanie z początkiem rozcinki złoża, centralne strzelanie z powierzchni i inne zabezpieczenia [1, 2, 13, 37] .

Własności chemiczne i technologiczne węgla z kopalń ROW były i są przedmiotem wnikliwych badań w wielu placówkach naukowo-badawczych naszego kraju, gdyż tylko stałe śledzenie

własności węgla w zależności od miejsca eksploatacji pozwoli na racjonalne ich zagospodarowanie.

Krasnodębski, Miłaszewicz, Młynarski i Nadziakiewicz [20] stwierdzili, że jedynie węgiel z kopalni 1 Maja może być uważany za typ zbliżony do ortokoksowego /typ 35/, natomiast pozostałe węgle można zaliczyć do węgla gazowo-koksowych /typ 34/ lub nawet gazowych /typ 33/. Ich zdaniem większość węgla z szybu Moszczenica stanowią węgle nietypowe, nie mieszczące się w naszej klasyfikacji. Są one zbliżone do węgla ortokoksowych lub metakoksowych, lecz o zbyt dużej zawartości części lotnych lub małym ciśnieniu rozprężania, wykazują wysoką zawartość popiołu, a otrzymany z nich koks posiada wysoką ścieralność. Autorzy twierdzą, że nietypowość ta może być wywołana częściowym utlenieniem węgla.

Z badań Rogi i współpracowników [15,16,17,18] oraz Jasieńki [19] wynika, że próby węgla z kopalni: Jastrzębie, Moszczenica, 1 Maja, Zofiówka i Borynia można zaliczyć do węgla ortokoksowych, a w wypadku występowania zawartości części lotnych powyżej 30% do niższej uwęglonych węgla ortokoksowych. Najlepsze własności koksownicze posiadają węgle z kopalni 1 Maja.

Z badań Jasieńki i innych [19,22], wynika, że węgiel z kopalni 1 Maja i wydzielony z niego witryt, w porównaniu z węglem z kopalni Gliwice, wykazuje niższą zawartość pierwiastka węgla, wyższą zawartość wodoru i części lotnych, niższą wydajność koksu oraz wyższą plastyczność i spiekalność.

Gabzdyl [27] uważa, że wysoka zawartość części lotnych w węglach z kopalni ROW związana jest prawdopodobnie z obecnością dużych ilości składników egzynitowych /2-3 krotnie wyż-



szych niż np. w węglach ortokoksowych z kopalni Gliwice/.

Witryty wydzielone z węgla ROW wykazują lepsze własności koksownicze niż węgle wyjściowe i są prawdopodobnie w głównej mierze odpowiedzialne za własności koksownicze węgla [19,22,23,24,25]. Egzynyty występujące w tych węglach mają niższy stopień uwęglenia niż egzynyty wyodrębnione z węgla górnośląskich o podobnym stopniu uwęglenia, a więc wydaje się, że wywierają one duży wpływ na własności plastyczne i dylatometryczne. Węgla koksujące z kopalni 1 Maja i Moszczenica mają mniejsze wymiary krystalitów niż węgiel ortokoksowy z kop. Gliwice, a otrzymane z nich koksy wykazują mniejszy zasięg i natężenie anizotropii od koksów z węgla ortokoksowego z kop. Gliwice.

Krasnodębski, Miłaszewicz, Młynarski i Nadziakiewicz [20] wysoko ocenili własności koksownicze węgla z kop. Czyżowice pisząc "można się spodziewać, że węgiel z południowej części nadania tej kopalni, dorówna jakością węglowi z kopalni Gliwice".

Również Szpilewicz [21] uważa, że złoża Czyżowickie zdaje się zawierać węgiel koksowy o najwyższych cechach użytkowych spośród wszystkich dotąd rozpoznanych i eksploatowanych złóż węgla parakoksowego /typ 35/II/ na terenie ROW i, że może on być pełnowartościowym zamiennikiem węgla z kop. Gliwice.

Diering, Heilpern i Zarembińska [26] sądzą, że węgle z kopalni ROW należą w większości do niżej uwęglonych węgla ortokoksowych. Pomiarzy zdolności odbicia światła wykazują na przejściowe położenie węgla ROW w szeregu metamorfizmu pomiędzy węglami gazowo-koksowymi i koksowymi /35/typ 35.2/.

Wiele miejsca poświęca się również zachowaniu się węgla ROW w mieszankach koksowniczych [28, 29, 30, 31, 32, 33, 38] .

Ihnatowicz, Jasięko i współpracownicy [22] twierdzą, że zachowanie się węgla z kopalni 1 Maja i z kopalni Gliwice w mieszankach z takimi dodatkami jak węgiel chudy i półkoks jest bardzo podobne, a niekiedy nawet zachowanie się węgla z kopalni 1 Maja jest korzystniejsze /prawdopodobnie ze względu na ich dużą plastyczność/.

Byrtus i Kaziszyn [29, 33] oraz Kapała i współpracownicy [38] badając zachowanie się węgla ROW w mieszankach koksowniczych z takimi dodatkami schudzającymi jak węgiel semikoksowy /typ 37/, półkoks fluidalny i koksik fluidalny, stwierdzili, że najlepsze własności posiada węgiel ortokoksowy z kopalni 1 Maja.

Pilawa [30] zauważył, że dodatek do węgla ortokoksowego /z kopalni 1 Maja i Czyżowice/ 20% składnika schudzającego /węgla chudego lub semikoksowego/ poprawia zdolność spiekania, wytrzymałość mechaniczną  $M_{40}$  i ścieralność koksu  $M_{10}$ . Przy wyższym dodatku składnika schudzającego /do około 40%/ obserwuje się nieznaczny spadek tych własności, a przy jeszcze wyższym udziale składnika schudzającego własności te gwałtownie maleją.

Przewiduje się, że 70% udziału w mieszankach koksowniczych do produkcji koksu dla huty Katowice będą stanowiły węgle ROW, 15% węgle Gliwic i 15% węgle Wałbrzyskie [28] .

Węgla ROW /z kopalni 1 Maja, Anna, Dębieńsko/ charakteryzują się dobrą odpornością na działanie czynników atmosferycznych. Po 240 dniach przechowywania zawartość części lotnych

i wskaźnik wolnego wydymania nie ulega istotnym zmianom, spiekalność zmienia się nieznacznie, natomiast obserwuje się bardzo silny spadek dylatacji i plastyczności.

Na uwagę zasługuje również praca Chmury, Kempy i Łukwińskiego [36] dotycząca zmian własności cieplnych węgla ROW.

## 1.2. Rola metamorfizmu w tworzeniu się typów węgla kamiennych

Typ węgla oraz jego własności fizyczne i chemiczne są wypadkową działania czterech następujących czynników [39] :

a/ charakteru wyjściowego materiału roślinnego i rodzaju zapadliska, w którym gromadziły się resztki roślinne /wyrażał się on w powstawaniu odrębnych grup kaustobiolitów, a mianowicie humulitów, sapropelitów i liptobiolitów/;

b/ charakteru biochemicznego rozkładu materiału roślinnego w stadium tworzenia się torfu /miał on wpływ na powstawanie odmian petrograficznych/;

c/ charakteru zmian chemicznych i strukturalnych substancji organicznej węgla w drugim stadium uwęglania, tzn. w stadium węgla brunatnego;

d/ procesu metamorfizmu węgla, czyli procesu geologicznego dojrzewania węgla od chwili utworzenia się pokładów węglowych.

Powstanie paliw naturalnych o różnym stopniu uwęglania w szeregu węgiel brunatny - węgiel kamienny - antracyt, zależy głównie od czwartego parametru procesu uwęglania zwanego metamorfizmem.

Metamorfizm zasadniczo dzieli się na dwie główne kategorie: kontaktowy i regionalny.

Metamorfizm regionalny polega na przeobrażeniach skał w wyniku zmian ciśnienia i temperatury, dokonywujących się w czasie ruchów tektonicznych lub w ich następstwie. Ogarnia on kompleksy skalne w rozległych strefach dotkniętych ruchami górotwórczymi /strefy orogenezy/ i dlatego ma charakter regionalny.

Metamorfizm regionalny wyróżnia się następującymi cechami:

a/ wzrostem stopnia uwęglenia w zależności od stratygraficznej głębokości pokładów /reguła Hilita/;

b/ regularnymi i przeważnie strefowymi zmianami jakości węgla, które przejawiają się na całej rozciągłości poszczególnych pokładów.

Metamorfizm kontaktowy ma charakter statyczny, gdyż ruchy tektoniczne mas skalnych nie odgrywają w nim istotnej roli. Jest to metamorfizm termiczny, ponieważ głównym czynnikiem przeobrażeń jest wzrost temperatury spowodowany intruzją magmy. Ciśnienie jest tylko czynnikiem towarzyszącym, mającym wpływ na procesy przeobrażeń, zależne głównie od tego na jakiej głębokości dokonała się intruzja.

W pokładach węgla zmienionych kontaktowo wydzielić można trzy strefy różniące się stopniem przeobrażenia węgla; niezmienną, przejściową i kontaktową [42,43]. Strefa niezmienną zawiera węgle występujące najdalej od intruzji, które nie uległy wpływom termicznym, przejściowa węgle izotropowe o strukturze zmienionej, miejscami silnie zniszczonej /mylonity i brekcje/, a strefę kontaktową reprezentują koks naturalny, antracyty kontaktowe i semikoks, charakteryzujący się drobnymi ziarnami żółto-brązowego materiału. Marshall [44] przypuszcza, że ziarnisty materiał utworzył się kosztem wityritu, sporu, kutikul i ciał żywicznych zawartych w węglu.

Materiał ziarnisty wykazywał kilka grafitopodobnych prążków /ale nie był grafitem/. Wysokość kryształitów koksu naturalnego dochodziła do 25 Å, a mozaika osiągała wymiary do 3 mikronów.

Zmiana drugiego stadium w trzecie była gwałtowna, bez stadiów pośrednich. Proces tworzenia się koksu naturalnego na kontakcie z intruzją można scharakteryzować w sposób następujący: węgiel przejmując ciepło od intruzji nabywał własności plastycznych, znajdując się jednocześnie pod zwiększonym ciśnieniem magmy przy równoczesnym odcięciu dopływu tlenu, szybko odgazowywał. Z fazy gazowej wydzielają się sferolity grafitu podobne do grafitu retortowego.

Nagłe dostarczenie ciepła doprowadziło do przemian strukturalnych substancji węglowej /aromatyzacja i polikondensacja pierścieni aromatycznych/, których efektem końcowym jest grafityzacja. Starch [43] stwierdził, że w węglach zmetamorfizowanych termicznie, wityrynyty zostają zmienione, osiągając mozaikową teksturę, zaś fuzynyty pozostawały niezmienione, zachowując swoje pierwotne kształty.

Wpływ ciepła intruzji magmowej, mającej przy wtapieniu się w masę węglową temperaturę 1000-1100°C [45], odbił się zarówno na własnościach przemieszczających się skał, jak i na fizykochemicznych własnościach węgla. Grubość pokładu ulega bardzo poważnym wahanom na jego rozciągłości, np. pokład 415 kopalni Jastrzębie-Moszczenica waha się od 155 do 450 cm [3]. W miarę zbliżania się do kontaktu z intruzją magmy, następuje wzrost zawartości masy skoksowanej, zmniejszenie się zawartości wityrynytu nieodgazowanego i stopniowe redukcowanie inertynyty.

Koks naturalny z kopalni Jastrzębie [3] miał następujący skład:

witrynit	-	8%
egzynit	-	-
fuzynit	-	2,5%
semifuzynit	-	0,5%
masa skoksowana	-	89,0%

Rośnie również porowatość koksu, zwiększa się współczynnik załamania światła, gęstość rzeczywista i pozorna, twardość i zdolność odbicia światła /koks leżący w pobliżu skały magmowej osiąga nawet  $R \sim 3,00\%$  /.

Wg Strugowa [45] w miarę oddalania się od kontaktu /na odległości 50 m/ obserwuje się wzrost zawartości części lotnych od 7,96 do 41,1% i  $H^b$  od 2,01 do 4,85% oraz zmniejszenie zawartości  $C^b$  od 93,03% do 76,49%. Węgłe zmetamorfizowane kontaktowo, niezależnie od stopnia metamorfizmu, nie dają spieczonego koksu, ponieważ nie mają sprzyjającego składu petrograficznego /niska zawartość witrynitów przy dużych ilościach składników fuzynitowych, wynoszących często powyżej 30%, wpływających osłabiająco na spiekalność/.

Ze wszystkich czynników metamorfizmu największe znaczenie należy przypisać czynnikowi temperatury, gdyż sprzyja on aromatyzacji i polimeryzacji substancji węglowej.

Toporec [46] podaje następujące temperatury przejścia węgla jednego stadium w drugie:

brunatne	160 - 180°C	długopłomienne
	200 - 210°C	gazowe
	250 - 260°C	tłuste

290 - 300°C	koksujące
340 - 360°C	częściowo spiekające się
380 - 400°C	ohude
420 - 500°C	antracyty

Jak widać w ramach każdego stadium lub podstadium węgla obserwuje się znaczne wahanie warstwowych temperatur. Związane jest to prawdopodobnie z szerokimi granicami stadiów, jak i osobliwościami geologicznego położenia badanych warstw, na co miały wpływ lokalne wyźwignięcia drugiego i trzeciego rzędu. Gorszkow [47] dla węgla długopłomiennych z pokładów mezozoicznych Niziny Zachodnio-Syberyjskiej podaje temperaturę 80-82°C, a dla gazowych 97-105°C. Stadia przejścia węgla w warstwach starszych paleozoicznych Uralo-Powozża charakteryzują się niższymi temperaturami /dla węgla długopłomiennych i gazowych te temperatury wynoszą 45°C i 69°C, a dla stadium przejścia węgla brunatnego 43-46°C/. Przyczynę rozbieżności temperatur przeobrażenia poszczególnych stadiów węgla można wyjaśnić w dwojaki sposób:

W przeszłości istniały bardzo ostre reżimy termodynamiczne, wyższe niż obecnie obserwowane gradienty temperatur, które miały wpływ na formowanie się węgla przed maksymalnym zanurzeniem skał osadowych i przed momentem geologicznego rozwoju basenu.

Na końcowy rezultat przemian węgla w głębi ziemi ma znaczny wpływ działanie temperatur w ciągu całego następnego geologicznego istnienia.

Wg Lewienschtejna [48] procesy metamorfizmu nie zatrzymywały się po osiągnięciu maksymalnej głębokości zanurzenia lub

maksymalnych temperatur lecz kontynuowane były pod wpływem umiarkowanych temperatur /nie niższych niż 20°C/ w poprzekształceniowym etapie rozwoju zagłębia.

Temperatury potrzebne do przemian poszczególnych stadiów węgla uwarunkowane były zachodzącymi w jądrze ziemi różnymi procesami generującymi ciepło, jak np. rozpad radioaktywnych pierwiastków, grawitacyjną różniczkę substancji ziemi, termosprężystymi naprężeniami itp. Wydzielanie się ciepła może zachodzić również w wyniku kondensacji piaskowo-glinianych osadów, wylewu magmy, tarcia itp. Rozprzestrzenienie się ciepła zależy od czynników geologiczno-strukturalnych, hydrogeologicznych i litologicznych oraz od przewodnictwa cieplnego otoczenia mineralnego [49] .

Czynnikowi ciśnienia przypisuje się mniejszą rolę niż temperatury. Spełnia ono rolę pomocniczą, stymuluje przebieg określonych procesów, ale nie warunkuje ich. Wszechstronne ciśnienie, bez zmian objętości skał i węgla, utrudnia przebieg procesu metamorfizmu, natomiast jednostronne ciśnienie i wszechstronne ciśnienie ze zmianą objętości prowadzi do wydzielania ciepła i sprzyja uwęgleniu.

Ciśnienie wywiera decydujący wpływ na porowatość węgla. Ignatczenko [50] twierdzi, że tworzenie się zamkniętych por, ich zlanie się i tworzenie otwartych porowatych kanałów zachodzi przy wyprowadzeniu węgla do strefy bardzo niskich ciśnień i temperatur. Duże ciśnienie prowadzi do znacznego zmniejszenia porowatości i przepuszczalności gazów. Gorszkow [47] zaś uważa, że ciśnienie wywiera zauważalny wpływ tylko we wczesnych stadiach metamorfizmu.



Ciśnienie wywierane na pokład węglowy związane jest między innymi z głębokością jego zalegania. Dla Donbasu [50] głębokości maksymalnego zalegania węgla są następujące: dla stref węgla długopłomiennych i gazowych - 7 km, dla stref spiekających się węgla - 8 km, tłustych i antracytowych - 13 km [51]. Według innych danych strefa węgla brunatnych obejmuje głębokości do 2 km, węgla od długopłomiennych do gazowych 2-5 km, węgla spiekających się 5-7 km, a węgla tłustych 7-9 km [52]. Można przypuszczać, że takim głębokościom w Donbasie odpowiadały ciśnienia: 0-400, 400-1200, 1200-1700, 1700-2250  $\text{kg/cm}^2$ . W szeregu przypadkach skały osadowe zalegające dawniej na znacznych głębokościach, obecnie zalegają na niewielkich głębokościach, gdzie temperatura wynosi 20-30°C.

Czas geologiczny jest trudnym do zbadania czynnikiem metamorfizmu. Jedna grupa badaczy twierdzi, że obecność w starych pokładach węgla o niskim stopniu metamorfizmu /Zagłębie Podmoskiewskie/ świadczy o tym, że dojrzałość węgla nie zależy od czasu, a druga, że stosunkowo niskie temperatury, działające przez długi okres czasu razem z ciśnieniem prowadzą do odczuwalnych metamorficznych zmian, czyli czas geologiczny w pewnym stopniu może kompensować temperaturę. Rola czasu jest duża w zabezpieczeniu kolejności przebiegu szeregu reakcji chemicznych prowadzących do końcowych produktów jakimi są węgle. Długi okres czasu, w którym zachodzą przemiany substancji organicznej wyklucza możliwość jednoczesnego przebiegu procesów, dla których potrzeba różnych fizyko-chemicznych warunków, sprzyja temu powolna zmiana warunków środowiska w procesie zanurzania się basenu. Przyrost ciśnienia jest rzędu dziesiątych lub nawet stotysięcznych części  $\text{kg/cm}^2$  na rok, a temperatury milionowych części stopnia. Dno basenu

zagłębia się z szybkością 0,05-0,1 mm/rok. Deformacje zachodzące w węglu są w równowadze z przyłożonymi naprężeniami. Wówczas w każdym momencie czasu węgiel jest najlepiej przystosowany do termodynamicznych warunków. Ostre naruszenie tej równowagi, np. przez wylew magmy, prowadzi do tworzenia się innych produktów przemian organicznej substancji niż te powstające w wyniku regionalnego metamorfizmu /węgiel traci wtedy między innymi własności koksownicze/.

W molekularnych strukturach paliw składających się z aromatycznych jąder, bocznych alkilowych rodników i innych grup funkcyjnych, przebiegają /w naturalnych warunkach ich zalegania/ trzy konkurujące między sobą procesy [53 i 54] :

a/ odszczepienie alkilowych rodników, przy czym najbardziej prawdopodobny jest proces ich kolejnego rozrywania z utworzeniem metanu. Procesy te mogą zachodzić tylko w obecności wodoru lub wody i prowadzą do uproszczenia struktury cząsteczek;

b/ wzajemne oddziaływanie dwóch molekuł substancji, także z utworzeniem cząsteczek metanu lub wody, przy czym tworzy się wiązanie chemiczne między dwiema cząsteczkami. Proces ten prowadzi do bardziej złożonej struktury molekularnej substancji;

c/ cyklizacja alkilowych rodników aromatów zakończona wydzielaniem metanu lub wody.

Istnieje również czwarty typ reakcji, prowadzący do aromatyzacji cykloalkanów.

W pierwszych etapach metamorfizmu zachodzi rozpad grup zawierających tlen i rozpad wiązań hydrolizujących. Uwalniane wiązania walencyjne tworzą wiązania trwałe w nowych termodynamicznych warunkach. W następstwie niejednakowej konden-

sacji podstawowych strukturalnych jednostek makrocząsteczek tworzą się cząsteczki różniące się między sobą składem chemicznym i własnościami, wydziela się woda, dwutlenek węgla i inne niskocząsteczkowe połączenia. Niskocząsteczkowe składniki opuszczają pokład, podczas, gdy wysokocząsteczkowe połączenia w warunkach pokładu węglowego posiadają ograniczoną ruchliwość i ulegają dalszym przemianom.

Schemat strukturalnych przemian organicznej substancji węglowej /poszczególnych składników petrograficznych/ przedstawiony jest w tablicy 1 [55] .

Lifszyc [56] dużą rolę w procesie uwęglenia przypisuje wilgoci pokładowej, twierdząc, że w początkowych stadiach metamorfizmu metan tworzy się kosztem wodoru z wilgoci pokładowej, a w końcowych stadiach, kosztem wodoru z węgla tworzy się nie tylko metan ale i woda, która zwiększa wilgoć węgla. Utworzony w procesie metamorfizmu metan zajmuje miejsce zasorbowanej na węglu wilgoci, a również przenika do przestrzeni między strukturalnymi jednostkami /lamelami/.

Węgłe kamienne mają budowę heterogeniczną. Składają się z mniej lub bardziej jednorodnych elementów - macerałów o różnych własnościach chemicznych i fizycznych, zależnych od stopnia uwęglenia i dlatego własności węgla uwarunkowane są z jednej strony składem petrograficznym, a z drugiej stopniem metamorfizmu.

Pattejsky i Teichmüller [58] stwierdzili, że dobrym parametrem do określania stopnia uwęglenia są:

a/ dla węgla brunatnego i nisko uwęglonych węgli kamiennych -  
części lotne, ciepło spalania i zawartość pierwiastka węgla;

Tablica 1

Schemat strukturalnych przemian organicznej substancji w procesie metamorfizmu /wg Jeremina/

Etapy metamorfizmu substancji organicznych	Średnia zawartość C w wityrynicie przy końcu etapu	Średnia wartość zdolności odbicia światła wityrynit u przy końcu etapu	Przeważający typ przemian struktury molekularnej	Skład wydzielających się /lotnych/ substancji na różnych etapach metamorfizmu oddzielnych mikroskładników		
				Fuzynit	Wityrynit	Egzynit
A	76	7,0	Rozpad aktywnych grup peryferyjnych. Rozdrobnienie /zmniejszenie/ makromolekuł	H <sub>2</sub> O CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O w małej ilości, CH <sub>4</sub> , jego homologi i inne węglowodory
B	85	8,5	Rozdrobnienie /podział na części / makromolekuł. Rozluźnienie wiązań eterowych. Aromatyzacja oddzielnych strukturalnych części makromolekuł	H <sub>2</sub> O CO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> w małej ilości, CH <sub>4</sub> jego homologi i inne węglowodory	Przeważnie CH <sub>4</sub> , jego homologi i inne węglowodory. W małej ilości CO <sub>2</sub>
W	92	12,0	Aromatyzacja strukturalnych części makromolekuł i w małym stopniu ich kondensacja	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub>
G	97	17,0	Kondensacja aromatycznych strukturalnych części makromolekuł /karbonizacja/	CH <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub> H <sub>2</sub>

b/ dla węgla o zawartości części lotnych od 30 do 10% -  
części lotne;

c/ dla antracytów - zawartość wodoru.

Finkelsztejn i Babienko [59] przeprowadzili porównanie trzech metod oceny stopnia metamorfizmu, zawartości części lotnych, zdolność odbicia światła i wydajności niskocząsteczkowych, zawierających tlen /H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub>/ produktów wylewania. Ich zdaniem wskaźnik określający stopień metamorfizmu powinien spełniać warunki:

a/ zmieniać się jednakowo ze wzrostem uwęglenia,

b/ być dostatecznie czułym, czyli znacznie reagować na niewielkie zmiany metamorfizmu.

Dąży się jednak do zredukowania ilości parametrów klasyfikacji.

Van Krevelen [191] sugerował, że zawartość pierwiastka węgla /C<sup>b</sup>/ najlepiej oddaje związek innych parametrów ze stopniem uwęglenia.

W ostatnich latach do określenia stopnia metamorfizmu używa się zdolności odbicia światła wityrynitów, które są stosunkowo najbardziej jednorodnymi składnikami petrograficznymi węgla. Pozwala to wyeliminować charakter heterogeniczny węgla.

Zdolność odbicia światła jako wskaźnik stopnia uwęglenia.

Liczni autorzy [57,59,60,61,62,63,64,65,66,67,68,69,70] sugerują, że zdolność odbicia światła jest przydatna do określenia stopnia metamorfizmu węgla pokładowych jak i węgla wchodzących w skład mieszanek koksowniczych.

Mackowsky i Simonis [70] podzielili węgle niemieckie na siedem grup.

Tablica 2

Podział węgla niemieckich wg Mackowsky i Simonisa [70]

Grupa węgla	Zdolność odbicia światła
Flammkohlen	0,65
Gasflammkohlen	0,65 - 0,92
Gaskohlen	0,92 - 1,17
Fettekohlen	1,17 - 1,63
Esskohlen	1,63 - 1,95
Magerkohlen	1,95 - 2,32

Grandry [71] w oparciu o wartość zdolności odbicia światła i własności dylatometryczne wyróżnia pięć grup węgla:

1,05 - węgle o dylatacji na ogół ujemnej lub niewielkiej dodatniej

1,05 - 1,15 - węgle o dylatacji na ogół dodatniej, u których zaznacza się silny wpływ składu petrograficznego

1,20 - 1,40 - węgle dylatacji zawsze dodatniej. Wpływ stopnia metamorfizmu jest w tej grupie dominujący, a składu petrograficznego drugorzędny

1,45 - 1,85 - węgle o dylatacji na ogół dodatniej, jednak zawsze niższej niż w grupie poprzedniej

1,90 - węgle o dylatacji zawsze zerowej, niezależnie od składu petrograficznego

Interesujący jest również podział węgla czeskich według Holubara [72] .

Badania zdolności odbicia światła prowadzone są także w Polsce.

Jasieńko [19] przedstawił wyniki badań wityrów z węgla reprezentujących całą skalę uwęglenia, od płomiennych do antracytu i stwierdził, że zdolność odbicia światła wityrów polskich węgla wzrasta bardzo charakterystycznie w skali uwęglenia od 0,61% dla węgla płomiennych do 3,04% dla antracytów.

Zarembińska na podstawie szeregu prac [73,74,75,76] przedstawiła systematykę polskich węgla pokładowych opartą na pomiarze zdolności odbicia światła.

W zasadzie nie wiadomo z jakimi elementami strukturalnymi związana jest zdolność odbicia światła węgla.

Ammosow [77] twierdzi, że zmiany zdolności odbicia światła zachodzą równolegle ze zmianą struktury molekularnej węgla i są zewnętrznym obrazem głębokich przemian przebiegających w substancji węglowej w procesie diagenety i metamorfizmu.

Vries i Habets [61] sądzą, że zdolność odbicia światła jest w głównej mierze określona zawartością węglowodorów aromatycznych. Ugrupowania alifatyczne występujące w postaci łańcuchów bocznych odgrywają mniejszą rolę. Węglowodory aromatyczne tworzą skondensowane systemy pierścieni /lamelle/, które połączone są między sobą strukturami mostkowymi. Ze wzrostem stopnia uwęglenia zwiększają się wymiary i stopień uporządkowania węglowodorów aromatycznych, wzrasta również zdolność odbicia światła.

Na wartość zdolności odbicia światła węgla wpływa: zawartość wilgoci [78,79] /wilgoć powoduje obniżenie zdolności odbicia światła i dlatego przed pomiarem szlifury należy suszyć/ i jakość oszlifowanej powierzchni [60] /np. dla antracytów przy szlifie reliefowym R wzrasta przy przejściu od krawędzi do środka ziarna od około 2 do 5%. Dla szlifów gładkich na całej powierz-

ohni otrzymuje się stałą wartość odbicia/. Do pomiarów należy stosować szlify gładkie i nie porysowane.

Poszczególne macerały wykazują różną zdolność odbicia światła. Zdolność odbicia światła wszystkich macerałów wzrasta w miarę postępującego stopnia uwęglenia. Dla macerałów wyodrębnionych z jednego typu węgla wartość ta maleje w następującym kierunku:

fuzynit → mikrynit → wityrynit → egzynit

Zdolność odbicia światła wykazuje związek z innymi parametrami klasyfikacji takimi jak: części lotne, zawartość pierwiastka C, wodoru, tlenu, spiekalność oznaczona metodą Rogi, wskaźnik wolnego wydymania i plastyczność, który może być przedstawiony przy pomocy równań regresyjnych [ 64,65,73,80 ].

Można stwierdzić, że znajomość zdolności odbicia światła i składu petrograficznego węgla jest pomocna przy oznaczaniu stopnia metamorfizmu i przydatności technologicznej węgla. Zależności te mogą obowiązywać jednak tylko w obrębie jednego zagłębia węglowego, ze względu na specyfikę surowca węglowego, która związana jest z wielokierunkowymi przemianami metamorficznymi, a co za tym idzie ze złożoną i zróżnicowaną strukturą molekularną.

### 1.3. Struktura węgla

#### 1.3.1. Budowa podstawowej jednostki strukturalnej węgla

Organiczna substancja węgla zbudowana jest zasadniczo z niewielkiej liczby tych samych pierwiastków, które są podstawą życia organicznego na ziemi. Są to: węgiel, wodór, tlen, azot, siarka i fosfor. Inne pierwiastki występują w węglu



Tablica 3

Systematyka polskich węgla pokładowych w oparciu o wskaźnik Ro  
wg Zarembińskiej

Lp.	Ro %	Typy węgla według klasyfikacji			
		międzynarodowej		polskiej	
		dolnośląskie	górnoszląskie	dolnośląskie	górnoszląskie
1	0,70	900, 800, 700		31.1, 31.2	
	0,70-0,86	711, 721, 621		32.1, 32.2	
2	0,86-1,08	631, 632, 633		33 34	
3	1,08-1,18	533, 534		34 35.1	
4	1,18-1,28	433, 434		35.1, 35.2, 37	
5	1,28-1,52	431, 421, 411	433, 435	37	35.1, 35.2
6	1,52-2,09	311, 300, 200	333, 331, 321	37, 38, 41	36, 37

w ilościach niewielkich, a nawet śladowych. Ilość podstawowych pierwiastków tworzących organiczną substancję węgla zależy od stopnia jego uwęglenia, składu petrograficznego i zmienia się w szerokich granicach od węgla płomiennego do antracytu:

$C^b = 78-92\%$ ,  $H^b = 5,1-3,2\%$ ,  $O^b = 17-2,5\%$ ,  $N^b \sim 1,5\%$ ,  $P \sim 0,06-0,002\%$ .

W miarę postępującego uwęglenia ilość węgla regularnie wzrasta, ale nawet w antracycie jeszcze co czwarty atom substancji organicznej jest wodorem, natomiast ilość wodoru i tlenu maleje.

W procesie uwęglenia substancji organicznej zostaje usunięte przeszło 90% tlenu /w proporcji stosunków atomowych/. Pozostaje tylko tlen w bardzo trwałych ugrupowaniach, które nie uległy rozerwaniu w czasie przemian bio- i geochemicznych. Zawartość siarki jest zmienna i w znacznym stopniu zależy od warunków powstawania złóż [81] .

W strukturze węgli kamiennych atomy modyfikacji walencyjnej  $sp^3$  i  $/sp^2\pi/_{ar}$  są ściśle rozdzielone pomiędzy jądrową i peryferyjną część struktury. Do części jądrowej prawie całkowicie wliczone są nienasycone atomy węgla w postaci aromatycznych  $/sp^2\pi/_{ar}$  , a do części peryferyjnej, tylko atomy nasycone  $sp^3$ . Wodór niearomatyczny związany jest głównie z nasyconymi atomami węgla, gdyż prawdopodobnie w bocznych ugrupowaniach nie ma podwójnych wiązań i atomów o modyfikacji walencyjnej  $sp^2$  w strukturze łańcuchowej [83 i 84] .

Oelert [82] stosując analizę elementarną i magnetyczny rezonans jądrowy podzielił całą ilość węgla pierwiastkowego na grupy: aromatyczne, naftenowe i parafinowe. Zawartość tych grup w węglach od płomiennych do antracytów zmienia się

następująco:

grupy metylowe 18-3% C pierwiastkowego

grupy metylenowe 17-7% C pierwiastkowego

grupy metinowe 12-2% C pierwiastkowego

0,4-6% węgla związana jest z grupami hydroksylowymi, 64-83% C znajduje się w związkach aromatycznych, a 11-30% w związkach naftenowych.

Również Kölling i Hausig [85] posługując się analizą elementarną, spektroskopią, ekstrakcją, półkoksowaniem i utlenianiem stwierdzili, że węgiel kamienny to mieszanina związków organicznych w przeważającej mierze o charakterze aromatycznym. Średni ciężar cząsteczkowy węgla wynosi 200 lub więcej. Cząsteczki zawierają od trzech do pięciu skondensowanych pierścieni aromatycznych, a tlen znajduje się przede wszystkim w związkach fenolowych.

Oelert [86] w oparciu o teoretyczne podstawy z zakresu chemii polimerów stwierdził, że węgle zawierające 28% V<sup>b</sup> powinny być zbudowane z małych jednostek aromatycznych połączonych wiązaniami C-C, przy czym w części hydroaromatycznej uprzywilejowane jest dehydrujące przejście przeważnie do poliskondensowanych aromatów. W węglach starszych przyjmuje się już obecność systemu zbudowanego z poliskondensowanych aromatów. Jego zdaniem węgiel należy rozpatrywać jako polimer [84].

Van Krevelen [87] zmodyfikował model Fuchsa i przedstawił podstawową jednostkę strukturalną węgla jako połączenie trzech elementów złożonych z 6, 9 i 11 skondensowanych pierścieni aromatycznych. Boczne rodniki występujące wokół każdego z tych elementów nie są jednakowe, ale można tu wydzielić hydroaromatyczne, hydroalifatyczne i heteroaromatyczne grupy atomów.

W podobny sposób jak van Krevelen i Fuchs przestrzenną budowę makrocząsteczki wityrynytu przedstawia Kasatoczkin [88] .

Jest to skupisko chemicznie związanych podstawowych strukturalnych jednostek, zbudowanych z płaskich sześciocząłonowych skondensowanych pierścieni aromatycznych i peryferyjnych bocznych rodników /łańcuchów alifatycznych i alicyklicznych/. Rdzeń aromatycznych strukturalnych jednostek zbudowany jest z 10 lub 11 aromatycznych pierścieni.

Ruland i Santor [90] twierdzą, że podstawową jednostką budowy wityrynytu jest układ złożony z dwóch trójpierścieniowych jednostek aromatycznych połączonych pierścieniem pięciocząłonowym. W przypadku egzynitu podstawowa jednostka budowy jest podobna, z tym, że aromatyczne układy są nieco mniejsze i słabiej upakowane ze względu na występowanie na brzegach systemów alifatycznych i grup hydroaromatycznych. Mikrynit składa się z większych jednostek aromatycznych /4-5 pierścieni/. W strukturze jego występują również pierścienie pięciocząłonowe, jednak ich położenia w podstawowej jednostce budowy nie udało się określić.

Kröger [92] twierdzi, że egzynit wzbogacony jest w składniki woskowo-żywiczne, a mikrynit w dehydrohuminowe.

Aleksanian [89] badając węgle w 80-84°C, ekstrakty wityrynitowe i egzynitowe w nadfiolecie i w świetle widzialnym dochodzi do innego wniosku niż van Krevelen i Kasatoczkin. Jego zdaniem węgle nie mogą zawierać jednostek aromatycznych wysoko skondensowanych, ponieważ wykazują słabszą absorpcję w zakresie ultrafioletu i światła widzialnego niż pyren, chryzen itp. Aromatyzacja węgla zachodzi więc dookoła jednostek zawierających 3-4 skondensowanych pierścieni aromatycznych. Jednostki te

są połączone między sobą łańcuchami alifatycznymi, mniej lub bardziej długimi. Obecność tych łańcuchów mało wpływa na absorpcję promieni.

### 1.3.2. Strukturalne badania rentgenograficzne substancji węglowej

Jedną z najbardziej bezpośrednich metod oznaczania struktury, a zwłaszcza stopnia uporządkowania substancji organicznej węgla jest metoda rentgenograficzna, w której wykorzystuje się zjawisko uginania promieni rentgenowskich o sieć przestrzenną oraz ich wysoką przenikliwość.

Na rentgenogramach węgla występują wyraźne dwa pasma interferencyjne odpowiadające dwu głównym prądkom interferencyjnym grafitu 002 i 100. U antracytów występują już trzy pasma 002, 100 i 004-zarys, przy czym im próbka zawiera mniej wodoru, tym wykazuje bardziej grafitowy charakter. U metaantracytów obecne są pasma 002, 100, 101, 004, 103, 110, 112, 201 i 114 [143] .

Thereupon [141] uważa, że trójwymiarowa krystalizacja ma miejsce wtedy, kiedy warstwy osiągają wymiar około 26 Å.

U węgla ostrość pasm dyfrakcyjnych wzrasta w miarę postępującego procesu uwęglenia [93] . Zwiększenie się wyrazistości maksimów interferencyjnych, według Kasatoczki[83] związane jest ze zmniejszeniem się intensywności ciągłego tła, wywołanego przez nieuporządkowane elementy struktury węgla.

Półkowska szerokość pasma 002 regularnie maleje w miarę postępującego procesu uwęglenia.

Jasieńko [93] twierdzi, że wielkość półkowskiej szerokości

pasma 002 może być wykorzystana do oznaczania stopnia uwęglenia węgla kamiennych /z wyjątkiem antracytów/.

Już Riley [94] na podstawie badań rentgenograficznych przyjął, że cząsteczki węgla to płaskie periskondensowane lamele aromatyczne, których przeciętne wymiary i stopień uporządkowania wzrastają wraz z typem węgla. Pewne ilości lamel wykazujące równoległą orientację zbijają się razem, tworząc pojedynczy krystalit.

Hirsch [95] w oparciu o badania rentgenowskie wyróżnia trzy typy struktur: otwartą, typu cieczy i antracytową.

Struktura otwarta jest charakterystyczna dla węgla niższych typów /do 80% C/. Tylko 70% pierwiastka węgla występuje tu w postaci skondensowanych lamel, a pozostałe atomy węgla i innych pierwiastków, umieszczone są na narożach lamel, w formie nieuporządkowanej. Lamele połączone wiązaniami chemicznymi są mniej lub bardziej bezładnie zorientowane we wszystkich kierunkach tworząc układ porowaty.

Struktura cieczy jest typowa dla węgla koksujących.

Wzrasta uporządkowanie płaszczyzn i prawdopodobieństwo tworzenia się grup o dwu lub więcej warstwach równoległych. Zmniejsza się rozproszenie przez atomy niewęglowe. Pory stopniowo zanikają, a upakowanie lokalne grup równoległych staje się w zasadzie typu ciekłego. Doskonałość osiąga ta struktura dla węgla o 89% C.

Struktura antracytowa. W miarę postępującego procesu uwęglania następuje szybki wzrost średnicy płaszczyzn, wzrasta prawdopodobieństwo występowania grup z większą ilością płaszczyzn równoległych, wzrasta głównie równoległa orientacja orientacja do płaszczyzny uławicenia. Rośnie jednak porowatość, gdyż występuje duży rozrzut średnic płaszczyzn powodujący słabsze

upakowanie lamel.

### 1.3.3. Badania substancji węglowej metodą spektroskopii w podczerwieni

Spektroskopia w podczerwieni jest jedną z najpowszechniejszych metod badań struktury związków chemicznych. Widma absorpcyjne w podczerwieni uwarunkowane są zmianami energii oscylacyjnej cząsteczki [97,81]. Energia absorbowana przez cząsteczkę może być użyta do podniesienia na wyższy poziom energetyczny każdego z podstawowych dgrań, przy których moment dipolowy cząsteczki ulega rytmicznym zmianom. W badaniach analitycznych największą rolę odgrywają drgania aktywne w podczerwieni, zachodzące wzdłuż wiązań. Zjawiska, które występują w zbiorowisku cząsteczek tego samego związku, są sumą zjawisk zachodzących przy absorpcji w poszczególnych cząsteczkach. Można przyjąć, że widmo absorpcyjne jest obrazem podstawowych dgrań w podczerwieni, zachodzących w cząsteczce.

Charakter dgrań podstawowych, jak i częstość promieniowania pobudzającego te drgania uzależnione są od rozmieszczenia atomów w cząsteczce, ich mas i sił działających między nimi.

Stwierdzono [191,98], że w węglach występują alifatyczne grupy CH, CH<sub>2</sub> i CH<sub>3</sub>, aromatyczne grupy CH, układy pierścieni aromatycznych, wiązania C-O- i C-O-C oraz zasocjowane wiązania OH i NH. Kilka zakresów widma świadczy o silnym podstawieniu pierścieni aromatycznych.

Ustalono, że węgiel kamienny nie zawiera wcale, albo bardzo mało grup C=O. Nie stwierdzono też obecności wiązań C=C i wiązań C≡C.

Wśród badaczy zajmujących się analizą spektralną węgla w podczerwieni nie ma zgodności co do interpretacji ostrego pasma absorpcji przy  $1600\text{ cm}^{-1}$ . Pasma to przypisywane jest grupom zawierającym tlen, bądź też obecność pierścieni aromatycznych.

Fuji i Tsuboi [99] twierdzą, że gdyby pasmo to pochodziło od grup karboksylowych, to nie mogłyby one być w stanie wolnym, lecz musiałyby tworzyć silne wiązania wodorowe.

Durie i współpracownicy [100] wykazali, że część wody zawarta w witrytach i w węglach brunatnych może absorbować podczerwień o częstotliwości około  $1600\text{ cm}^{-1}$ . Jeżeli próbka nie była należycie wysuszona może to wpłynąć w 15-20% na wyniki analiz.

Za pochodzeniem tego pasma od pierścieni aromatycznych przemawiają wyniki badań uczonych amerykańskich [101] nad karbonizacją materiałów zawierających różne ilości tlenu, które zawierały ponadto różne izotopy tlenu / $^{16}\text{O}$  i  $^{18}\text{O}$ /. Stwierdzono, że oczekiwane zmiany w położeniu i intensywności pasma absorpcji przy  $1600\text{ cm}^{-1}$  nie wystąpiły.

Również Zubkova i współpracownicy [104] twierdzą, że pasmo to wywołane jest drganiami C=C wiązań aromatycznego pierścienia.

Ciągła absorpcja elektronowa w zakresie podczerwieni w przypadku nisko uwęglonych paliw stałych jest słabsza i w miarę postępującego uwęglenia szybko rośnie [102] dając coraz mniejszą liczbę zróżnicowanych, ostro zarysowanych pasm absorpcji.

Pierwszą próbę ilościowego wyrażenia danych z podczerwieni podjął Brown [103]. Stwierdził on, że w węglu stosunek Har/H rośnie ze stopniem uwęglenia węgla, wskutek zmniejszenia się liczby grup alifatycznych.



Oelert [84] zakładając, że; węgle nie zawierają olefin i alifatycznego węgla czwartorzędowego, zawartość wodoru w fenolowych grupach hydroksylowych i karbonylowych jest stała i wynosi 0,14% i 0,5% uważa, że można dokładnie oznaczyć ilościowo część węgla zawartą w grupach metylowych i aromatycznych grupach CH, jak również część grup hydroksylowych dającą się acetylować. Zawartość grup CH obliczona na podstawie widm w podczerwieni daje dobrą zgodność z danymi literaturowymi dla węgla starszych, zaś dla węgla młodszych zgodność ta jest mniejsza. Zawartość grup metylowych i hydroksylowych także dobrze zgadza się z danymi literaturowymi. Stwierdzono również, że prawie 30% wodoru zawartego w węglu jest tego typu, że dwa lub cztery atomy wodoru sąsiadują ze sobą.

Badania macerałów w podczerwieni wykazały [105], że witrynit ma mniej węgla w grupach alifatycznych i mniej grup hydroksylowych niż egzynit.

Egzynit w porównaniu z witrynitom jest bogatszy w struktury alifatyczne, a mikrynit w większe zamknięte struktury aromatyczne. We wszystkich macerałach stopień podstawienia alifatycznego zmniejsza się z postępującym uwęglaniem.

Na podstawie badań w podczerwieni węgla donieckich całej skali uwęglania Zubkova [104] stwierdziła:

a/ stopień podstawienia aromatycznego rośnie w miarę postępującego procesu uwęglania,

b/ pasmo  $1600\text{ cm}^{-1}$  występuje u wszystkich węgla,

c/ intensywność pochłaniania drgań walencyjnych  $\text{CH}_2$  i  $\text{CH}_3$  jest najsilniejsza u węgla młodszych i ostro spada ze wzrostem uwęglania,

d/ w miarę wzrostu stopnia metamorfizmu zmniejsza się intensywność pasma  $1250\text{ cm}^{-1}$  /grupa karboksylowa/, a dla węgla wysoko uwęglonych pasmo to staje się już niezauważalne.

#### 1.4. Natura węgla koksujących

##### 1.4.1. Ekstrakcja jako metoda badań struktury węgla

Jednym ze sposobów badań natury koloidalnej węgla koksujących jest proces ekstrakcji.

Oele i współpracownicy [146] rozróżniają następujące typy ekstrakcji:

a/ ekstrakcja nietypowa - prowadzona w temperaturze poniżej  $100^{\circ}\text{C}$ . Ekstrakt składa się z żywic i wosków i jest nietypowy dla węgla jako całości;

b/ ekstrakcja typowa - przeprowadzana w temperaturze powyżej  $200^{\circ}\text{C}$ . Daje 20-40% ekstraktu o takiej samej naturze jak węgiel wyjściowy. Najbardziej efektywne są rozpuszczalniki neukleofilowe, będące donorami elektronów. Ekstrakcja typowa ma największe znaczenie dla poznania natury i własności węgla [193, 194];

c/ ekstrakcyjny rozkład węgla - prowadzi do bardzo dużych wydajności, a nawet do całkowitego przeprowadzenia węgla do roztworu;

d/ chemiczny rozkład węgla - odbywa się pod wpływem działania rozpuszczalników powodujących równoczesne uwodornienie /np. tetraliny/.

Skład i ilość ekstraktu zależy [81] od:

- a/ rodzaju węgla i jego wstępnego przygotowania;
- b/ rodzaju użytego rozpuszczalnika;
- c/ warunków ekstrakcji.

## Rodzaj węgla i jego wstępne przygotowanie

Przy zachowawczych warunkach procesu ekstrakcji z węgla niskouwęglonych uzyskuje się większe wydajności ekstraktu niż z węgla wysokouwęglonych [19, 147]. Jest to dowodem istnienia w węglach niżej uwęglonych węglowodorów niżej cząsteczkowych lub węglowodorów zdolnych do rozszczepiania się w warunkach ekstrakcji.

Dla węgla o tym samym stopniu uwęglenia wydajność ekstrakcji zależy od składu petrograficznego - szczególnie od zawartości witrytu i klarytu [148]. Wydajność ekstrakcji z macerałów maleje w kierunku:

egzynit → witrynit → mikrynit → fuzynit

W miarę wzrostu rozdrobnienia ziarn węgla wydajność ekstrakcji rośnie [148, 149, 151]. Nieproporcjonalnie silny wzrost wyekstrahowanych produktów osiąga się przy rozdrobnieniu węgla do ziarn rzędu mikrona. Jest to spowodowane gwałtownym wzrostem powierzchni wewnętrznej węgla, dostępnej dla odczynników ekstrakcyjnych /Siemieniowska [190] twierdzi, że powierzchnia wewnętrzna odmian petrograficznych węgla kamiennych wzrasta z rozdrobnieniem i wzrost ten jest tym większy im wyższy jest stopień metamorfizmu węgla/.

Wzrost wydajności ekstraktu powoduje:

a/ wstępne traktowanie węgla kwasami mineralnymi /następuje przejście soli kwasów organicznych zawartych w węglu w wolne kwasy, które łatwiej dają się wyekstrahować/;

b/ wstępne ogrzewanie węgla w atmosferze obojętnej, do temperatury nie wyższej od temperatury resolidacji;

c/ wstępne uwodarnianie [153, 154] ;

d/ wstępne suszenie węgla i rozpuszczalnika;

e/ wstępne traktowanie węgla sodem w ciekłym amoniaku w niskiej temperaturze [ 155, 156 ] ;

f/ działanie na węgiel ultradźwięków, przy czym wydajność ekstraktu rośnie ze wzrostem czasu działania ultradźwięków [154] .

Ogrzewanie węgla w atmosferze utleniającej powoduje spadek wydajności ekstraktu. Wydajność ekstraktu jest tym mniejsza im dłużej węgiel przebywa w atmosferze utleniającej.

#### Rodzaj użytego rozpuszczalnika

Niskowrzące rozpuszczalniki takie jak benzen, eter, chloroform ekstrahują tylko niskocząsteczkowe substancje /bituminy/ i dlatego ilości ekstraktów otrzymane przy użyciu tych rozpuszczalników są niewielkie [157] .

Duże ilości ekstraktu otrzymuje się przy zastosowaniu rozpuszczalników chemicznie aktywnych, zawierających atom tlenu lub azotu z wolną parą elektronową nie tworzącą wiązań wodorowych z sąsiednią cząsteczką. Zachodzi tu jednak możliwość tworzenia związków kompleksowych rozpuszczalnika z węglem.

Substancje o charakterze zasadowym mogą powodować nie tylko działanie fizyczne lecz i chemiczne. Wyjątkowe miejsce wśród szeregu tego rodzaju rozpuszczalników zajmuje pirydyna. Stwierdzono, że jest ona najlepszym rozpuszczalnikiem dla węgla koksującego /zawierających 87-90% C/ [158] .

Brückner [159] uważa, że do daleko idącego rozpuszczenia węgla potrzebna jest substancja, która może dostarczyć wodoru, a po jego oddaniu tworzy dwupierścieniowy układ aromatyczny zawierający grupę polarną, którą jest zwykle grupa hydroksylowa.

Typowym rozpuszczalnikiem jest tu 1,2,3,4-czterohydrochinolina. Przy zastosowaniu tego rozpuszczalnika wydajność ekstrakcji wzrasta wraz z temperaturą.

Jeżeli rozpuszczalnik nie posiada własności wodorowo i elektrodonorowych i w związku z tym ma słabą zdolność rozpuszczania węgla, nawet w obecności wodoru pod ciśnieniem, to zdolności te można poprawić przez dodanie około 1% jonu  $Fe^{++}$ . Osiąga się wtedy wydajność zbliżoną do tej, jaką uzyskuje się przy stosowaniu rozpuszczalnika o dobrych własnościach wodorodonorowych /np. tetraliny/ [154] .

Wzrost ciężaru cząsteczkowego rozpuszczalnika powoduje wzrost wydajności ekstraktu [147] , ale przy rozpuszczalnikach cięższych, takich jak dwufenyl, olej antracenowy, niezbędne jest stosowanie podwyższonej temperatury. Nie wiadomo więc, czy wzrost wydajności ekstraktu jest spowodowany przez działanie samego rozpuszczalnika, czy też przez wzrost temperatury procesu. Temperatura łącznie z działaniem rozpuszczalnika peptyzuje ziarna węglowe i to tym bardziej, im bardziej spiekający się był węgiel, a więc jest to jak gdyby ekstrakcja mniej lub bardziej uplastycznionego węgla.

#### Warunki ekstrakcji

Wydajność ekstrakcji wzrasta:

a/ ze wzrostem temperatury - najbardziej gdy ekstrakcja prowadzona jest w temperaturze bliskiej temperatury rozkładu /w której węgiel odszczepia znaczne ilości metanu i smoły/;

b/ ze wzrostem ciśnienia - szczególnie gdy proces jest prowadzony pod zwiększonym ciśnieniem i w atmosferze wodoru.

#### 1.4.2. Proces termosolwólizy węgla

Badania nad termosolwólizą zapoczątkował Illingworth [162] stwierdzając, że węgiel koksujący poddany wstępnemu ogrzewaniu w strumieniu azotu, a następnie ekstrahowany wykazuje maksimum wydajności ekstraktu zależne od temperatury wstępnego ogrzania. W wypadku węgla niespiekającego lub pozbawionego własności koksowniczych obróbka termiczna nie wpływa na wydajność ekstraktu.

Dryden i Pankhurst [163] uważają, że najlepszym rozpuszczalnikiem dla węgla - wstępnie ogrzanych jest chloroform. Maksimum wydajności ekstraktu chloroformowego osiąga się po ogrzaniu węgla do temperatury mięknięcia.

Hertog i Berkowitz [164], Oxley i Pitt [165] oraz Brown i Waters [148] stwierdzili, że na krzywej wydajności ekstraktu chloroformowego z węgla ogrzanego z większymi szybkościami występują dwa maxima oddalone od siebie o około  $15^{\circ}\text{C}$ . Jest to spowodowane tworzeniem się i zanikiem kompleksów rozpuszczalnych w chloroformie. Szybkość reakcji tworzenia i rozkładu termbituminów zależy od szybkości ogrzewania, równomierności zmian temperatury i czasu przebiegu reakcji w danej temperaturze. Więcej niż połowa całkowitej ilości substancji ekstrahowanej przez chloroform /tzw. ekstrakt I/ wydziela się w pierwszej fazie, powyżej temperatury mięknięcia, ale znacznie przed początkiem termicznego rozkładu węgla. Pozostałe substancje ulegające ekstrakcji /tzw. ekstrakt II/ są uwalniane /a może tworzone/ podczas drugiej fazy ogrzewania - szybko rosnącej plastyczności węgla i dużej szybkości ubytku masy [148].

Miroszniczenko [166] uważa że:

a/ maksymalną wydajność ekstraktów chloroformowych uzyskuje się po podgrzaniu węgla do około  $400^{\circ}\text{C}$ ;

b/ szybkie ochłodzenie próbki węgla /po ogrzaniu/ do temperatury około  $0^{\circ}\text{C}$  wpływa na zwiększenie ilości ekstraktu. Prawdopodobnie ochłodzenie powoduje zahamowanie reakcji polikondensacji.

Temperatura obróbki węgla po ogrzaniu do której osiąga się maksymalną wydajność ekstraktu zależy od szybkości ogrzewania [167]. Jeżeli temperatura /do której ogrzany był węgiel/ jest niższa od charakterystycznej temperatury, w której występuje maksimum wydajności ekstrakcji, to przedłużanie czasu ogrzewania nie powoduje istotnych zmian w wydajności ekstraktu. Po przekroczeniu temperatury resolidacji wydajność ekstrakcji gwałtownie maleje.

Brown i Waters [148] stwierdzili, że istnieje zależność pomiędzy powstawaniem ekstraktów, a penetracją płynów w głąb porów. Duża wydajność ekstraktu chloroformowego z nieogrzanych węgla niskouwęglonych /około 2%/ i mała z węgla koksujących /poniżej 1%/ związana jest z ich różną porowatością, a wzrost wydajności ekstrakcji z węgla podgrzanych do  $350-400^{\circ}\text{C}$  spowodowany jest wzrostem dostępności cieczy do struktury węgla.

Yoshi i Yoshimura [167, 168] twierdzą, że chloroform może ekstrahować tylko substancje rozpuszczalne, obecne blisko powierzchni cząsteczek węgla. Wzrost wydajności ekstraktu chloroformowego z węgla wstępnie ogrzanego, jest rezultatem zwiększenia się ilości ekstrahowanych substancji blisko powierzchni węgla, na skutek ekspansji tych substancji z wnętrza węgla. Im wyższa temperatura wstępnej obróbki węgla, tym silniejsza ekspansja tych cząstek. Jednak przy temperaturze  $400^{\circ}\text{C}$  substancja ekstrakcyjna zaczyna gwałtownie odparowywać i masa produktu karbonizacji maleje. Jeżeli część odparowanej substancji

jest rozpuszczalna w chloroformie to wydajność ekstrakcji może maleć w takim stopniu w jakim maleje masa karbonizatu.

Przyczyną zmniejszenia wydajności ekstraktu może być również termiczny rozkład ekstrahowanej substancji, w wyniku którego powstają substancje trwałe, nierozpuszczalne w chloroformie.

Ouchi [169] stwierdza, że substancja rozpuszczalna w chloroformie istnieje już w węglu wyjściowym. Jest ona silnie zakłudowana w sieciowej strukturze węgla i dlatego nie można jej wyekstrahować chloroformem z węgla nieogrzanego, ponieważ rozpuszczalnik ten jest za mało aktywny. W czasie ogrzewania węgla substancja ta topnieje, osadza się na powierzchni strukturalnych jednostek węgla i staje się łatwiej ekstrahowalna. Również Dryden i Joy [170] uważają, że dająca się wyekstrahować substancja jest już częściowo obecna w węglu surowym, a częściowo powstaje, lub uwalnia się podczas ogrzewania węgla. Im wyższy jest stopień uwęglenia węgla wyjściowego w zakresie od węgla płomiennych do koksowych, tym więcej tej substancji znajduje się w węglu pierwotnym. Substancja zawarta w węglu pierwotnym wykazuje znacznie większą stabilność termiczną w porównaniu z substancją tworzącą się w czasie ogrzewania.

Brown i Waters [148] oraz Yoshi i Yoshimura twierdzą również, że większość, jeżeli nie całkowita ilość substancji ekstrahowanej chloroformem obecna jest w węglu wyjściowym, natomiast Sarkar i Krishman [171] uważają, że substancje rozpuszczalne w chloroformie powstają w procesie łagodnej pirolizy węgla.

Miroszniczenko [166] sugeruje, że w czasie ogrzewania węgla do 200-250°C praktycznie nie tworzą się produkty rozpusz-



czalne w chloroformie. Przy ogrzewaniu do 300-350°C powstają już substancje rozpuszczalne w chloroformie, ale tylko w małych ilościach, a w interwale 350-400°C ilość tych substancji szybko rośnie, natomiast w zakresie 450-500°C szybko zmniejsza się.

Lazarow i Angelowa [155], Niestierienko [172] stwierdzili, że niskocząsteczkowe substancje rozpuszczalne w chloroformie, tworzące się podczas wstępnego ogrzewania węgla, są produktem rozpadu tlenowych wiązań eterowych.

Badaniem mechanizmu procesu ekstrakcji chloroformowej węgla nieogrzanego i ogrzanego zajmowali się Yoshii i Yoshimura [188 i 168] oraz Lazarow i Iwanow [173].

Yoshii i Yoshimura [188] stwierdzili, że ilość substancji ekstrahowalnej chloroformem w różnych temperaturach wzrasta, ale wzrost ten jest coraz wolniejszy w miarę zwiększania się ilości chloroformu i przy około 50 cm<sup>3</sup> rozpuszczalnika na 2 g próbki wydajność jest prawie stała. Prawdopodobnie ekstrakt chloroformowy jest mieszaniną wielu składników z których każdy ma inną szybkość rozpuszczania i różną /ograniczoną/ rozpuszczalność w chloroformie. Wypadkowa rozpuszczalność substancji ekstrahowalnej chloroformem jest sumą rozpuszczalności poszczególnych składników. Przy użyciu 50 cm<sup>3</sup> chloroformu na 1 g próbki i przy określonych warunkach kinetycznych całkowita ilość substancji rozpuszczalnej w chloroformie przechodzi do roztworu już po trzech godzinach. Ich zdaniem szybkość procesu ekstrakcji można wyrazić, zgodnie z równaniem Nernsta, następującym wzorem:

$$\frac{dc}{dt} = /C_0 - C/ \cdot \frac{D \cdot S}{V \cdot \sigma} \quad /1/$$

gdzie:

- C - stężenie substancji wyekstrahowanej w rozpuszczalniku w czasie t;
- C<sub>0</sub> - stężenie substancji na powierzchni próbki ekstrahowanej /gdy roztwór jest w równowadze z rozpuszczalnikiem i ciałem stałym/;
- S - powierzchnia ekstrakcji;
- D - współczynnik dyfuzji;
- V - objętość rozpuszczalnika;
- δ - grubość warstwy dyfuzyjnej, którą można uważać za stałą;

Wyrażenie  $\frac{D \cdot S}{V \cdot \delta}$  w określonych warunkach procesu ekstrakcji jest stałe i oznaczając je przez K równanie 1 można napisać w postaci:

$$K = \frac{-1}{t} \ln \left/ 1 - \frac{Y}{Y_0} \right/ \quad /2/$$

gdzie:

- Y<sub>0</sub> - powierzchniowa koncentracja substancji w ekstrakcie chloroformowym, która nie zmienia się w czasie;
- Y - frakcje wyekstrahowane w czasie t.

Po przekształceniu równania 2 otrzymuje się:

$$\ln \frac{dY}{dt} = \ln /K \cdot Y_0/ = K \cdot t \quad /3/$$

Wartość stałej ekstrakcji K można określić na podstawie wykresu  $\ln \frac{dY}{dt} = f/t/$  jako współczynnik nachylenia prostej.

Yoshii i Yoshimura wyznaczyli wartość energii aktywacji procesu ekstrakcji dla produktów karbonizacji otrzymanych w temperaturach 300, 350 i 400°C na podstawie wykresu  $\lg K = f / \frac{1}{T} /$ . Dla produktów karbonizacji w 300 i 350°C wartość ta jest prawie

taka sama / 2 kcal/mol/ natomiast dla produktu karbonizacji w 400°C wynosi ona 6,2 kcal/mol. Wartość ta jest podobna do tej, jaka spodziewana jest dla procesu dyfuzji. Można więc stwierdzić, że szybkość ograniczająca proces ekstrakcji uzależniona jest od procesu dyfuzyjnego rozpuszczania substancji ekstrahowanej. Wartość energii aktywacji rośnie ze wzrostem wielkości cząsteczek rozpuszczalnych w chloroformie. Zależy również od rozmiarów kapilar produktów karbonizacji /tymi dwoma czynnikami należy tłumaczyć wysoką wartość energii aktywacji dla produktów karbonizacji w 400°C/.

Lazarow i Iwanow twierdzą, że rozpuszczalną w chloroformie substancję należy rozpatrywać jako produkt pośredni dwóch typów kolejnych reakcji, przebiegających z różnymi parametrami kinetycznymi: reakcji tworzenia i reakcji ich rozpadu. Ich zdaniem kinetyka nagromadzenia się ekstrahowalnego materiału, z węgla koksowego może być opisana równaniem pierwszego stopnia, ale tylko w przedziale temperatur 300-400°C, gdzie średnia wielkość energii aktywacji wynosi 32,8 kcal/mol. W przypadku węgla gazowych, na ogół brakuje przedziału, w którym tworzenie się tych substancji odpowiadałoby reakcji I rzędowej, czyli w tym wypadku ekstrahowalny materiał już na początku swego istnienia jest produktem dwóch typów równoległych reakcji, powstawania i rozkładu.

Również Oxley i Pitt [165] twierdzą, że dla dobrego węgla koksującego, tworzenie się ekstraktu chloroformowego przy temperaturze poniżej 400°C podporządkowane jest równaniu kinetyki reakcji pierwszego rzędu z energią aktywacji około 30 kcal/mol.

### 1.4.3. Budowa i własności składników grupowych

Wielu autorów uważa, że ekstrakty węglowe mają charakter koloidalny. W formie bardziej sprecyzowanej teorii tą podał Kreulen [174]. Jego zdaniem, ekstrakty węglowe to organozole składające się z dwóch faz, olejowej - będącej ośrodkiem rozpraszającym i micelarnej - faza rozproszona. Micele składają się z części oleofilnej, czyli substancji zabezpieczającej i oleofobowej, czyli właściwego rdzenia micelarnego. Ośrodek olejowy i substancje zabezpieczające zbudowane są z bituminów, micidele zaś z huminów. Według Kreulena bituminy są spokrewnione z substancjami huminowymi /tworzą się z substancji huminowych przez eliminację grup polarnych/. Między rdzeniem miceli i warstwami ochronnymi działają siły kohezji, które powodują, że te dwie substancje nie mogą być nigdy ilościowo rozdzielone rozpuszczalnikami używanymi do ekstrakcji organicznej. Organozole nie są jednak trwałe, ponieważ ciała ochraniające stopniowo wsiąkają w ośrodek dyspersyjny. Stabilność takiego zolu zależy będzie od napięcia międzyfazowego micidele - ciecz. Dlatego też możliwa jest flotacja otrzymanych organozoli odczynnikami o wyższym napięciu powierzchniowym.

Ponieważ ekstrakcja zachodzi według ciężarów cząsteczkowych, część rozpuszczalna będzie wzbogacona w substancje o mniejszych cząsteczkach, a nierozpuszczalna pozostałość w substancje o większych cząsteczkach.

Korczagina [175] twierdzi, że w skład ekstraktów chloroformowych wchodzi frakcje olejowe, smoły alkoholowo-benzenowe wzbogacone w połączenia tlenowe i asfalteny.

Kölling i Hausigk [85] uważają, że przy ekstrakcji chloro-

formem obok parafin i cykloalkanów ekstrahują się również aromaty zawierające do 5 pierścieni. Występują tu również aromaty mono, bi- i trójcykliczne i ich pochodne /głównie pochodne metylowe/. Przeważają najczęściej aromaty trójpierścieniowe, ale istnieje możliwość występowania również aromatów wyżej pierścieniowych, aż do policyklicznych. W ekstraktach węglowych występują także węglowodory rozgałęzione, najczęściej izoprenoidy. Spośród nich wyróżnia się zwłaszcza pristan, który stanowi 2,6,10,14-tetrametylo-pentadekan.

Brown i Waters 148 stwierdzili, że ekstrakty chloroformowe ze wszystkich węgla koksujących mają przeciętnie około 36 atomów węgla w cząsteczce zasadniczej struktury i około 7 pierścieni skondensowanych. Prawdopodobnie pięć z tych pierścieni jest aromatycznych w ekstraktach z węgla zawierającego 83,5% C i 6 w ekstraktach węgla zawierającego 88% C. Pozostałe pierścienie naftenowe zawierają prawdopodobnie większość wodoru alifatycznego /alifatyczne grupy metylowe/ oddalonego od struktury aromatycznej. Nie wykryto w widmach w podczerwieni mostków metylenowych między pierścieniami aromatycznymi. W ekstraktach węglowych stopień podstawienia aromatycznego jest mniejszy niż w węglach wyjściowych i to tym mniejszy im niższa jest wydajność ekstraktu 171 .

Bardzo ważną rolę w badaniach budowy ekstraktów odgrywa spektrofotometryczna analiza w podczerwieni.

Yoshii i Yoshimura 167 twierdzili, że widma w podczerwieni ekstraktów wykazują absorpcję w zakresie 3030, 2900, 1600, 865, 810 i 750  $\text{cm}^{-1}$  i zauważyli, że widma  $\chi$  frakcji i ekstraktów chloroformowych z węgla ogrzanych są podobne.

Lazarow i Angelowa 155 stwierdzili występowanie w widmach w podczerwieni ekstraktów z węgla ogrzanych maksimum absorpcji

odpowiadającym drganiom rozciągającym wiązań alifatycznych i alicyklicznych C-H /w zakresie 2920 i 2860  $\text{cm}^{-1}$ /, drganiom aromatycznym C-H /w zakresie 700 i 900  $\text{cm}^{-1}$ / i drganiom grup zawierających tlen /970, 1040, 1220, 1275, 1600 i 1700/.

Oelert 98 badając przy pomocy metod spektroskopowych ekstrakt węglowy z węgla wstępnie ogrzanego o składzie elementarnym /83,5% C, 7,12% H, 6,3% O/ stwierdził, że 27% tlenu jest w chinoidowych grupach karbonylowych, a 58% w fenolowych grupach hydroksylowych.

Jasieńko 19 twierdzi, że ekstrakty zawierają więcej węglowodorów hydroaromatycznych i alifatycznych, a pozostałość po ekstrakcji więcej połączeń aromatycznych i skondensowanych.

Z prac 176, 177, 178 wynika, że we wszystkich składnikach grupowych występują podobne pasma odpowiedzialne za absorpcję określonych grup funkcyjnych. Widma te różnią się jednak intensywnością absorpcji, co prawdopodobnie związane jest z różnym składem ilościowym poszczególnych składników grupowych.

Ekstrakty chloroformowe z węgla koksujących są kruchymi brunatno-czarnymi substancjami o temperaturze topnienia w przedziale 100-205°C.

Brown i Waters 48 przyjmują, że ciężar cząsteczkowy ekstraktu chloroformowego wynosi 500 $\pm$ 70, z tendencją do obniżania się w miarę wzrostu uwęglenia węgla wyjściowego. Ciężar cząsteczkowy ekstraktów wzrasta wraz ze wzrostem stężenia roztworu i maleje ze wzrostem stopnia uwęglenia ekstrahowanych węgla.

Ekstrakty chloroformowe z węgla nieogrzanego mają niższy ciężar cząsteczkowy niż ekstrakty z ich karbonizatów.

Wpływ składników grupowych na proces koksowania.

Jednym z celów ekstrakcji było wydzielenie związków, z których składa się węgiel i wyjaśnienie ich wpływu na własności koksownicze.

Van Krevelen [194] wysuwa hipotezę, że za zachowanie się węgla w stanie plastycznym odpowiedzialne jest stężenie metaplastu. Określenie jednak tego stężenia jest trudne, ponieważ nie wiadomo, czy metaplast jest całkowicie rozpuszczalny w chloroformie. Wprawdzie Biełow i współpracownicy [179] stwierdzili, że część ciekła fazy plastycznej ma rozpuszczalność w benzolu, dochodzącą do 50% /należałoby przypuszczać, że w chloroformie będzie rozpuszczać się jeszcze lepiej/, a więc można sądzić, że faza ciekła, a tym samym metaplast odgrywa dużą rolę w procesie spiekania. Również Sarkow [180] uważa, że tworzący się ekstrakt chloroformowy to jakgdyby metaplast.

Brown i Waters [181] sugerują, że w procesie mięknięcia termicznego bituminy /A/ działają jako rozpuszczalnik i plastyfikator w stosunku do składników huminowych /B/, czyli cząsteczki A solwatuja z B w wyniku czego następuje osłabienie wiązań i zwiększenie ruchliwości miceli. W temperaturze 400-450°C, gdy wydajność ekstraktu chloroformowego zaczyna maleć, płynność rośnie, gdyż przejściu wodoru ze składników hydroaromatycznych A do B towarzyszy równoczesny rozkład B przez redukcyjną depolimeryzację w mniejsze micelle, które stają się topliwe. Przy dalszym wzroście temperatury ma miejsce agregacja cząstek B w większe, w wyniku zachodzących reakcji polikondensacji. Cząsteczki te wrastają w sztywną masę na skutek powstawania wiązań poprzecznych i kowalencyjnych C-C. Jeżeli materiał rozpuszczalny w chloroformie zostaje usunięty, a nas-

tępnie wraca do nierozpuszczalnej pozostałości odzyskiwane są mięknięce własności mieszaniny węgla, czyli stan koloidalny jest odwracalny przy usunięciu i dodatku medium dyspersyjnego /A/.

Ihnatowicz i Leśniewski [161] przeprowadzając chloroformową ekstrakcję węgla nieogrzanych i ogrzanych zauważyli, że pozostałość po ekstrakcji węgla nieogrzanego wykazuje jeszcze stosunkowo wysoką spiekalność, natomiast węgle wstępnie ogrzane nie wykazują po ekstrakcji żadnej spiekalności. Dodatek do pozostałości po ekstrakcji węgla ogrzanego wyekstrahowanego chloroformem ekstraktu w ilości równej wydajności nie przywraca mu pierwotnej spiekalności. Ekstrakt odgrywa swoją właściwą rolę w zjawisku spiekania węgla tylko w postaci związanej w całości z resztą substancji węglowej, czyli cały układ węglowy odpowiedzialny jest za własności spiekania.

Również Miroszniczenko i współpracownicy [166] stwierdzili, że po ekstrakcji chloroformowej spiekalność węgla znacznie spada. Zwiększa się natomiast ich gęstość. Pozostałości po ekstrakcji mają wyższą gęstość niż węgiel ogrzany /w węglu ogrzonym są jeszcze obecne substancje rozpuszczalne obniżające ich gęstość/.

Wyniki szeregu prac [176, 177, 178, 182, 183, 184] potwierdzają fakt, że po usunięciu termobituminów, pozostałość poekstrakcyjna wykazuje silny spadek, lub zanik takich własności koksowniczych jak: spiekalność, plastyczność i dylatacja.

Brown i Waters [148] stwierdzili, że maksymalna wydajność ekstraktu zależy od zawartości wodoru, wydajności smoły w 600°C z próby Gray-Kinga i od zawartości witrytu + klarytu.



Istnieje również zależność między wydajnością ekstrakcji chloroformowej, a wskaźnikiem wolnego wydymania [185], logarytmem maksymalnej plastyczności wg Gieselera [186] i dylatacją wg Arnu-Audiberta [187],

Wyniki uzyskane w pracach [182,183,184,176] dla wityrów z węgla koksujących /typ 34,35,36/ potwierdzają wnioski Nadziankiewicza, ale znacznie odbiegają od spostrzeżeń van Krevelena i Dormansa.

Z badań mikroskopowych wynika, że termobituminy mają istotny wpływ na tworzenie się jednorodnej struktury koksu. Koks z termobituminów wykazuje występowanie anizotropii gruboziarnistej, a koks z bituminów jest izotropowy i wykazuje występowanie słabszego wzajemnego powiązania ziarn. Koks z pozostałości po wyodrębnieniu termobituminów jest niespieczony i izotropowy, a z pozostałości po wyodrębnieniu bituminów wykazuje anizotropię gruboziarnistą w postaci łusek /małych i średnich/.

## 1.5. Proces tworzenia się koksu

### 1.5.1. Własności koksownicze węgla a ich struktura

Proces ogrzewania węgla dostarcza makromolekułom substancji węglowej energii, powodując ruch cieplny objawiający się w formie drgań wokół któregoś ze średnich położzeń, nie pozwalający osiągnąć położzeń równowagowych, odpowiadających stopniom swobody ruchów drgających. Efektem tego jest rozluźnienie struktury i rozkład.

Szybkość i głębokość termicznego rozkładu określa temperatura, czas i ciśnienie. Gieguczadzie [106] badając zmiany własności reologicznych węgla w zależności od temperatury rozkładu i czasu

trwania stwierdził, że temperatura wywiera większy wpływ na głębokość destrukcji niż czas jej trwania.

Proces termicznego rozkładu węgla zależy również od środowiska w którym zachodzi. W pewnym stopniu można go rozpatrywać jako proces krakingu węglowodorów. Termiczny rozkład węgla może być przyspieszony przez substancje rozpadające się łatwo na wolne rodniki, a hamowany przez substancje będące akceptorami wolnych rodników [119] .

Tworząca się w czasie ogrzewania plastyczna masa węgla stanowi złożony system heterogeniczny, składający się z fazy stałej, ciekłej i parowo-gazowej [109] . Miedwiediew [108] twierdzi, że plastyczna masa węgla, to układ heterogenny, składający się z cząsteczek wszystkich stopni dyspersji, na powierzchni których mocno zasorbowane są ciekłe produkty termicznego rozkładu węgla. Produkty te zapełniają również wolne miejsca między ziarnami węgla. Można więc przyjąć, że stałe, lub częściowo zmiękczone cząstki węgla to faza zwarta, a produkty ciekłe - środowisko dyspersyjne.

Niskocząsteczkowe produkty termolizy ograniczonej masy węgla odgrywają rolę rozpuszczalnika /plastyfikatora/ w napęczniałym polimerze dopóty, dopóki nie zostaną poddane głębokiemu rozkładowi termicznemu lub kondensacji. Substancje mogące służyć jako plastyfikatory muszą spełniać następujące wymagania:

- a/ posiadać dostatecznie niski ciężar cząsteczkowy,
- b/ posiadać zdolność przetrwania w międzycząsteczkowej przestrzeni wysokomolekularnych produktów termolizy w przedziale temperatur plastyczności danego węgla [110] .

Tworzenie się masy plastycznej i jej własności w dużym stopniu zależą od warunków koksowania. Przy koksowaniu pod

ciśnieniem gazu utrudnione jest ulatnianie się niskomolekularnych produktów rozkładu, w międzycząsteczkowej przestrzeni zwiększa się koncentracja niskocząsteczkowych produktów i wzrasta plastyczność.

Koksowanie z różną szybkością [120] prowadzi do różnych ilościowych i jakościowych stosunków wysoko- i niskocząsteczkowych produktów rozkładu, co warunkuje różny stopień plastyczności.

Rozdrabnianie spiekających się mikroskładników poniżej pewnego przedziału gradacji, prowadzi do obniżenia spiekalności [111] w wyniku zmniejszenia wydajności niskomolekularnych produktów z bardzo małych ziarn i w wyniku zwiększenia się powierzchni niespiekających się komponentów.

Ogólnie przebieg termicznego rozkładu węgla można przedstawić w następujący sposób: pierwotnie zachodzi odszczepienie grup funkcyjnych od elementarnych jednostek strukturalnych [112,113], w pierwszym rzędzie w miejscach osłabionych dzięki obecności wiązań C-O /energia wiązania 70 kcal/mol/, a następnie w miejscach gdzie obecne są wiązania C-C /79,3 kcal/mol/ i C-H /98,7 kcal/mol/.

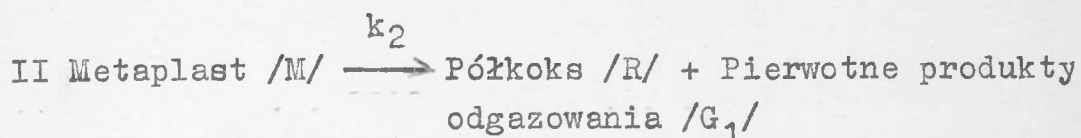
Rdzeń makromolekuł wykazuje dużą odporność termiczną. Peryferyjne części rdzeni elementarnych strukturalnych jednostek ulegają rozkładowi w strefie temperatur 600-700°C z odszczepieniem wysokomolekularnych skondensowanych połączeń aromatycznych, mających trzy i więcej aromatycznych pierścieni i boczne łańcuchy alifatyczne. Oprócz rozkładu peryferyjnych części może zachodzić jeszcze dehydratacja, a następuje kondensacja tworzących się swobodnych wiązań i tworzenie skondensowanych jąder aromatycznych.

Fitzgerald, Chermin i van Krevelen [115,116] proces termicznego rozkładu węgla dzielą na trzy kolejne następujące stadia:

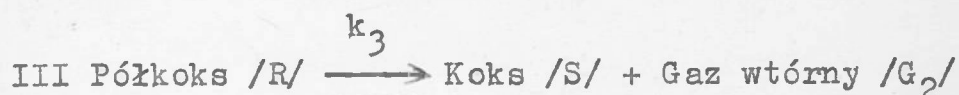
a/ tworzenie się niestabilnej pośredniej fazy metaplastu



b/ przekształcenie się metaplastu w półkoks



c/ formowanie się koksu z półkoku



W pierwszej reakcji tworzy się nietrwała faza pośrednia - metaplast odpowiedzialny za stan plastyczny węgla.

Reakcja druga odpowiada procesowi krakingu, podczas którego masa plastyczna ulega rozkładowi z wydzieleniem smoły i gazu. Reakcji tej towarzyszy powtórna kondensacja metaplastu oraz tworzenie się półkoku. Przy końcu tego procesu następuje resolidacja substancji węglowej.

Reakcja trzecia jest reakcją odgazowania wtórnego. Następuje łączenie się elementów budowy półkoku wskutek wydzielania się metanu i wodoru i tworzenie się koksu.

Trwałość termiczna węgla, szybkość rozkładu i charakter tworzących się produktów zależy od natury węgla, jego składu chemicznego i petrograficznego [107] .

Optymalne własności koksownicze posiadają węgle zajmujące środkową pozycję w szeregu uwęglenia, co związane jest z typem struktury tych węgla /struktura typu cieczy/, a szczególnie z budową rdzeni podstawowych jednostek strukturalnych i ze

sposobem ich powiązania z ugrupowaniami znajdującymi się na narożach.

Struktura węgla niskouwęglonych jest usztywniona wzajemnym międzyczasowym oddziaływaniem tlenowych grup funkcyjnych. Grupy te ulegają rozszczepieniu już we wczesnym stadium ogrzewania, a w ich miejsce tworzą się nowe wiązania chemiczne. Materiał węglowy osiąga strukturę sztywnego usieciowanego polimeru, który przy dalszym ogrzewaniu odszczepia tylko łatwo lotne produkty, nie mogące służyć jako plastyfikatory. Stosunkowo małe lamele tych węgla dają bardzo nietrwałe rodniki reagujące szybko do półkoks. Dlatego też węgle niskouwęglone nie tworzą masy plastycznej w czasie ogrzewania, lub tworzą ją tylko w małych ilościach.

Węgla chude i antracytowe wskutek występowania sił van der Waalsa między stosunkowo dużymi lamelami aromatycznymi wykazują tak dużą stabilność, że <sup>nie</sup>miękną w czasie termicznego rozkładu.

Własności koksownicze składników petrograficznych przyjmują podobnie jak dla węgla macierzystych, najwyższe wartości dla grupy zajmującej środkową pozycję w szeregu uwęglenia. Jedynie fuzynity nie wykazują własności koksowniczych.

Zasadniczymi czynnikami koksotwórczymi są wityrnyty. Wykazują one najlepsze własności koksownicze, są podstawowym czynnikiem wiążącym i dają około 70-85% wydajności koksu [117] ;

Wityrnyt wyodrębniony z węgla zajmujących środkową pozycję w szeregu uwęglenia /charakteryzujący się wysoką wydajnością fazy ciekłej z masy plastycznej/ przenika masę węglową w największym stopniu.

Egzynit tworzy dużo masy plastycznej o małej lepkości, która dobrze rozdziela się między ziarnami wsadu i sprzyja lepszemu

spiekaniu się ziarn, wykazuje wysoką plastyczność i dylatację. Zdaniem niektórych autorów [118] egzynit po termicznym rozkładzie i po wytworzeniu się plastycznego stopu w większej części oddestylowuje w postaci smoły i jest raczej składnikiem smoła a nie koksotwórczym. Koks z egzynitu ma strukturę silnie porowatą.

Van Krevelen [191] i Kröger twierdzą, że mikrynit to materiał całkowicie inertny, zaś Mackowski, Ziółkowski [108] i Jasieńko [19] uważa, że mikrynit węgla koksujących wykazuje pewne własności koksownicze.

Semifuzynit nie przechodzi w stan plastyczny, ale w czasie ogrzewania obserwuje się u niego zmiany form ścian komórek [121].

Autoradiogramy fuzynitu wykazują, że w czasie ogrzewania zachowuje on swoją konfigurację, ale jego ziarna charakteryzują się dobrą zwilżalnością przez ciekłą fazę masy plastycznej.

Sklerotynit nie daje się zidentyfikować w koksach wysokotemperaturowych /podobnie jak mikrynit/, można go natomiast rozpoznać w koksach wytłewnych i średniotemperaturowych [122]. Prawdopodobnie jest to spowodowane rozkładem tych macerałów powyżej 800-900°C.

Badania widm w podczerwieni prób węgla ogrzanych do 250, 350, 375, 400, 550 i 500°C przeprowadzane przez Kekina i Miroszniczenkę [114] wykazały, że: pasmo odpowiadające drganiom grup OH w widmie próby wyjściowej jest wyraźniejsze niż w widmach węgla ogrzanych.

Integralna intensywność pasm pochłaniania wiązań C-H alifatycznych i aromatycznych oraz pierścieni aromatycznych z podwyższeniem temperatury ogrzewania zmienia się nierównomiernie.

W widmach absorpcyjnych produktów karbonizacji otrzymanych w temperaturze 375 do 400°C pasma te są bardziej intensywne niż w widmach prób ogrzanych do innych temperatur.

Wzrost intensywności pasm absorpcji grup CH<sub>2</sub> w widmach prób ogrzanych do 400°C można wyjaśnić tworzeniem się w tej temperaturze węglowodorów cykloparafinowych.

Zwiększenie się stosunku integralnej intensywności pochłaniania aromatycznych wiązań C-H do integralnej intensywności pochłaniania alifatycznych wiązań C-H z podwyższeniem temperatury ogrzewania węgla powyżej 375-400°C wskazuje, że jest to temperatura początku strukturalno-chemicznych przemian, które prowadzą do wzajemnego oddziaływania tworzących się produktów termicznego rozkładu /przebiegają reakcje polikondensacji/.

W widmach węgla ogrzanych do 500°C prawie wszystkie pasma stają się nierozróżnialne.

Optyczna gęstość w obszarze widma ciągłego z podwyższeniem temperatury ogrzewania węgla zmienia się nierównomiernie. Wydaje się, że zmniejszenie gęstości optycznej spowodowane jest tworzeniem się płynnych produktów rozkładu, natomiast ostre zwiększenie /w przypadku węgla ogrzanych powyżej 400°C/ związane jest ze zmianą struktury organicznej masy węgla, uwarunkowanej przebiegiem procesów kondensacji.

### 1.5.2. Struktura koksu

Badania mikroskopowe struktury koksów otrzymanych z węgla całej skali uwęglania pozwoliły stwierdzić, że koksy z węgla od gazowych do antracytowych wykazują występowanie następujących rodzajów anizotropii: drobnoziarnistej, gruboziarnistej, w pos-

taci łusek, pasmowej i kawałkowej [19,123,124] .

Stosując mikroskop elektronowy stwierdzono, że w koksach z witrytów o zawartości części lotnych  $>35\%$  występuje submikronowa mozaika, w koksach z witrytów o zawartości części lotnych około  $35\%$  mozaika o wymiarach około 1 mikrona, a wymiary jednostek mozaikowych w koksach z witrytów wyżej uwęglonych mogą sięgać do kilku mikronów osiągając maksimum dla witrytów zawierających około  $22\% V^b$  [43] .

Struktura mozaikowa składa się z jednostek anizotropowych, często niedokładnie wykształconych, o różnej wzajemnej orientacji optycznej i różnych wymiarach. Wygaszanie przez te jednostki światła spolaryzowanego przy skrzyżowanych nikolach jest różne.

Marsh i Stadler [127] twierdzą, że przestrzenie anizotropowe są to struktury lamel ułożonych raczej jak nagromadzone dyski, niż równoległe do powierzchni. Przestrzenie te mają wielkość mikronów /10-100 $\mu$  /, czyli są kilka tysięcy razy większe niż teoretyczne krystalinity.

Występowanie anizotropii u kokсів uwarunkowane jest odpowiednią strukturą zwartej substancji koksowej, która zależy od:

- a/ typu struktury i jednorodności węgla wyjściowych,
- b/ temperatury karbonizacji,
- c/ sposobu prowadzenia procesu karbonizacji.

Sfera mozaikowa warunkująca istnienie anizotropii tworzy się w różnych temperaturach zależnie od typu węgla.

Sandra i Futura [189] twierdzą, że dominującym czynnikiem wpływającym na tworzenie się różnych tekstur w węglach ogrzanych jest plastyczność i zawartość tlenu w próbce /im wyższa



plastyczność węgla tym większe rozmiary mozaiki/.

Ihnatowicz, Chiche, Deduit, Pregermain i Tournant [125] w produktach karbonizacji węgla zawierających powyżej 7% tlenu nie znaleźli żadnych anizotropowych struktur, w produktach karbonizacji węgla zawierających od 5 do 7% tlenu stwierdzili obecność małych odizolowanych przestrzeni anizotropowych o średnicy poniżej  $1\mu$ , a w produktach karbonizacji węgla zawierających poniżej 5% tlenu przestrzenie anizotropowe były jeszcze większe.

Ruland [133] sugeruje, że tworzenie się sferycznej struktury mezofazy zachodzi w temperaturze  $300-500^{\circ}\text{C}$ , natomiast Taylor [128] uważa, że jeszcze 10 do  $15^{\circ}$  przed punktem resolidacji obserwuje się tylko obecność izotropowego wityrynytu, z nielicznymi wtrąceniami submikronowej mozaiki. W temperaturze około  $480^{\circ}\text{C}$  występują już sfery od 0,5 do  $1\mu$ , które w miarę dalszego wzrostu temperatury rozrastają się kosztem masy plastycznej wityrynytu i kiedy jest ich już odpowiednio dużo, zaczynają łączyć się, zmieniając swoje kontury tak długo, jak długo występuje masa plastyczna. Po zniknięciu masy plastycznej i osiągnięciu punktu resolidacji tworzy się półkoks.

W nieco odmienny sposób interpretuje tworzenie się struktury materiałów węglowych za pośrednictwem mezofazy Fijałkow i współpracownicy [126]. Twierdzą oni, że już w temperaturze  $400^{\circ}\text{C}$  w izotropowej masie paku zaczynają zawiązywać się anizotropowe sferolity, które intensywnie narastają ze wzrostem temperatury kosztem otaczającej je izotropowej fazy. W stadium tym zachodzi łączenie się rozerwanych uprzednio wiązań  $\sigma$  i tworzenie się nowych wiązań C-C, prowadzących do wzrostu systemu pierścieni

węglowych. Tworzy się uporządkowana struktura ciekłych kryształów - sferolitów. W temperaturze 400-450°C, czyli od chwili zawiązania się sferolitów do całkowitego przejścia paku w mezofazę koncentracja wolnych rodników jest stała. Próba po całkowitej przemianie do mezofazy jest cieczą o bardzo dużej wiskozie i jeżeli utrzymuje się przez dłuższy czas w warunkach ciekłych, obszary uporządkowane rozrastają się aż do wielkości 1 mm.

Drugie stadium przemiany zaczyna się przy temperaturze 450°C i charakteryzuje się wewnątrzcząsteczkowymi przemianami mezofazy, polegającymi na reakcjach dehydratacji i szybkim wzroście koncentracji wolnych rodników. Przemiany te inicjują reakcje kondensacji w wyniku których w przedziale 450-460°C mezofaza przechodzi w stan stały dając półkoks. Półkoks ogrzewany dalej zachowuje teksturę mozaikową i orientację warstwową. Wzrasta jednak doskonałość uporządkowania wewnątrz jednostek aż do temperatur powyżej 2500°C [43] .

Heilpern [124] twierdzi, że optyczna anizotropia koksów uzyskanych z węgla gazowego i gazowo-koksowego zmienia się w zakresie temperatur od 700 do 900°C, a powyżej tej temperatury nie ulega zmianie. Anizotropia koksów z węgla ortokokso- wych powyżej 700°C nie ulega wyraźnym zmianom, a anizotropia koksów z węgla meta- i semikoksowych wzrasta aż do temperatury 1300°C /związane jest to prawdopodobnie z dużą wielkością rdzenia podstawowej jednostki strukturalnej i wysoką odpornością termiczną tych węgli/.

Zdaniem Walkera [129] na tworzenie się ciekłych organicznych kryształów mezofazy ma wpływ zwiększająca się ilość makromolekuł aromatycznych o dużych wymiarach, jakie powstają

w reakcjach dehydrogenacji i kondensacji oraz wzrost ruchliwości cząsteczek płaskich, mający miejsce z podwyższeniem temperatury i pozwalający na ich uporządkowanie.

Brooks i Taylor [43] sugerują, że szybkość wzrostu mozaiki ma wpływ również na temperaturę, czas /im niższa szybkość karbonizacji, tym więcej tworzy się większych sfer/ oraz mieszanie.

Obecnie czynione są próby ilościowej interpretacji anizotropii [124, 130, 131] .

Heilpern [124] znalazła powiązanie między wielkością obszarów anizotropowych, a innymi własnościami fizykochemicznymi koksu. Wraz ze wzrostem obszarów anizotropowych wzrasta gęstość rzeczywista, wytrzymałość substancji porowatej i mikrotwardość koksu, a maleje ścieralność koksu/M 10, oporność i porowatość oznaczona mikroskopowo.

W procesie karbonizacji zachodzi wzrost wymiarów i ilości warstw /złożonych ze skondensowanych systemów aromatycznych/ ułożonych równolegle w grupach oraz zmienia się stopień ich uporządkowania w kierunku prostopadłym do warstw. Charakter tych zmian zależy od typu węgla i temperatury karbonizacji. W temperaturze 450°C obserwujemy wzrost ostrości pasma 002 i 100. Na rentgenogramach produktów karbonizacji wszystkich typów węgla otrzymanych w 600°C występuje trzecie pasmo w miejscu położenia prążków grafitu o wskaźnikach 110 i 112, a na rentgenogramach koksów otrzymanych w temperaturze 900°C występują już cztery pasma interferencyjne; I odpowiadające prążkowi grafitu 002, II- 100, III-zarys pasma 004 i IV- między prążkami grafitu 110 i 112. Zmiana odległości płaszczyzn  $d_{002}$  dla różnych węgla i różnych temperatur karbonizacji przedstawiona została przez Jasieńkę [93] .

Podobny przebieg zmian dla węgla angielskich stwierdził Diamond [134]. Podczas ogrzewania węgla bez dostępu powietrza wraz z wydzielaniem się części lotnych powstających z ugrupowań umieszczonych na narożach małych gron struktury, zachodzi tworzenie się większych warstw. Towarzyszą temu zmiany w odległościach C-C w warstwach i między warstwami. Lepsze upakowanie warstw w zakresie 500°C związane jest z ubytkiem znacznej części nieuporządkowanych obszarów struktury. W temperaturze 500-600°C zachodzi wzrost wielkości warstw wskutek łączenia się warstw sąsiednich. Powyżej 700°C stopień uporządkowania warstw wzrasta, chociaż odległości między warstwami również wzrastają /u węgla wysokouwęglonych/.

Diamond [134] zaś uważa, że poprawa uporządkowania związana jest z utratą alifatycznych ugrupowań OH, które przeszkadzają w równoległym porządkowaniu się.

Kessler i Vecerikowa [135], Jasieńko [19,93,123] oraz Gagarina i współpracownicy [136] stwierdzili, że w procesie karbonizacji w miarę odszczepiania łańcuchów bocznych i aromatyzacji związanej ze wzrostem płaszczyzn, odległości między warstwicami 002 maleją według krzywych hiperbolicznych, przy czym najniższe wartości osiąga się dla węgla koksujących, co wskazuje, że w produktach karbonizacji tych węgla występuje największe zbliżenie warstwic. Koksy otrzymane z węgla koksujących wykazują największe wysokości krystalitów. Wartości  $L_c$  dla koksów otrzymanych z węgla niskouwęglonych i  $L_a$  są znacznie wyższe niż dla węgla.

Zwiększenie szybkości ogrzewania prowadzi do większego zbliżenia warstw węglowych z zachowaniem ogólnego charakteru zmian  $d_{002}$ .

Wysokość krystalitów rośnie przy wzroście szybkości ogrzewania  
136 .

Wyniki przytoczonych wyżej badań zdają się potwierdzać pogląd Franklin 137 , że struktura produktów karbonizacji substancji organicznych zależy nie tylko od stosowanej temperatury ale również od rodzaju materiału wyjściowego.

Pod koniec lat sześćdziesiątych na rynkach międzynarodowych zaczęło wyraźnie wzrastać zapotrzebowanie na węgiel koksujący. Ze względu na silny deficyt węgla koksujących i wyżej uwęglonych występujących w Polsce ogromnego znaczenia nabrały prace przy udostępnianiu do wydobycia złóż węgla występujących w Rybnickim Okręgu Węglowym.

Już Roga 140 w swojej pracy doktorskiej stwierdził: "Wszelka charakterystyka badanych węgla może mieć pełną wartość tylko w tym przypadku, o ile określone własności węgla danego zagłębia porówna się równocześnie z własnościami typowych węgla kamiennych złóż węglowych w całej skali geologicznej od antracytu do najmłodszych węgla gazowo-płomiennych". Uwaga ta znalazła potwierdzenie w licznych pracach prowadzonych w naszym Instytucie.

Mimo istnienia obszernej literatury dotyczącej węgla ROW brak było systematycznych prac nad ustaleniem zależności własności węgla od ich struktury. Wydawało się więc celowym podjęcie badań nad tym zagadnieniem na węglach całej skali uwęglenia występujących w ROW-ie ze szczególnym uwzględnieniem nowych metod, takich jak; zdolność odbicia światła, badania rentgenograficzne węgla i koksów, strukturalne badania mikroskopowe

koksów i badania spektroskopowe w podczerwieni oraz natury węgla koksujących.

Celowość takiego zakresu pracy zdaje się potwierdzać spostrzeżenie Termitnej 145, która badając własności węgla tego samego stopnia zwęglenia, lecz z różnych zagłębi, doszła do wniosku, że w każdym zagłębiu związek pomiędzy składem petrograficznym i własnościami technologicznymi ma swój odrębny charakter określony budową materiału wyjściowego.

## II. CEL PRACY

Celem pracy było poznanie:

a/ własności chemicznych, technologicznych i struktury węgla w skali uwęglania od płomiennych do antracytowych, występujących w różnych warstwach stratygraficznych na całym obszarze Rybnickiego Okręgu Węglowego;

b/ budowy typowych węgla koksujących z Rybnickiego Okręgu Węglowego przy zastosowaniu metody termosolwolizy i badań wydzielonych składników grupowych.

### III. METODYKA PRACY

Część doświadczalna pracy obejmuje dwa zagadnienia:

- a/ badanie własności węgla z ROW;
- b/ badanie budowy węgla koksujących z ROW.

Własności chemiczne.

Własności chemiczne ustalono na podstawie wyników analizy technicznej i analizy elementarnej ograniczonej do oznaczania węgla, wodoru i siarki.

Wilgoć oznaczono wg PN/C-04326

Części lotne w węglach PN/C-04328

Części lotne w koksach PN/C-04303

Popiół w węglach PN/C-04329

Popiół w koksach PN/C-04301

Węgiel i wodór PN/C-04340

Ciepło spalania PN/C-04513

Siarke metodą Seuthego

Własności koksownicze.

Z własności koksowniczych oznaczono:

Zdolność spiekania metodą Rogi wg PN/C-04332

Wskaźnik wolnego wydymania PN/C-04515

Plastyczność metodą Gieselera PN-63/C-04536

Własności dylatometryczne metodą Arnu-Audiberta wg  
PN-59/c-04346.

Analiza petrograficzna.

Analizę petrograficzną wykonano na szlifach ziarnowych < 1 mm przy pomocy mikroskopu metalograficznego firmy Reicherta, zao-



patrzonego w stolik integracyjny z licznikiem firmy Rathenow. Jako substancję wiążącą stosowano żywicę epoksydową Epidian V zmieszaną z utwardzaczem Z-1 w stosunku wagowym 10:1. Po utwardzeniu, szlify polewano na mokro na papierach ściernych 40, 60, 100, 180, 240, 320, 360, 400, 500, 600 i 800, a następnie na filcu stosując koloidalny roztwór  $Al_2O_3$ . Do badań struktury koksów stosowano szlify kawałkowe / w przypadku koksów spieczonych/ lub ziarnowe. Badania przeprowadzono w świetle zwykłym i spolaryzowanym.

Zdolność odbicia światła.

Zdolność odbicia światła oznaczono na aparaturze składającej się:

- a/z mikroskopu metalograficznego MIN-8 z transformatorem i źródłem światła /produkcji radzieckiej/;
- b/ nasadki fotometrycznej FME 1 z fotopowielaczem PEZ 51 /zakres czułości spektralnej 300-820 m/ i zasilaczem stabilizowanym PU-FME 2 /produkcji radzieckiej/;
- c/ mikroamperomierza M 265, PU-PME 1.

Nasadka fotometryczna z fotopowielaczem umieszczona jest na mikroskopie w miejsce okularu przy pomocy połączenia gwintowego.

W aparaturze można wyróżnić trzy oddzielne układy: optyczny i dwa elektryczne.

Układ optyczny umożliwia skierowanie wiązki światła na badaną powierzchnię szlifów węglowych, a po odbiciu od szlifów na katodę fotopowielacza oraz do okularu.

Układy elektryczne umożliwiają stabilizację źródła światła, zasilanie fotopowielacza oraz pomiar natężenia fotopądów wzbudzonych w fotopowielaczu pod wpływem światła odbitego od badanej

powierzchni.

Oznaczenie zdolności odbicia światła polega na kolejnych pomiarach natężenia fotoprądów wzbudzonych w fotopowielaczu pod wpływem światła odbitego od powierzchni badanego węgla  $I_x$  oraz od powierzchni substancji wzorcowej  $I_w$  o znanej zdolności odbicia światła  $R_w$ .

W badaniach stosowano następującą optykę:

- achromatyczny obiektyw imersyjny 30x0,65 /190/
- okular Huygensa x 10
- filtr monochromatyczny do wydzielania światła o długości fali  $\lambda = 585 \mu\text{m}$ .

Do pomiaru używano olej imersyjny cedrowy o współczynniku załamania światła  $n = 1,515$ .

Jako wzorzec stosowano płytkę szklaną TF 5 o zdolności odbicia światła  $R_w = 0,68\%$  dla długości fali  $\lambda = 585 \mu\text{m}$ .

Starano się, by badany szlif był próbą reprezentatywną dla danego węgla i miał gładką powierzchnię pozbawioną reliefu i rys.

Pomiar zdolności odbicia światła wykonano w następujący sposób:

- a/ ustalono zakres czułości przyrządu i położenie zerowe;
- b/ zmierzono natężenie światła rozproszonego  $I_0$ ;
- c/ zmierzono natężenie światła odbitego od powierzchni wzorcowej  $I_w$ ;
- d/ zmierzono natężenie światła odbitego od powierzchni badanego szlifu.

Zdolność odbicia światła  $R_x$  obliczono według następującego wzoru:

$$R_x = \frac{I_x - I_0}{I_x - I_0} \cdot R_w\%$$

gdzie:

Rx - zdolność odbicia światła badanej próbki /%/

Rw - zdolność odbicia światła wzorca = 0,68 /%/

Ix - natężenie światła odbitego od powierzchni badanego węgla / $\mu$ A/

Iw - natężenie światła odbitego od powierzchni wzorca / $\mu$ A/

Io - natężenie światła rozproszonego w przyrządzie / $\mu$ A/.

#### Proces koksowania.

Proces koksowania przeprowadzono w aparacie Gray-Kinga oznaczając równocześnie wydajność produktów odgazowania. Próbki węgla o uziarnieniu 0,2 mm w ilości 15 g umieszczone w retorce kwarcowej na długości 15 cm, ogrzewano w specjalnym piecu z szybkością 5<sup>o</sup>/min do temperatury 900<sup>o</sup>C i w tej temperaturze utrzymywano próbkę przez 30 min. Wydzielające się produkty odgazowania odbierano w odpowiednich odbieralnikach. Otrzymane koksy oceniano przez porównanie z typowymi wzorcami koksów Gray-Kinga. W badaniach strukturalnych stosowano strukturalną analizę rentgenowską i mikroskopową oraz spektroskopowe badania w podczerwieni.

#### Badania rentgenograficzne.

W celu przeprowadzenia badań rentgenowskich z próbek usunięto substancję mineralną, traktując je najpierw rozcieńczonym kwasem solnym, następnie kwasem fluorowodorowym i stężonym kwasem solnym według metody podanej w PN-59/C-04185. Zdjęcia rentgenowskie wykonano na aparacie "Mikrometa" metodą Debye'a-Scherrena w kamerach zamkniętych o średnicy 86,15 mm, stosując promieniowanie  $CuK\alpha$ , filtr Ni, natężenie 15 mA, napięcie 40 kV i czas naświetlania 4 godziny. Zdjęcia fotometrowano na

fotometryczne  
mikroskopie firmy Zeissa przy powiększeniu pięciokrotnym i stałym napięciu 10 V. Odczyty wykonano co 0,2 mm.

Na podstawie otrzymanych wyników wykreślano krzywe fotometryczne podające zależność intensywności zaczernienia od kąta z których odczytano odległości między miejscami maksymalnych zaczernień oraz wyznaczono połówkowe szerokości pasm. Kąty odbłyску, odległości płaszczyzn sieciowych oraz wielkości kryształitów obliczono na podstawie następujących wzorów:

$$\Theta = \frac{1.90}{2\pi R}, \quad d = \frac{n \cdot \lambda}{2 \cdot \sin \Theta}, \quad L = \frac{k \cdot \lambda}{\eta \cdot \cos \Theta}$$

gdzie:

l - odległość między maksimami zaczernień pasm

$\lambda$  - długość promieniowania rentgenowskiego wynosząca dla Cuk<sub>1,2</sub> - 1,5424 Å

R - promień kamery wynoszący 43,075 mm

d - odległość płaszczyzn sieciowych

$\Theta$  - kąt odbłyску

L - L<sub>c</sub> lub L<sub>a</sub> zależnie od stałej k

L<sub>c</sub> - wysokość kryształitów

L<sub>a</sub> - średnica kryształitów

$\eta$  - B - b, gdzie B zmierzona połówkowa szerokość pasma

b - szerokość pasma substancji wzorcowej

b = 0,52 mm

Spektroskopowe badania w podczerwieni<sup>x</sup>.

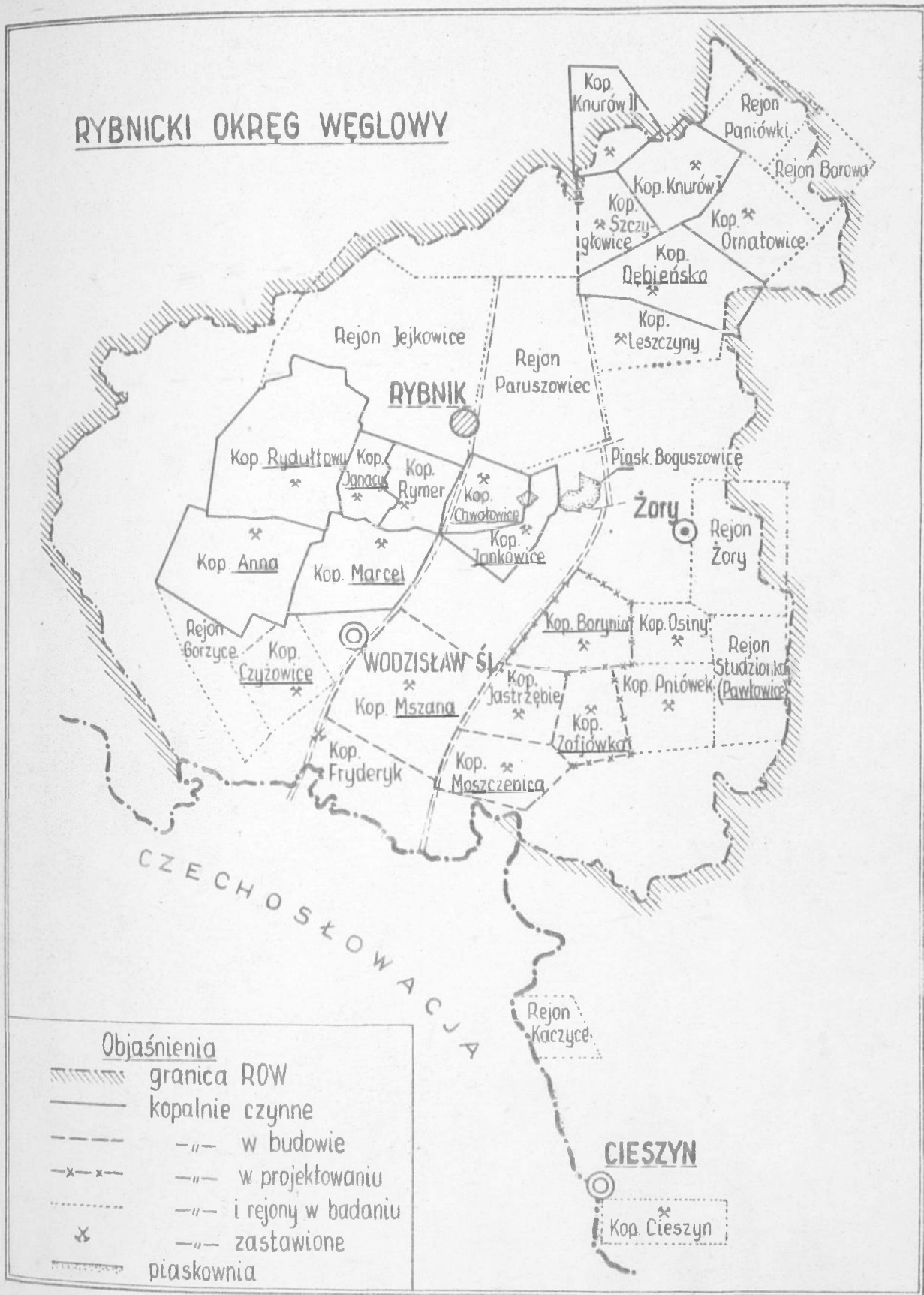
Spektrofotometryczną analizę w podczerwieni przeprowadzono stosując zawiesiny badanych substancji w bromku potasu.

---

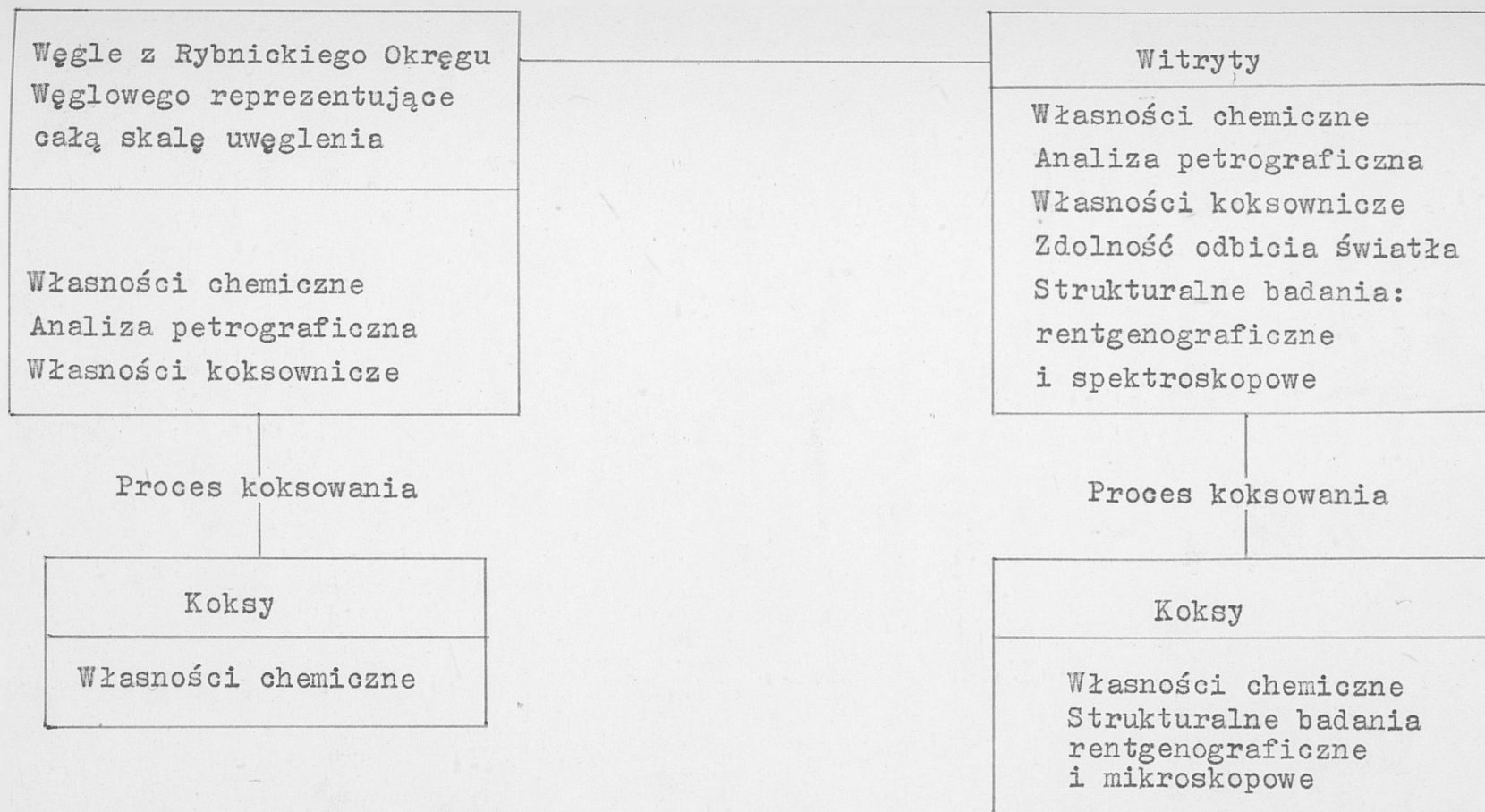
<sup>x</sup> Spektroskopowe badania w podczerwieni wykonane zostały w pracowni spektroskopowej Centralnego Laboratorium Politechniki Wrocławskiej.

Próby przygotowano przez długotrwałe rozcieranie substancji między zmatowiałymi szybkami szklanymi, zwilżonymi bromkiem potasu, a następnie prasowano je pod wysokim ciśnieniem w silnie przeświecające pastylki. Krzywe absorpcyjne widm w podczerwieni wykonane zostały przy użyciu spektrofotometru dwuzwiązkowego typu Zeissa.

Składniki grupowe wyodrębniano z węgla ortokoksowych ekstrahując węgiel nieogrzany i ogrzany chloroformem.



Rys.5 Rozmieszczenie kopalń w Rybnickim Okręgu Węglowym



Rys.6 Schemat badań własności i struktury węgla i witrytów z Rybnickiego Okręgu Węglowego

#### IV. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

##### 4.1. Własności chemiczne, technologiczne i struktura węgla z Rybnickiego Okręgu Węglowego, wydzielonych witrytów i otrzymanych z nich koksów

Przedmiotem badań były próby bruzdowe i próby z wierceń geologicznych węgla całej skali uwęglenia występujące w Rybnickim Okręgu Węglowym pobrane w ten sposób, by reprezentowały cały obszar ROW i możliwie wszystkie warstwy stratygraficzne.

Rozmieszczenie kopalń, z których pobrano próby do badań zaznaczono na mapce rys. 5 /podkreślono nazwy kopalń/.

Przedmiotem badań były następujące próby węgla:

Próby bruzdowe:

- a/ Węgiel płomienny z kopalń
  - Chwałowice warstwy rudzkie
  - Chwałowice warstwy orzeskie
  - Jankowice warstwy siodłowe
  
- b/ Węgiel gazowo-płomienny z kopalń
  - Ignacy warstwy porębskie
  - Jankowice warstwy porębskie
  
- c/ Węgiel gazowy z kopalń
  - Rydułtowy warstwy porębskie
  - Marcel warstwy porębskie
  - Anna warstwy jakłowieckie
  
- d/ Węgiel gazowo koksowy z kopalń
  - Dębieńsko warstwy orzeskie
  - 1 Maja warstwy porębskie



- e/ Węgiel ortokoksowy z kopalń
- Zofiówka warstwy rudzkie
  - Moszczenica warstwy rudzkie
  - Moszczenica warstwy siodłowe
  - Borynia warstwy rudzkie
  - 1 Maja warstwy jakłowieckie
  - Czyżowice warstwy siodłowe

Próby z wierceń geologicznych:

- f/ Węgiel ortokoksowy z odwiertu Suszec
- g/ Węgiel semikoksowy z odwiertu Warszowice
- h/ Węgiel chudy z odwiertu Warszowice
- i/ Węgiel antracytowy z odwiertu Warszowice

Z prób bruzdowych wydzielono ręcznie witryt, zaś z prób z wierceń geologicznych witryt wydzielono na drodze wzbogacania w cieczach ciężkich /w mieszaninie czterochlorku węgla i toluenu o ciężarze właściwym  $1,40 \text{ g/cm}^3$  dla węgla typ 35.2 i 37 i o ciężarze właściwym  $1,50 \text{ g/cm}^3$  dla węgla typ 38 i 41/.

Do wzbogacania stosowano zawiesiny zawierające 100 g węgla w 1 litrze roztworu czterochlorku węgla i toluenu. Rozdział zawiesin po odstaniu się przeprowadzano na wirówce wykonującej około 5000 obrotów/min. Frakcję witrynitową suszono w suszarce próżniowej. Czystość wydzielonych koncentratów oznaczono mikroskopowo.

#### 4.1.1. Własności chemiczne węgla i witrytów

Schemat badań węgla i wydzielonych z nich witrytów przedstawiono na rys. 6.

Wyniki analizy technicznej i elementarnej oraz ciepła spalania węgla i witrytów podane są w tablicy 4.

Na rys. 7,8,9 i 10 przedstawiono zmiany zawartości wilgoci higroskopijnej, pierwiastka C i wodoru oraz ciepła spalania w procesie uwęglania.

Omówienie wyników oznaczeń własności chemicznych.

Zawartość części lotnych w węglach i wityrytach maleje w miarę postępującego procesu uwęglania /od 39,90% do 11,37% dla węgla i od 43,82% do 8,15% dla wityrytów/, przy czym zawartość części lotnych wityrytów jest prawie równa lub wyższa od zawartości części lotnych węgla /od płomiennych do ortokoksowych/. Próby węgla od ortokoksowych do antracytowych zawierają więcej części lotnych niż wydzielone z nich wityryty.

Wilgoć w węglach i wityrytach maleje w miarę postępującego procesu uwęglania osiągając minimum dla węgla chudych, a następnie nieznacznie wzrasta dla węgla antracytowych. Węgiel gazowo-koksowy z kopalni 1 Maja i węgiel gazowy z kopalni Rydułtowy wykazują stosunkowo niską zawartość wilgoci /1,27% i 2,23%/, a węgiel gazowo-płomienny z kopalni Jankowice i wityryt z węgla płomiennego z kopalni Chwałowice pokład 401 stosunkowo wysoką zawartość wilgoci /3,28% i 8,26%/. W węglach od płomiennego do gazowo-koksowego obserwuje się niższą zawartość wilgoci niż w wityrytach, a w węglach ortokoksowych i wyżej uwęglonych wyższą lub taką samą jak w wityrytach.

Zawartość popiołu w próbach bruzdowych węgla wahała się od 4,45% /węgiel ortokoksowy z kopalni Moszczenica/ do 13,42% /dla węgla płomiennego z kopalni Chwałowice pokład 401/. Tylko węgiel gazowy z kopalni Marcel i węgiel ortokoksowy z kopalni Czyżowice był bardziej zapopielony /20,63%, 18,17%/. Do dalszych badań węgle te zostały wzbogacone w czterochlorku węgla i toluenie.

Zawartość popiołu w witrytach jest znacznie niższa i waha się od 0,61 /dla witrytu z węgla ortokoksowego z kopalni Moszczenica pokład 505/ do 2,98 /dla witrytu z węgla gazowego z kopalni Marcel/. Witryt z węgla ortokoksowego z kopalni Czyżowice zawierał 4,43% popiołu.

Zawartość pierwiastka C wzrasta w miarę postępującego procesu uwęglenia w węglach i witrytach /silnie od węgla płomiennych do ortokoksowych, a potem nieco wolniej/, a zawartość wodoru maleje. Witryty zawierają więcej pierwiastka C i wodoru niż węgle wyjściowe. Węgle; płomienny z kopalni Chwałowice pokład 356, gazowy z kopalni Marcel, gazowo-koksowy z kopalni Dębieńsko zawierają więcej wodoru niż witryty, a węgle płomienne z kopalni Jankowice, gazowo-płomienny z kopalni Ignacy, ortokoksowy z kopalni Zofiówka i z kopalni Borynia więcej pierwiastka C niż witryty.

Węgle; płomienny z kopalni Chwałowice pokład 356, gazowo-koksowy z kopalni 1 Maja i ortokoksowy z kopalni Czyżowice oraz witryt z kopalni Czyżowice wykazują stosunkowo dużą, a węgiel z kopalni Jankowice pokład 505 stosunkowo małą zawartość wodoru.

Ciepło spalania węgla rośnie w miarę postępującego procesu uwęglenia osiągając maksimum dla węgla ortokoksowych, a następnie nieznacznie maleje dla węgla wyżej uwęglonych.

#### 4.1.2. Własności koksownicze węgla i wydzielonych witrytów

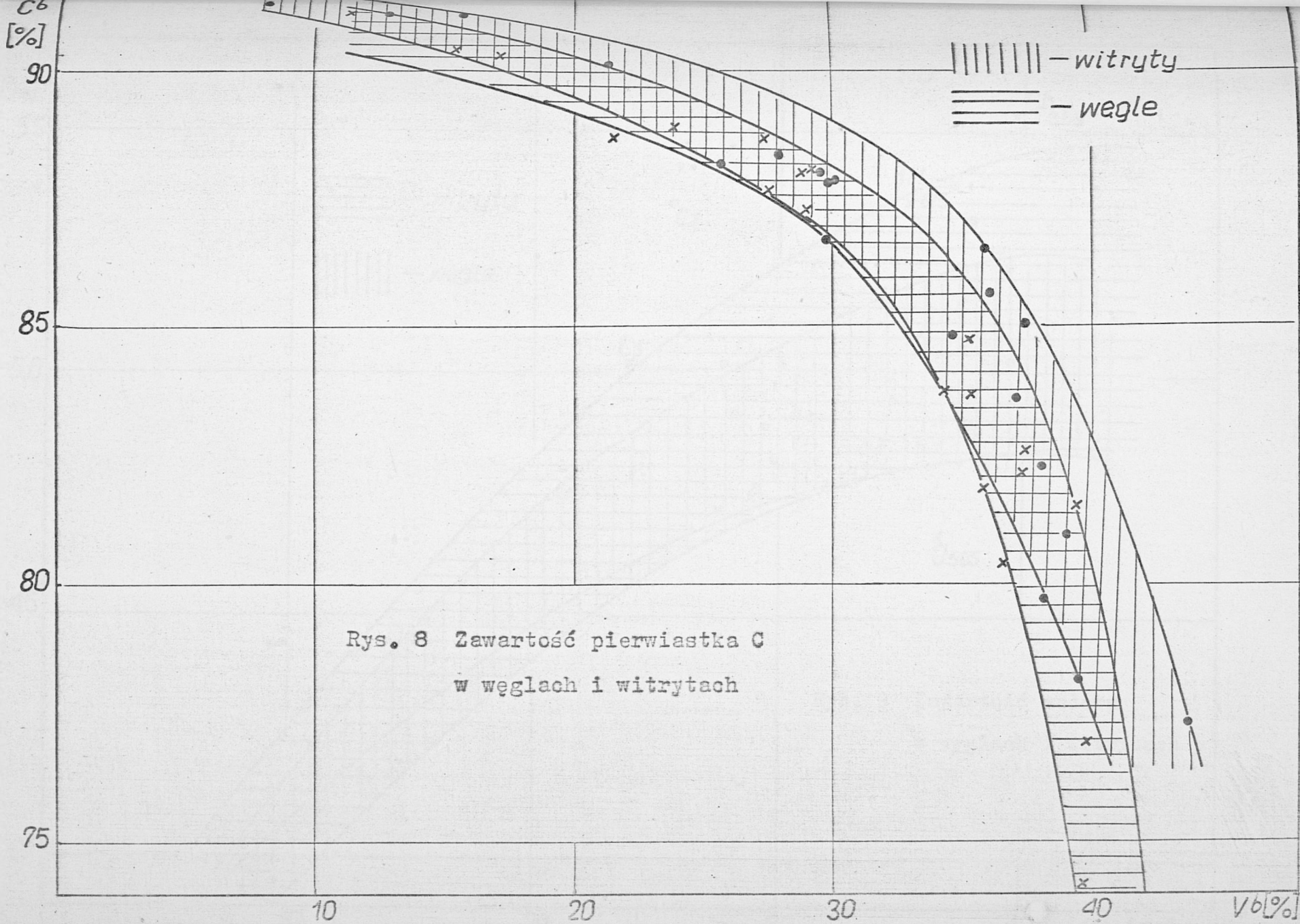
Wyniki oznaczeń własności koksowniczych przedstawione są w tabelicy 5. Zmiana zdolności spiekania w zależności od stopnia uwęglenia przedstawiona jest na rys. 10, a zmiana wskaźnika wolnego wydymania węgla i witrytów na rys. 11.

Tablica 4

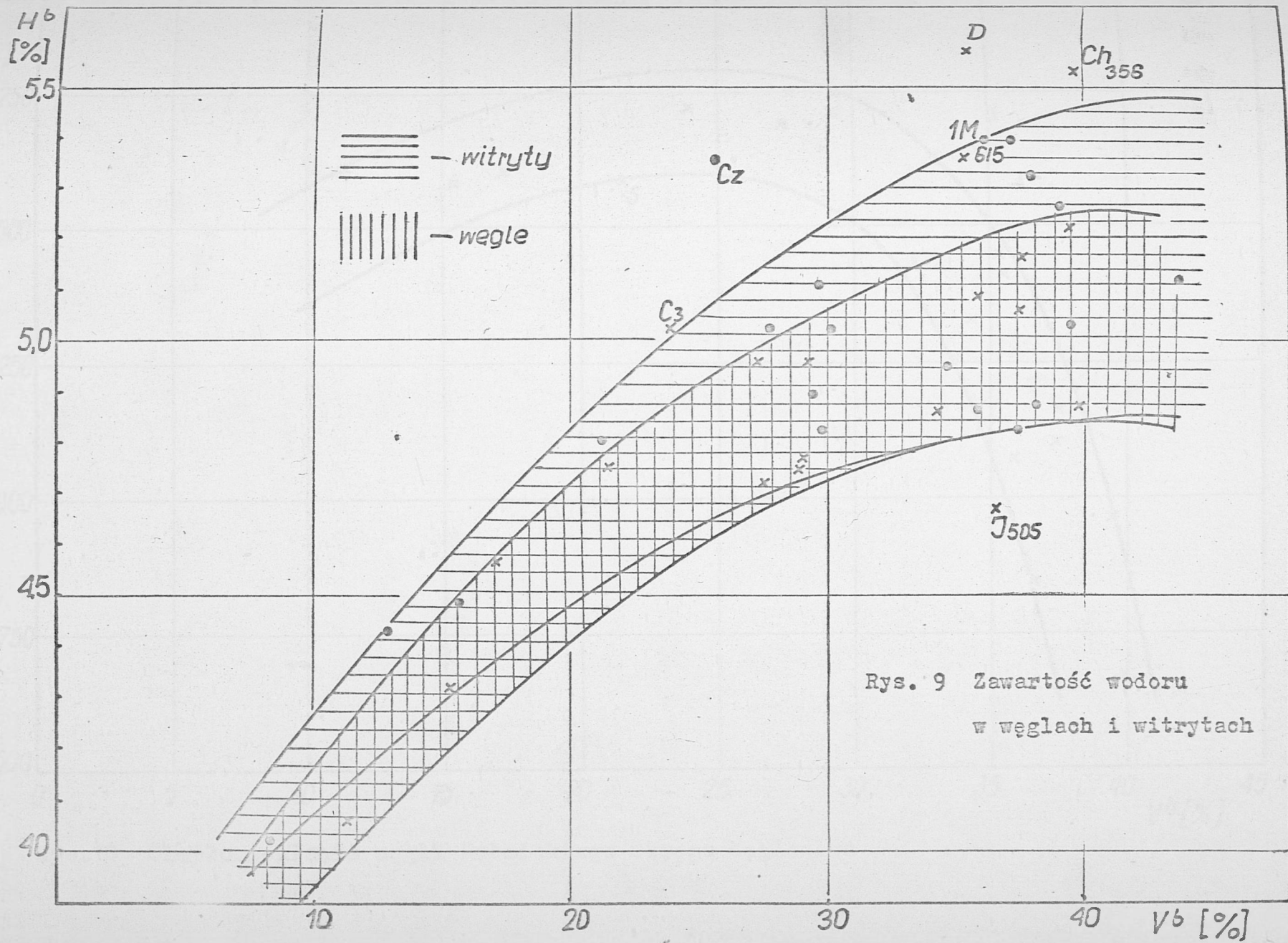
Własności chemiczne węgla i wityrytów z Rybnickiego Okręgu Węglowego

Lp.	Rodzaj próby	Typ węgla	Węgiel							Wityryt							Zdolność odbicia światła R %
			W <sup>a</sup> %	A <sup>a</sup> %	V <sup>b</sup> %	C <sup>b</sup> %	H <sup>b</sup> %	S <sup>a</sup> %	O <sup>b</sup> cal/g	W <sup>a</sup> %	A <sup>a</sup> %	V <sup>b</sup> %	C <sup>b</sup> %	H <sup>b</sup> %	S %		
1	Węgiel płomienny kop. Chwałowice pokł. 401	31	6,87	13,42	39,90	76,94	4,87	1,89	7674	8,26	1,71	43,82	77,30	5,12	0,98	0,69	
2	Węgiel płomienny kop. Chwałowice pokł. 356	31	5,49	11,83	39,72	74,19	5,54	1,33	72,69	6,28	1,88	39,54	78,19	5,03	0,72	0,64	
3	Węgiel płomienny kop. Jankowice	31	5,01	5,88	36,59	80,38	4,67	1,11	78,46	5,19	0,68	38,15	79,70	4,87	0,45	0,69	
4	Węgiel gazowo-płomienny kop. Ignacy	32	4,76	8,98	39,52	81,48	5,22	1,03	7961	5,13	2,50	39,13	80,98	5,26	0,55	0,80	
5	Węgiel gazowo-płomienny kop. Jankowice	32	3,28	12,78	37,39	82,17	5,06	1,17	8100	3,55	2,44	38,08	82,31	5,32	1,02	0,78	
6	Węgiel gazowy kop. Rydułtowy	33	2,23	7,42	37,56	82,60	5,16	1,24	8160	2,79	2,82	37,20	83,62	5,39	0,76	0,97	
7	Węgiel gazowy kop. Marcel	33	2,89	7,32	35,95	81,82	5,09	0,74	8073	2,98	1,79	37,51	85,07	4,82	0,53	1,04	
8	Węgiel gazowy kop. Anna	33	2,41	6,98	34,43	83,78	4,86	0,98	8331	2,79	1,63	34,77	84,82	4,95	0,79	0,98	
9	Węgiel gazowo-koksowy kop. Dębieńsko	34	2,23	13,15	35,52	83,65	5,58	0,91	8415	2,32	2,37	35,90	86,45	4,86	0,80	0,96	
10	Węgiel gazowo-koksowy kop. 1 Maja	34	1,27	11,95	35,40	84,79	5,36	2,79	8449	1,28	2,09	36,19	85,58	5,38	1,82	0,97	
11	Węgiel ortokoksowy kop. Zofiówka	35	1,35	8,33	29,30	88,00	4,96	0,88	8750	1,18	2,22	29,61	87,97	4,89	0,75	1,22	
12	Węgiel ortokoksowy kop. Moszczenica pokł. 505	35	1,13	4,45	29,11	87,26	4,77	1,09	8710	1,10	0,61	30,24	87,84	5,02	0,52	1,19	
13	Węgiel ortokoksowy kop. Borynia	35	1,45	7,27	28,92	87,94	4,75	0,60	8640	1,09	0,78	29,70	86,59	5,11	0,35	1,09	
14	Węgiel ortokoksowy kop. Moszczenica pokł. 417	35	1,07	5,09	27,70	87,62	4,72	1,28	8750	1,04	1,30	29,92	87,83	4,82	0,51	1,32	
15	Węgiel ortokoksowy kop. 1 Maja	35	1,00	6,50	27,40	88,64	4,96	0,70	8693	1,00	0,90	27,98	88,35	5,02	0,56	1,25	
16	Węgiel ortokoksowy kop. Czyżowice	35	1,29	8,43	23,96	88,05	5,02	1,25	87,21	0,93	4,43	25,74	88,12	5,35	0,82	1,25	
17	Węgiel ortokoksowy Suszec	35	0,88	9,20	21,59	88,64	4,75	1,21	8581	0,83	1,39	21,31	90,21	4,80	0,77	1,46	
18	Węgiel semikoksowy Warszowice	37	0,86	9,44	17,21	90,36	4,57	0,72	8603	0,85	1,55	15,72	91,43	4,48	0,66	1,70	
19	Węgiel chudy Warszowice	38	0,83	7,29	15,43	90,43	4,32	0,59	8583	0,78	0,92	12,90	91,46	4,43	0,40	1,79	
20	Węgiel antracytowy Warszowice	41	0,98	9,34	11,37	91,51	4,06	0,45	8614	0,94	0,76	8,15	91,80	4,03	0,44	2,36	

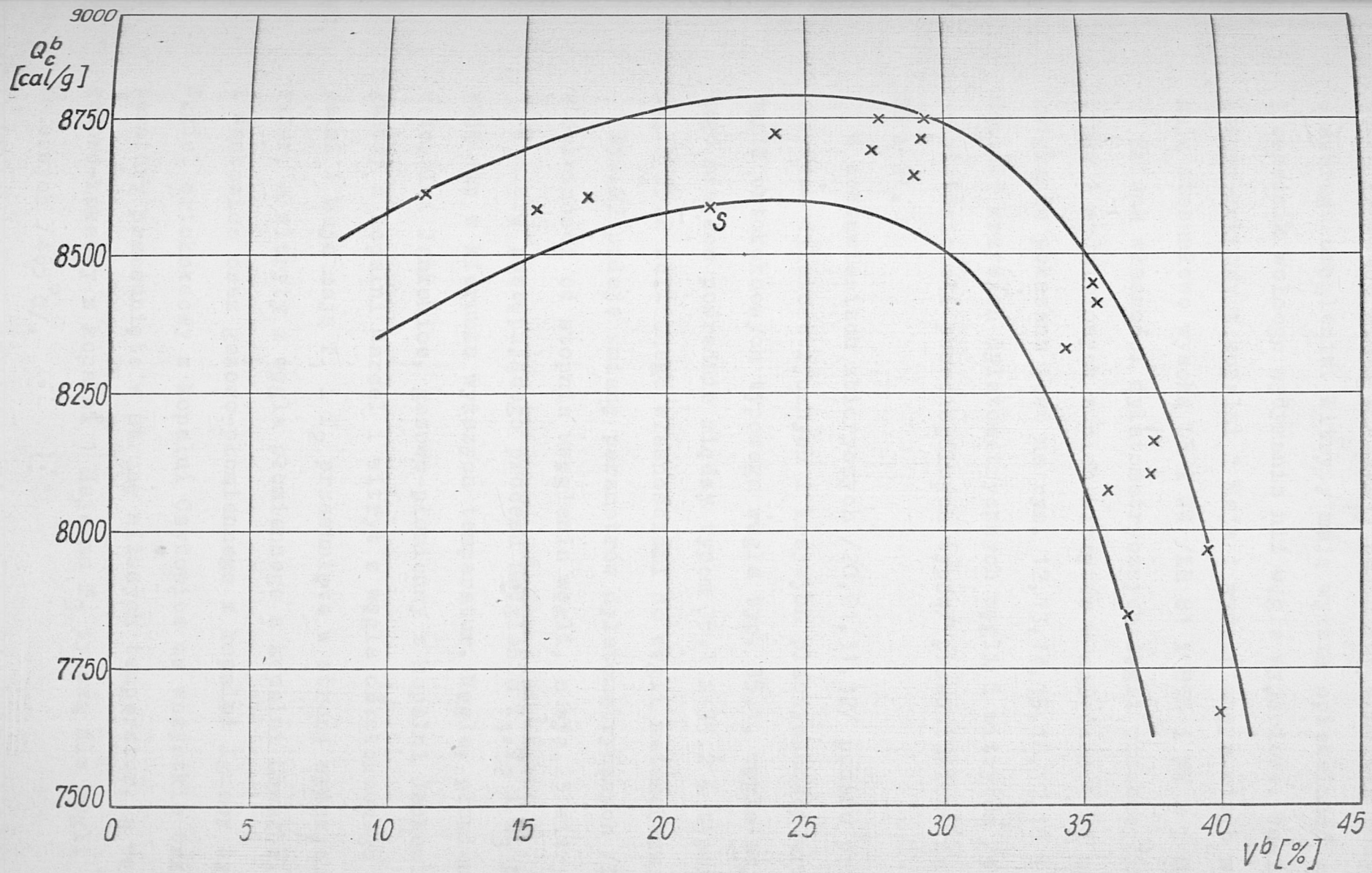




Rys. 8 Zawartość pierwiastka C  
 w węglach i witrytach



Rys. 9 Zawartość wodoru  
 w węglach i witrytach



Rys.10 Ciepło spalania węgla Rybnickiego Okręgu Węglowego



Najwyższą spiekalność i najwyższy wskaźnik wolnego wydymania wykazują węgle i witoryty zajmujące środkową pozycję w szeregu uwęglenia. Witoryty mają wyższą spiekalność /LR/ i wskaźnik wolnego wydymania niż węgle wyjściowe. Węgiel gazowo-koksowy z kopalni 1 Maja i wydzielony z niego wityryt mają stosunkowo wysoką LR i WW /LR 81 i 85% i WW 8 i 8,5/.

Zmiana własności dylatometrycznych węgli poszczególnych typów i wydzielonych z nich wityrytów w zależności od stopnia uwęglenia pokazana jest na rys. 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18 i 19. Kształt krzywych dylatometrycznych węgli i wityrytów /typowych przedstawicieli poszczególnych typów/ przedstawiono na rys. 20 i 21.

W zestawieniach zbiorczych /20, 21, 31, 32/ podano przykłady krzywych dylatometrycznych i krzywych plastyczności trzech węgli ortokoksowych typowego węgla typ. 35.1, węgla zajmującego miejsce pośrednie między typem 35.1 i 35.2 i typowego węgla 35.2 zbliżonego własnościami do węgla metakoksowych.

Rys. 22 podaje zmianę parametrów dylatometrycznych / $T_1, T_2, T_3$ / w zależności od stopnia uwęglenia węgli, a rys. 23 wityrytów.

W miarę postępującego procesu uwęglenia  $T_1, T_2$  i  $T_3$  przesuwają się w kierunku wyższych temperatur. Węgle, płomienny z kopalni Jankowice, gazowo-płomienny z kopalni Jankowice, gazowy z kopalni Marcel i wityryt z węgla ortokoksowego z kopalni 1 Maja mają  $T_1$  i  $T_2$  przesunięte w stronę wyższych temperatur, a wityryty z węgla płomiennego z kopalni Chwałowice i Jankowice oraz gazowo-płomiennego z kopalni Ignacy tylko  $T_2$ . Węgiel ortokoksowy z kopalni Czyżowice ma wszystkie trzy temperatury przesunięte w stronę niższych temperatur, a węgiel gazowo-koksowy z kopalni 1 Maja ma  $T_3$  typową dla węgli ortokoksowych /465°C/.

Kształt krzywych plastyczności prób węgla i wityrytów poszczególnych typów przedstawiony jest na rys. 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, rys. 31 pokazuje krzywe plastyczności węgla, a rys. 32 wityrytów /typowych przedstawicieli poszczególnych typów/ całej skali uwęglenia.

Na rys. 33, 34 przedstawiona jest zmiana parametrów plastyczności / $T_p$ ,  $T_{max}$ ,  $T_k$ / węgla i wityrytów całej skali uwęglenia. Temperatury te rosną w miarę postępującego procesu uwęglenia. Węgiel gazowo-koksowy i ortokoksowy z kopalni 1 Maja oraz węgiel gazowo-koksowy z kopalni Dębieńsko mają zakres plastyczności przesunięty w stronę niższych temperatur, a węgiel gazowy z kopalni Anna ma mniejszy zakres plastyczności niż pozostałe węgle tego typu. Najwyższą plastyczność posiada węgiel gazowo-koksowy z kopalni 1 Maja / $d_{max} = 99\ 230^\circ/\text{min}/$ .

Węgla zajmujące środkową pozycję w szeregu uwęglenia, podobnie jak węgle z innych zagłębi, wykazują najlepsze własności koksownicze.

Klasyfikację badanych węgla Rybnickiego Okręgu Węglowego zgodnie z normą PN-54/G-97002, PN-68/G-97002 i według klasyfikacji międzynarodowej podano w tabelicy 5.

#### 4.1.3. Analiza petrograficzna węgla i wityrytów

Wyniki analizy mikroskopowej węgla i wityrytów przedstawiające procentowy udział poszczególnych składników petrograficznych podano w tabelicy 6. Opis obserwacji mikroskopowych podany jest w tabelicy 7 i 8.

Dominującym składnikiem wszystkich węgla jest wityrynit - jego zawartość waha się od 57,20% /dla węgla gazowo-płomienego z kopalni Jankowice/ do 82,82% /dla węgla chudego z okolic Warszowic/. Wityrynit występuje głównie jako kolinit, ale w węglu

Tablica 5

Własności koksownicze węgla z wityrytów z Rybnickiego Okręgu Węglowego

Rodzaj próby Nazwa oznaczenia	Jednostka	Symbol	Węgiel płomienny kop. Chwałowice pokł. 401		Węgiel płomienny kop. Chwałowice pokł. 356		Węgiel płomienny kop. Jankowice		Węgiel gazowo-płomienny kop. Ignacy		Węgiel gazowo-płomienny kop. Jankowice		Węgiel gazowy kop. Ryduktowy		Węgiel gazowy kop. Marcel		Węgiel gazowy kop. Anna	
			Węgiel	Wityryt	Węgiel	Wityryt	Węgiel	Wityryt	Węgiel	Wityryt	Węgiel	Wityryt	Węgiel	Wityryt	Węgiel	Wityryt	Węgiel	Wityryt
Zdolność spiekania oznaczona metodą Rogi	-	LR	0	6	0	0	10	13	16	31	18	60	43	62	30	64	49	59
Wskaźnik wolnego wydymania	-	WW	niezaglomerowany	zlepiony	niezaglomerowany	niezglomerowany	1,5	1,5	1	1	1	3	2,5	4	1,5	2	1,5	2
Własności dylatometryczne oznaczone metodą Arnu-Audiberta	°C	T <sub>1</sub>	385	360	379	375	385	370	370	360	385	360	367	365	395	372	372	372
	°C	T <sub>2</sub>	415	435	410	420	435	450	425	440	445	412	420	410	449	413	423	425
	°C	T <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	425	435	430	-	439	440	449
	%	a	-4	-15	-4	-9	-16	-23	-26	-37	-28	-35	-34	-34	-28	-32	-29	-33
	%	b	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-32	-30	-23	-	-18	-26	-24
Własności plastyczne oznaczone metodą Gieselera	°C	T <sub>P</sub>	-	-	-	-	381	372	384	351	386	360	385	360	374	372	372	369
	°C	T <sub>max</sub>	-	-	-	-	423	416	424	418	425	414	427	417	427	427	420	414
	°C	T <sub>k</sub>	-	-	-	-	458	456	466	465	460	445	466	451	458	454	441	456
	°/min	l <sub>max</sub>	-	-	-	-	4,0	5,0	6,0	9,0	11,0	13	15	40	9	37	10	16
Typ koksu wg Gray-Kinga	-	-	A	B	A	A	B	B/C	B/C	C	C	F/G	B	G	G	G <sub>1</sub>	F/G	G <sub>1</sub>
Typ węgla wg klasyfikacji polskiej PN-54/G-97002	-	-	31.2		31.4		31.3		32.1		32.1		33		33		33	
Typ węgla wg klasyfikacji polskiej PN-68/G-97002	-	-	31,2		31.2		31.2		32.1		32.1		32.2		32.2		33	
Typ węgla wg klasyfikacji międzynarodowej	-	-	800		700		701		711		711		622		722		631	

Tablica 5 /ciąg dalszy/

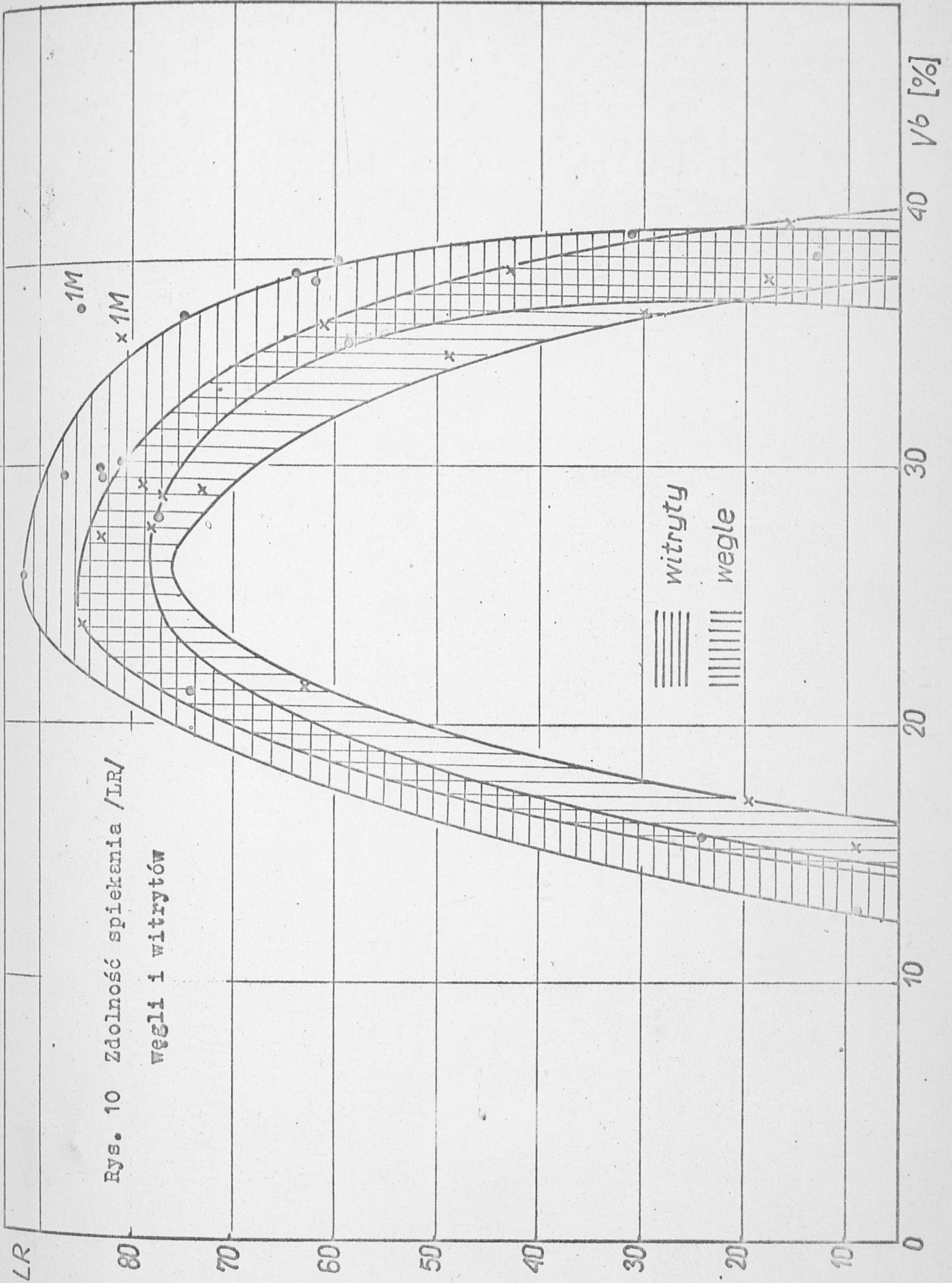
## Własności koksownicze węgla z wityrów z Rybnickiego Okręgu Węglowego

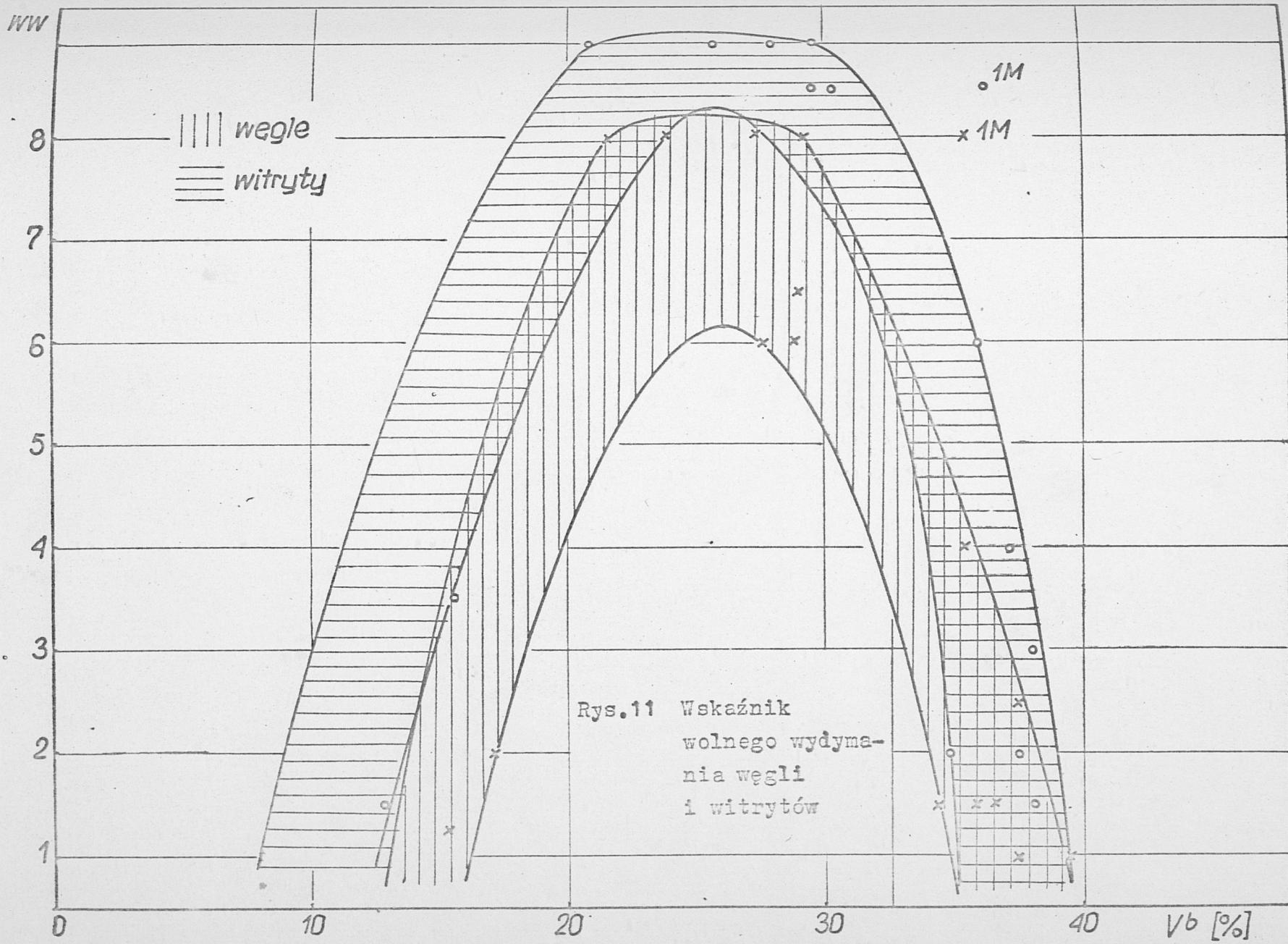
Rodzaj próby Nazwa oznaczenia	Jed- nos- tka	Sym- bol	Węgiel gazo- wo-koksowy kop. Dębiensko		Węgiel gazo- wo-koksowy kop. 1 Maja		Węgiel orto- koksowy kop. Zofiówka		Węgiel orto- koksowy kop. Moszczenica pokł. 417		Węgiel orto- koksowy kop. Moszczenica pokł. 505		Węgiel orto- koksowy kop. Borynia		Węgiel orto- koksowy kop. 1 Maja	
			Wę- giel	Wit- ryt	Wę- giel	Wit- ryt	Wę- giel	Wit- ryt	Wę- giel	Wit- ryt	Wę- giel	Wit- ryt	Wę- giel	Wit- ryt	Wę- giel	Wit- ryt
Zdolność spieka- nia oznaczona metodą Rogi	-	LR	61	75	81	85	79	83	78	83	73	81	77	87	83	77
Wskaźnik wolnego wydymania	-	WW	4	6	8	8,5	8	9	6	8,5	6,5	8,5	6	8,5	8	9
Własności dylatometryczne oznaczone metodą Arnu-Audiberta	°C	T <sub>1</sub>	375	358	370	361	383	376	381	370	386	381	385	378	391	394
	°C	T <sub>2</sub>	417	404	420	409	420	414	427	411	428	417	430	411	430	427
	°C	T <sub>3</sub>	450	430	465	480	467	475	458	457	456	460	461	471	475	483
	%	a	-35	-29	-30	-28	-32	-19	-36	-31	-31	-30	-30	-34	-32	-28
	%	b	-15	85	139	285	152	273	33	194	31	203	37	300	104	278
Własności plastyczne oznaczone metodą Gieselera	°C	T <sub>p</sub>	359	361	356	352	380	377	373	371	373	379	371	381	360	368
	°C	T <sub>max</sub>	417	423	415	429	452	450	454	437	450	451	440	451	441	452
	°C	T <sub>k</sub>	446	457	451	472	489	494	487	482	483	494	479	490	472	486
	°/min	d <sub>max</sub>	309	1500	99230	57250	7850	11490	1325	5675	300	1908	1500	23800	4990	9920
Typ koksu wg Gray-Kinga	-	-	F/G	G <sub>3</sub>	>G <sub>2</sub>	>G <sub>3</sub>	>G <sub>3</sub>	>G <sub>3</sub>	G <sub>1</sub>	>G <sub>3</sub>	G <sub>2</sub>	>G <sub>3</sub>	G <sub>1</sub>	>G <sub>3</sub>	>G <sub>3</sub>	>G <sub>3</sub>
Typ węgla wg kla- syfikacji polskiej PN-54/G-97002	-	-		34		34		35		35		35		35		35
Typ węgla wg kla- syfikacji polskiej PN-68/G-97002	-	-		34		34		35.1		35.1		35.1		35.1		35.1
Typ węgla wg kla- syfikacji między- narodowej	-	-		632		634		535		433		533		533		434

Tablica 5 /ciąg dalszy/

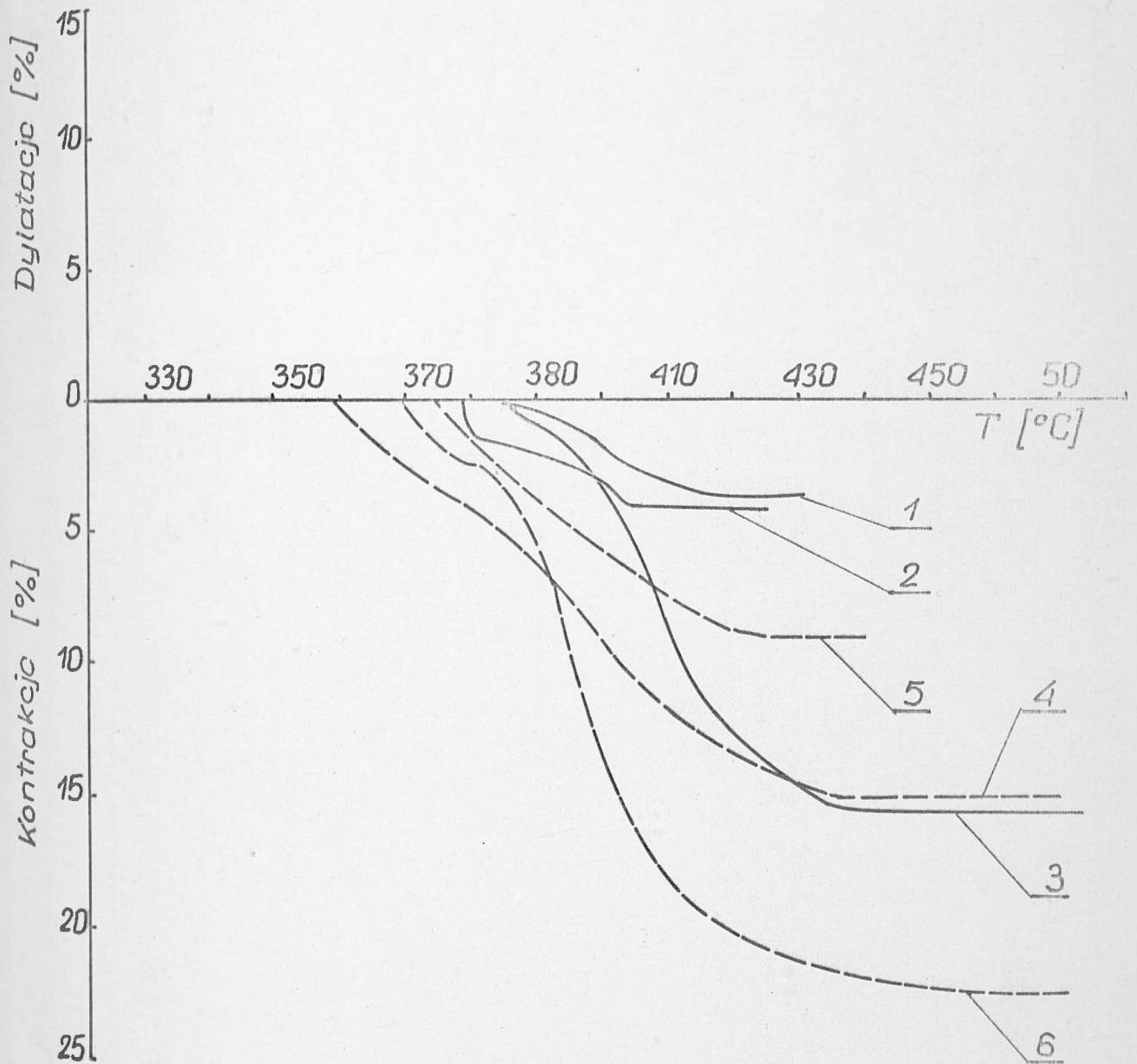
Własności koksownicze węgla i wityrytów z Rybnickiego Okręgu Węglowego

Rodzaj próby Nazwa oznaczenia	Jed- nos- tka	Sym- bol	Węgiel orto- koksowy kop. Czyżowice		Węgiel orto- koksowy Suszec		Węgiel semi- koksowy Warszowice		Węgiel chudy Warszowice		Węgiel antra- cytowy Warszowice	
			Wę- giel	Wit- ryt	Wę- giel	Wit- ryt	Wę- giel	Wit- ryt	Wę- giel	Wit- ryt	Wę- giel	Wit- ryt
Zdolność spieka- nia oznaczona metodą Rogi	-	LR	85	92	63	74	19	24	9	9	0	0
Wskaźnik wolnego wydymania	-	WW	8	9	8	9	2	3,5	1,5	1,5	0	niezag- lomerowany
Własności dylatometryczne oznaczone metodą Arnu-Audiberta	°C	T <sub>1</sub>	368	372	425	410	445	435	485	470	-	-
	°C	T <sub>2</sub>	401	409	464	446	493	484	526	500	-	-
	°C	T <sub>3</sub>	445	474	498	478	-	-	-	-	-	-
	%	a	-34	-37	-23	-36	-19	-27	-6	-5	-	-
	%	b	62	186	40	52	-	-	-	-	-	-
Własności plastyczne oznaczone metodą Gieselera	°C	T <sub>p</sub>	390	380	404	414	414	429	-	-	-	-
	°C	T <sub>max</sub>	473	466	474	468	475	460	-	-	-	-
	°C	T <sub>k</sub>	590	497	501	496	502	493	-	-	-	-
	°/min	L <sub>max</sub>	550	13284	55	372	6	7	-	-	-	-
Typ koksu wg Gray-Kinga	-	-	G/G <sub>1</sub>	G <sub>2</sub>	G/G <sub>1</sub>	G <sub>2</sub>	B/C	C	A/B	B	A	A/B
Typ węgla wg kla- syfikacji polskiej PN-54/G-97002	-	-		35		35		37		38		41
Typ węgla wg kla- syfikacji polskiej PN-68/G-97002	-	-		35.2		35.2		37		37		41
Typ węgla wg kla- syfikacji między- narodowej	-	-		435		433		311		311		200





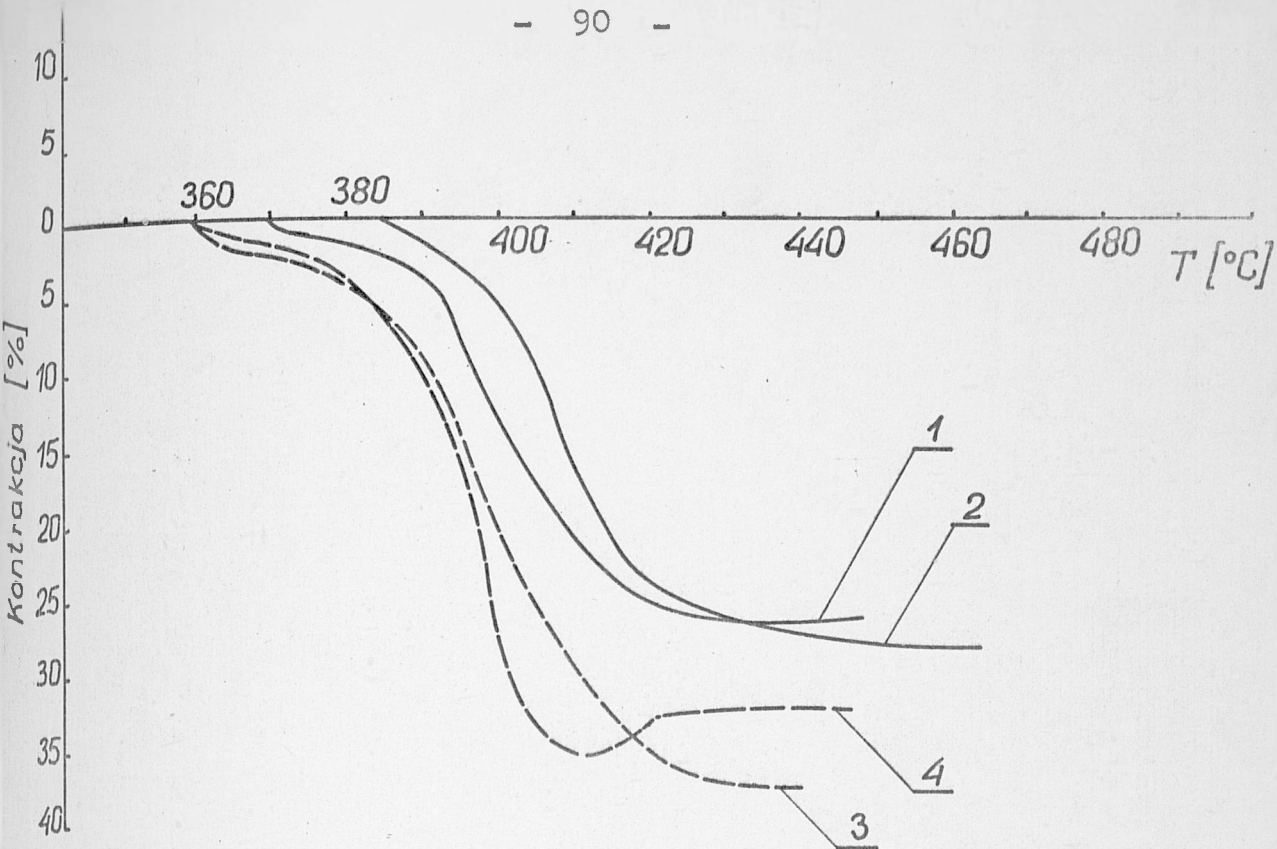
Rys.11 Wskaźnik  
 wolnego wydyma-  
 nia węgla  
 i witrytów



Rys. 12 Własności dylatometryczne węgla płomiennych

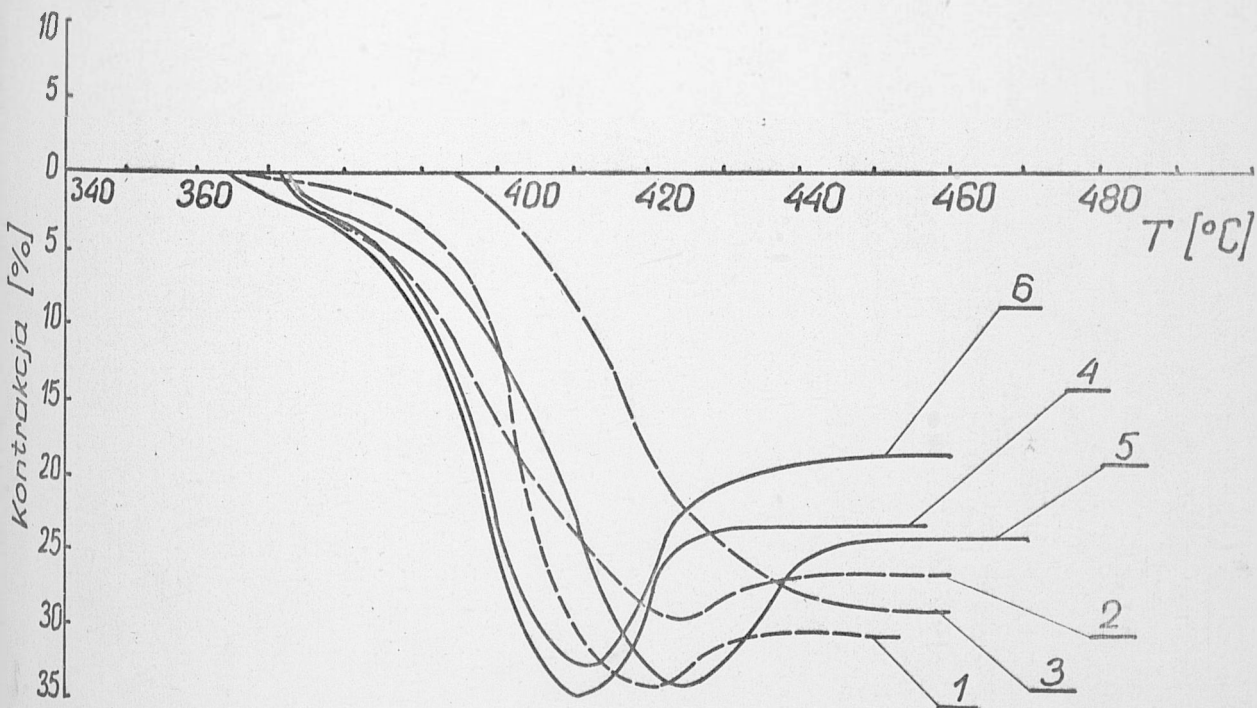
- |           |                                       |
|-----------|---------------------------------------|
| 1. węgiel | 4 wityryt z kop. Chwałowice pokł. 401 |
| 2. węgiel | 5 wityryt z kop. Chwałowice pokł. 356 |
| 3. węgiel | 6 wityryt z kop. Jankowice            |





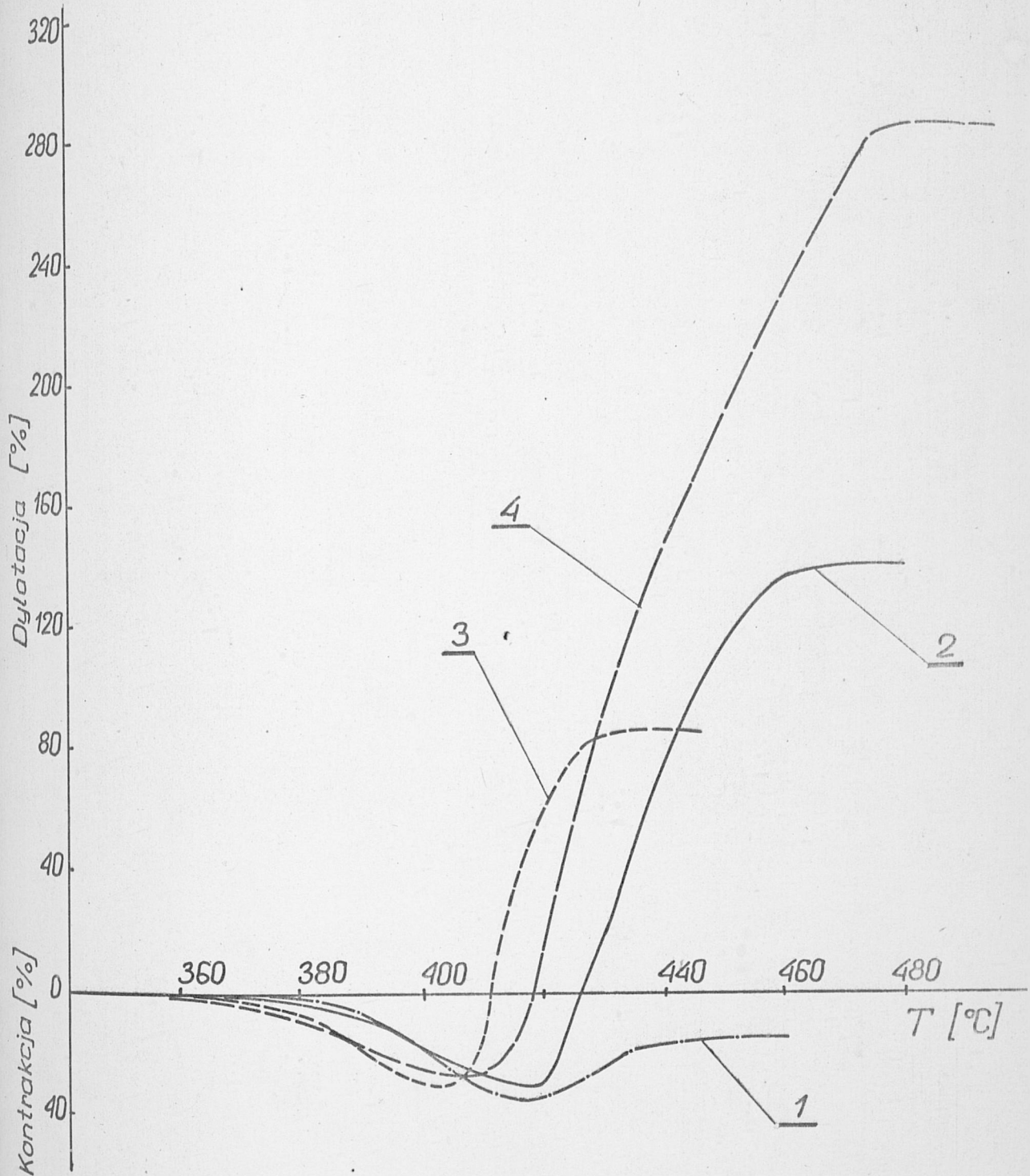
Rys.13 Własności dylatometryczne węgla gazowo-płomiennych

- |           |                            |
|-----------|----------------------------|
| 1. węgiel | 3 wityryt z kop. Ignacy    |
| 2. węgiel | 4 wityryt z kop. Jankowice |



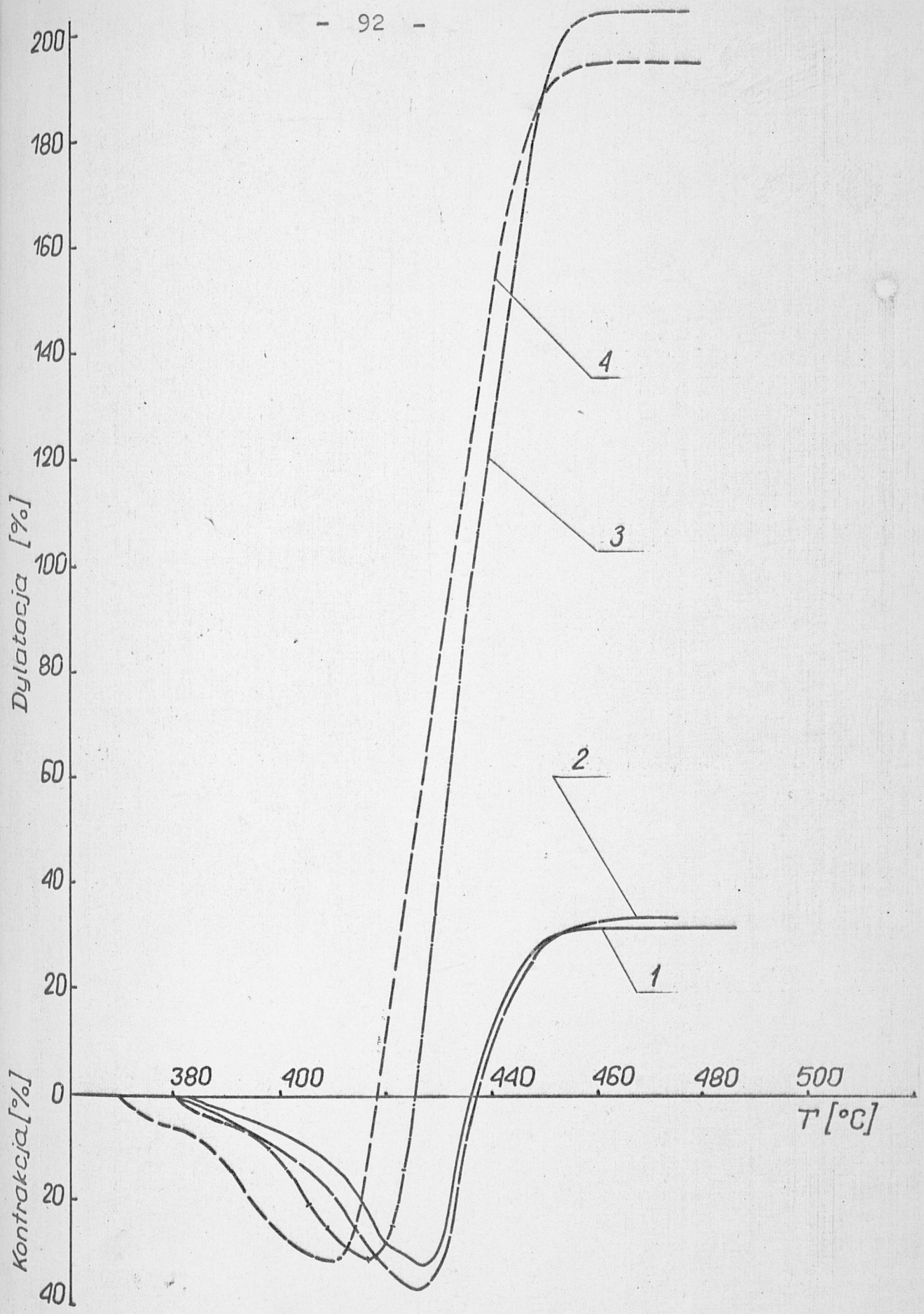
Rys.14 Własności dylatometryczne węgla gazowych

- |           |                             |
|-----------|-----------------------------|
| 1. węgiel | 4. wityryt z kop. Rydułtowy |
| 2. węgiel | 5. wityryt z kop. Anna      |
| 3. węgiel | 6. wityryt z kop. Marcel    |

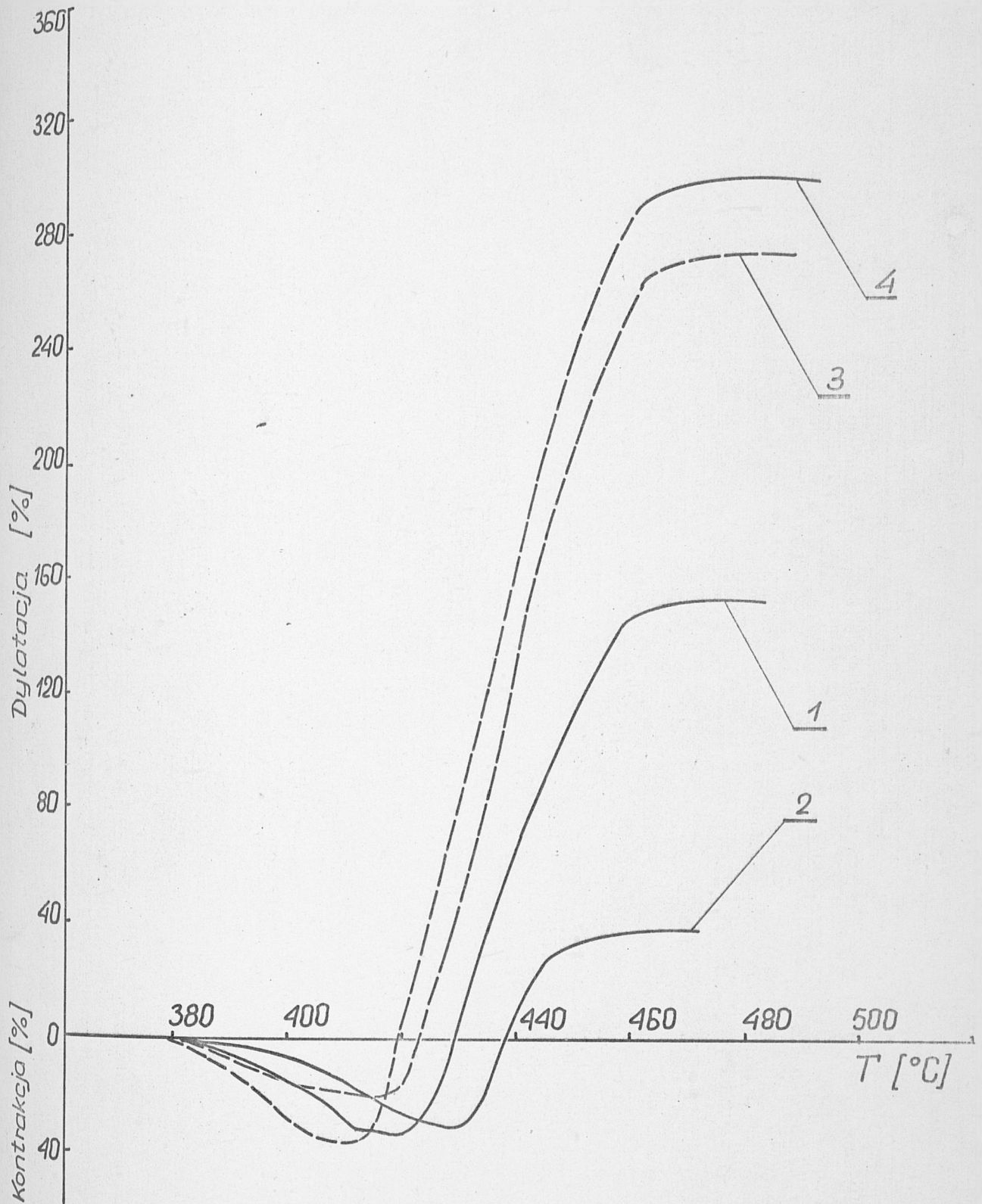


Rys. 15 Własności dylatometryczne węgla gazowo-koksowych

- 1. węgiel
- 2. węgiel
- 3. witryt z kop. Dębieńsko
- 4. witryt z kop. 1 Maja

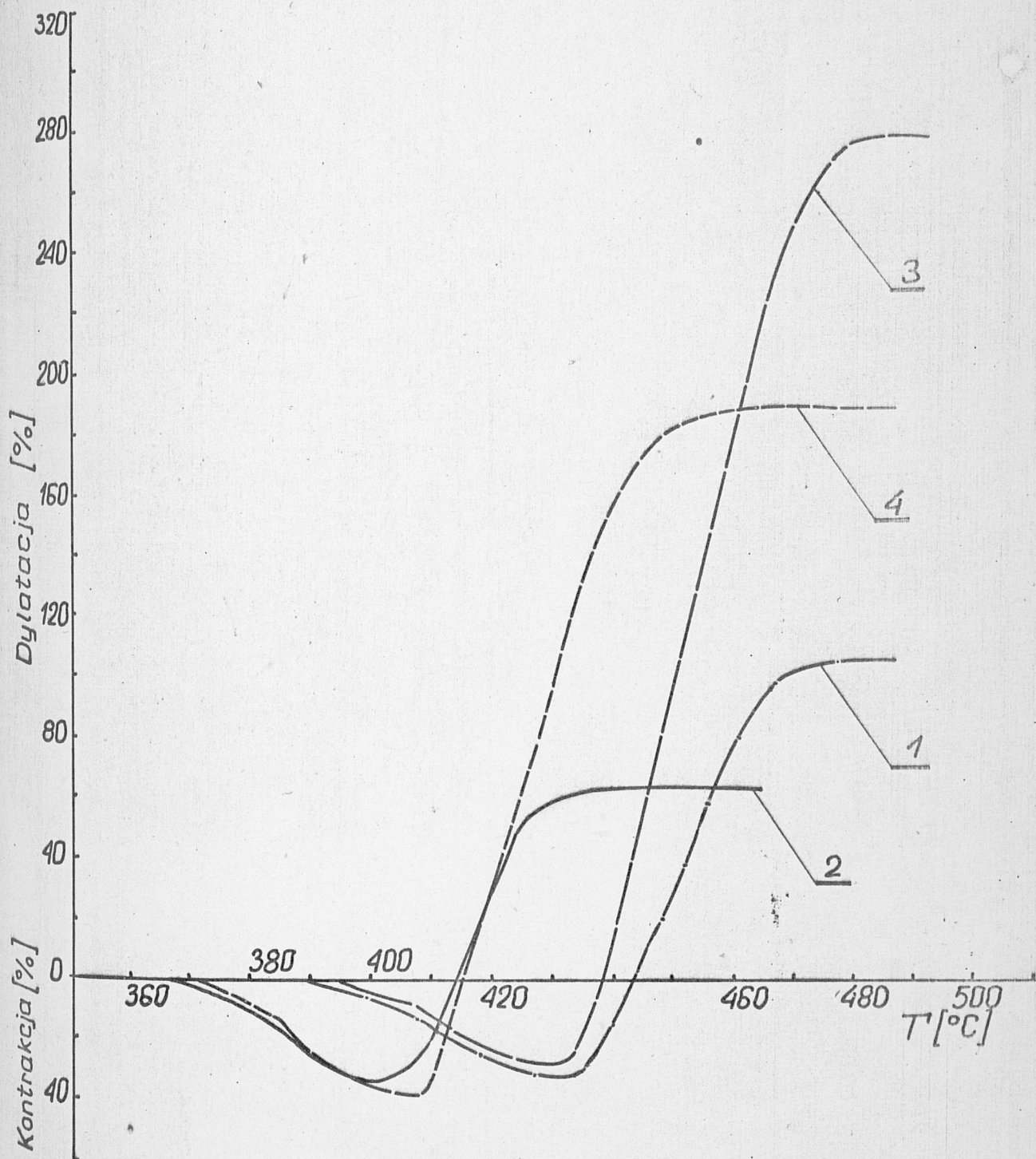


Rys. 16 Właściwości dylatometryczne węgla ortokoksowych  
1. węgla 3. wityt z kop. Moszczenica pokł. 505  
2. węgla 4. wityt z kop. Moszczenica pokł. 417

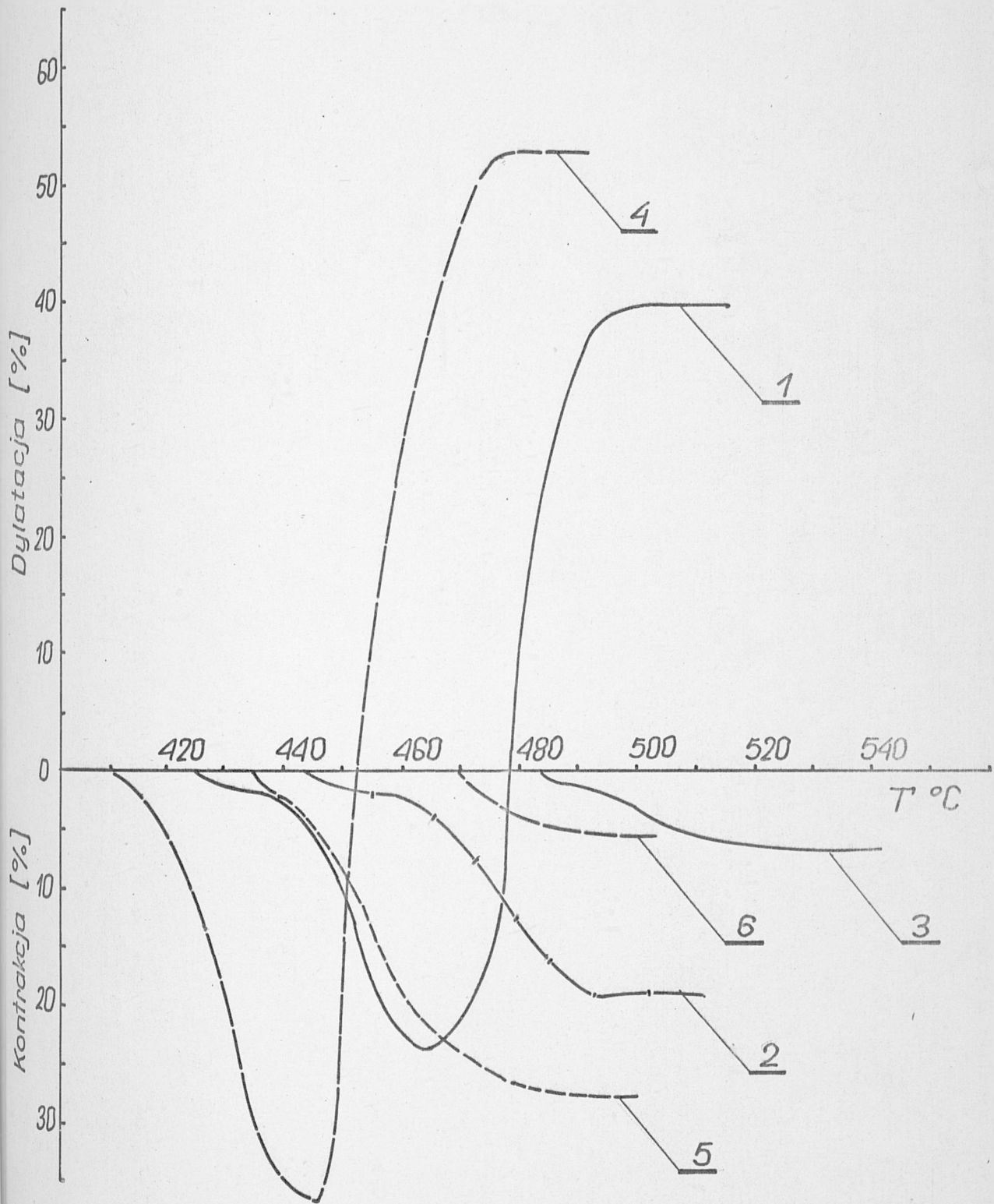


Rys. 17 Własności dylatometryczne węgli ortokoksowych

- |           |                           |
|-----------|---------------------------|
| 1. węgiel | 3. witryt z kop. Zofiówka |
| 2. węgiel | 4. witryt z kop. Borynia  |

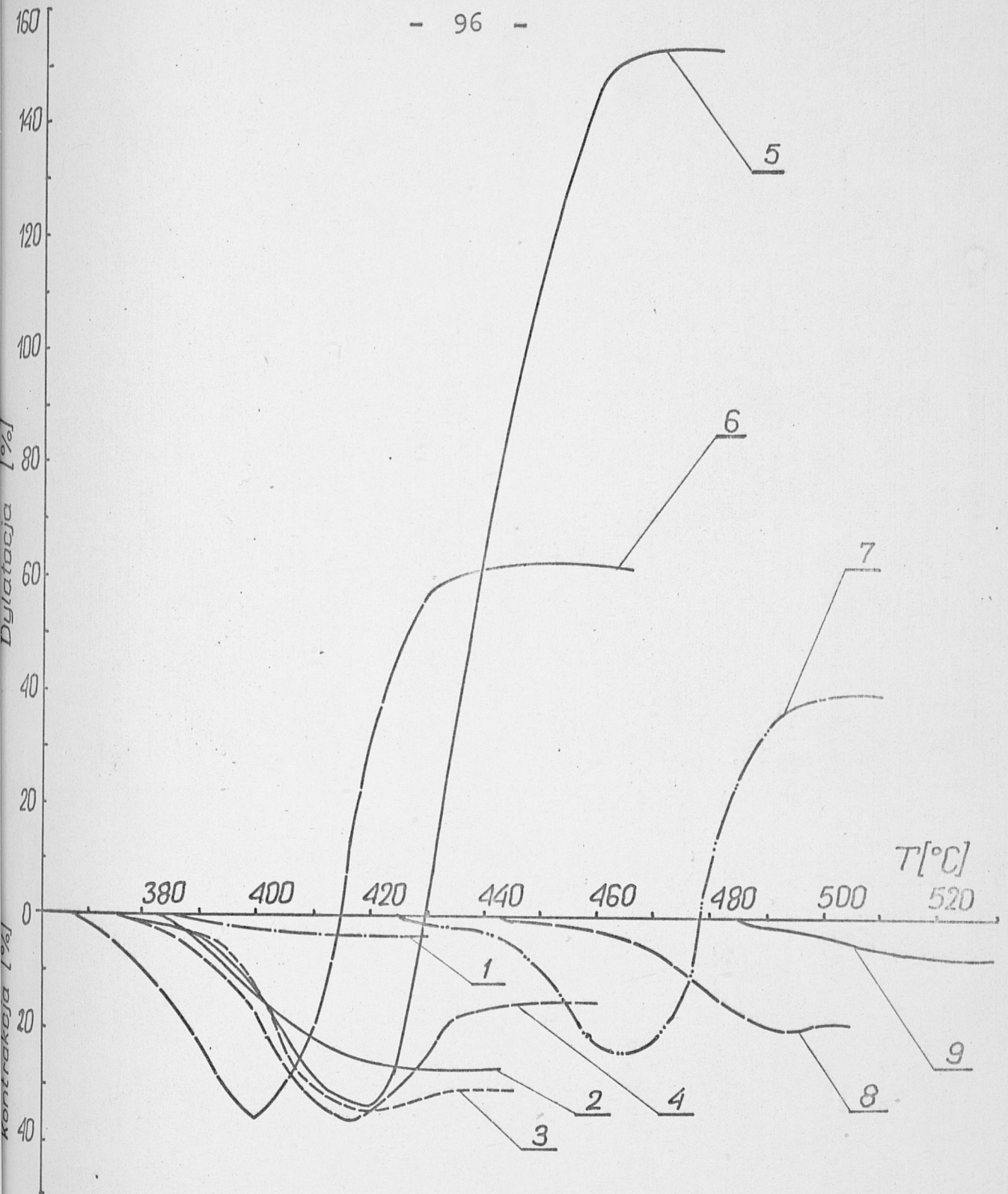


Rys. 18 Własności dylatometryczne węgla ortokoksowych  
1. węgiel      3. wityryt z kop. 1 Maja  
2. węgiel      4. wityryt z kop. Czyżowice



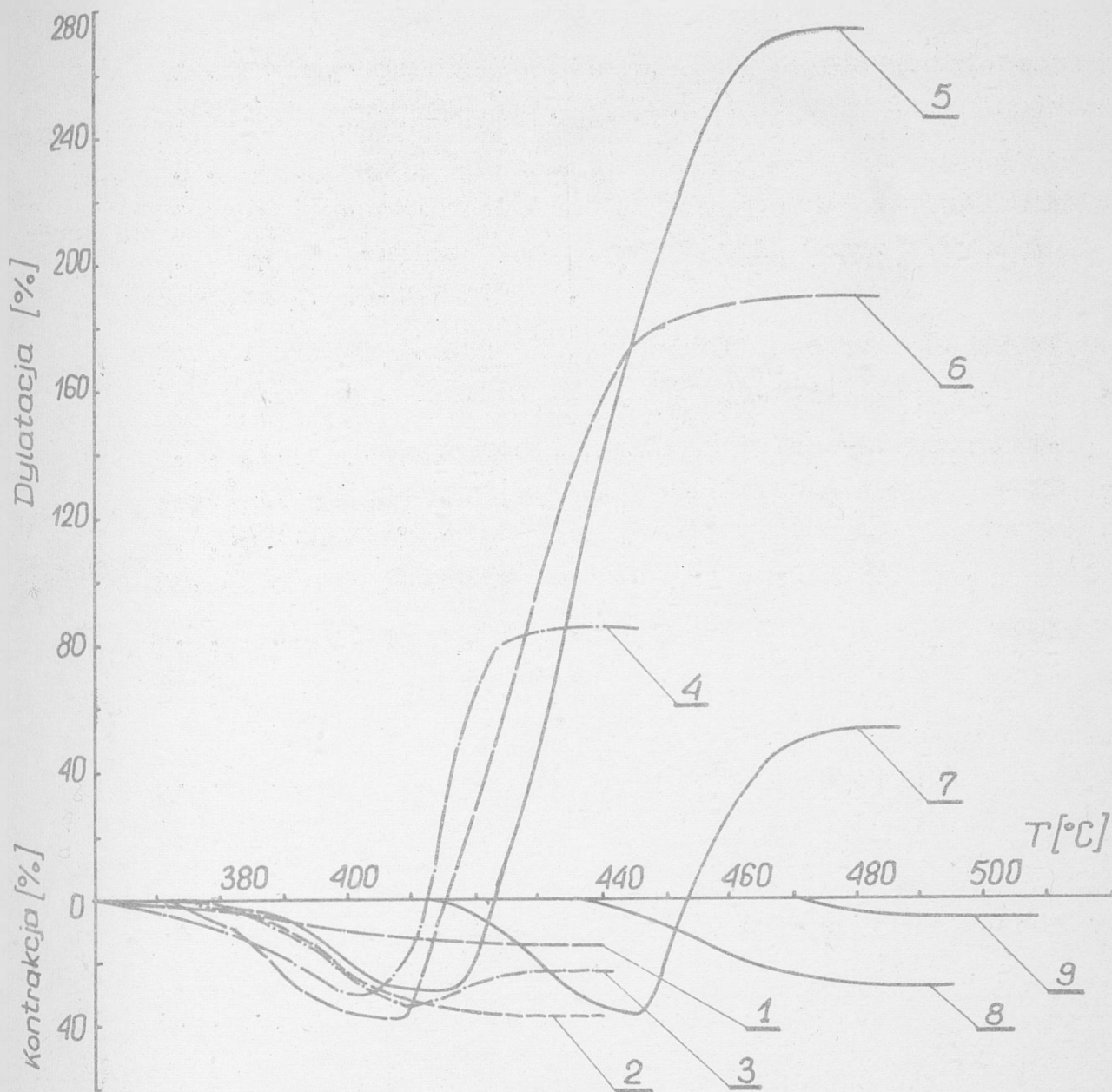
Rys.19 Własności dylatometryczne węgla orto-, semikoksowego i chudego

- |          |   |
|----------|---|
| 1.węgiel | 4.witryt z węgla ortokoksowego Suszec     |
| 2.węgiel | 5.witryt z węgla semikoksowego Warszowice |
| 3.węgiel | 6.witryt z węgla chudego Warszowice       |



Rys. 20 Własności dylatometryczne węgla całej skali uwęglenia

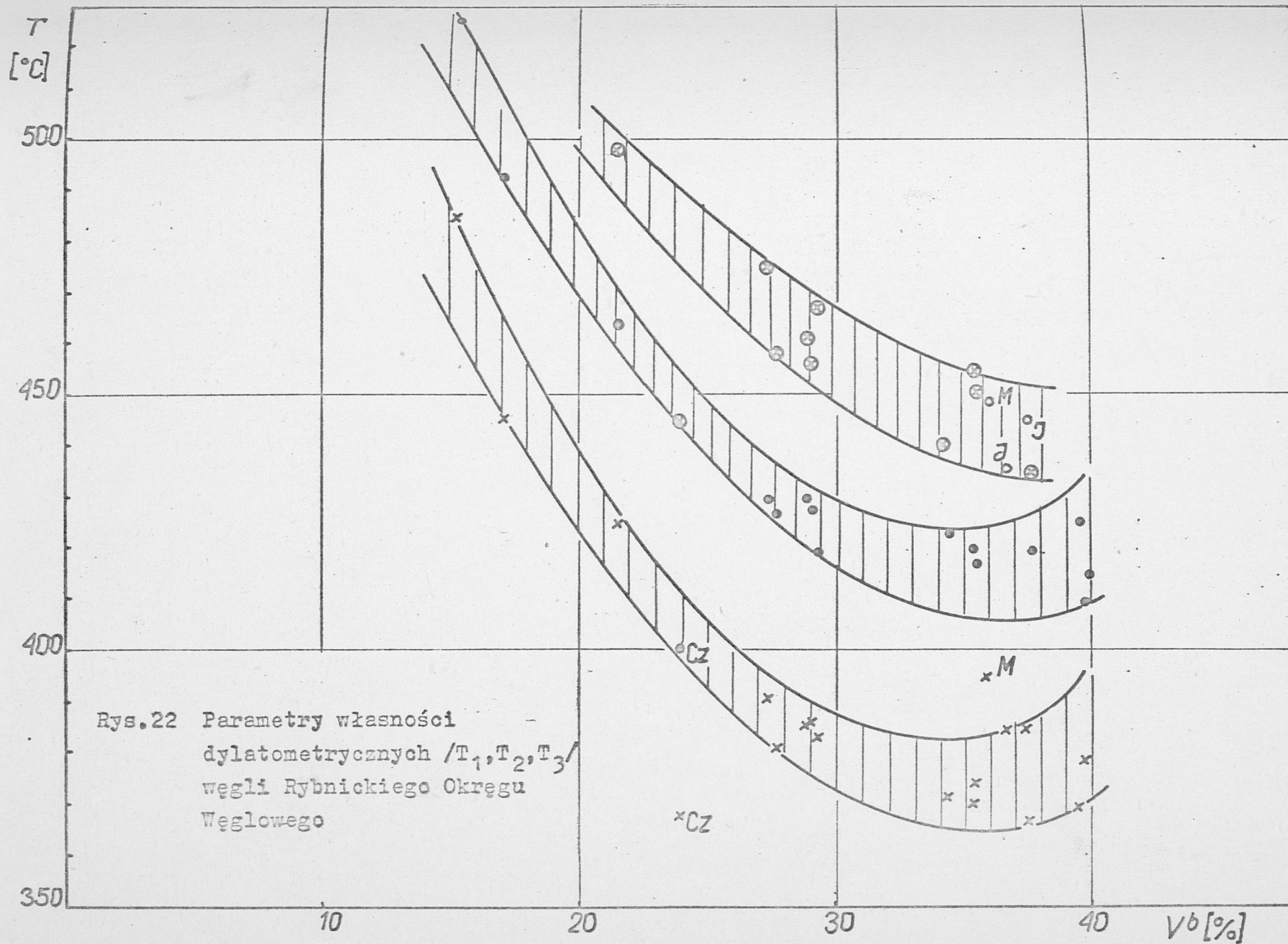
- 1. węgiel typ. 31 kop. Chwałowice
- 2. węgiel typ. 32 kop. Ignacy
- 3. węgiel typ. 33 kop. Rydułtowy
- 4. węgiel typ. 34 kop. Dębińsko
- 5. węgiel typ. 35 kop. Zofiówka
- 6. węgiel typ. 35 kop. Czyżowice
- 7. węgiel typ. 35.2 Suszec
- 8. węgiel typ 37 Warszowice
- 9. węgiel typ 38 Warszowice



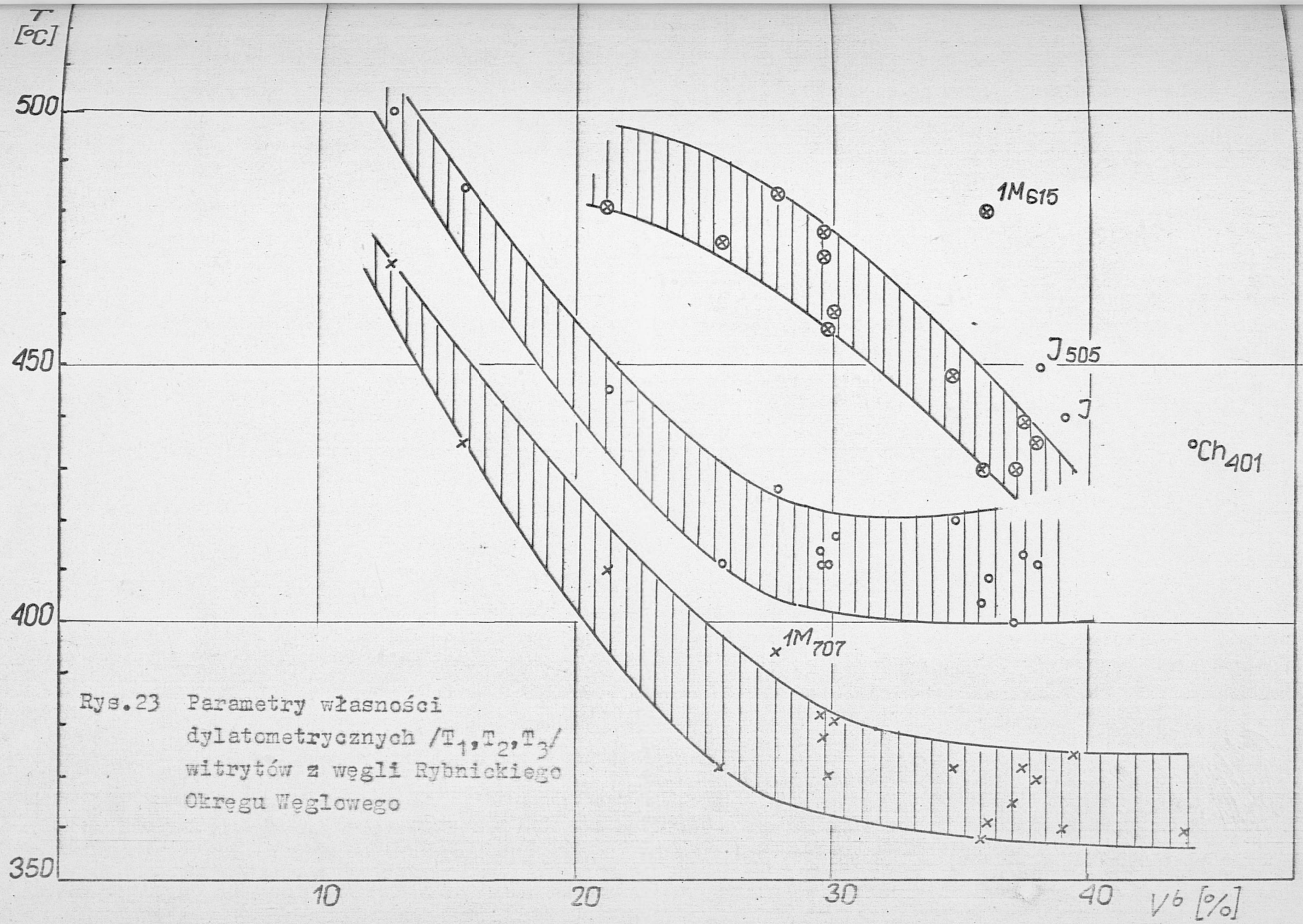
Rys.21 Własności dylatometryczne wityrytów z węgla całej skali uwęglenia

- 1.wityryt z węgla typ.31 z kop. Chwałowice
- 2.wityryt z węgla typ.32 z kop. Ignacy
- 3.wityryt z węgla typ.33 z kop. Rydułtowy
- 4.wityryt z węgla typ.34 z kop. Dębieńsko
- 5.wityryt z węgla typ.35 z kop. Zofiówka
- 6.wityryt z węgla typ.35 z kop. Czyżowice
- 7.wityryt z węgla typ.35.2 Suszec
- 8.wityryt z węgla typ.37 Warszowice
- 9.wityryt z węgla typ.38 Warszowice

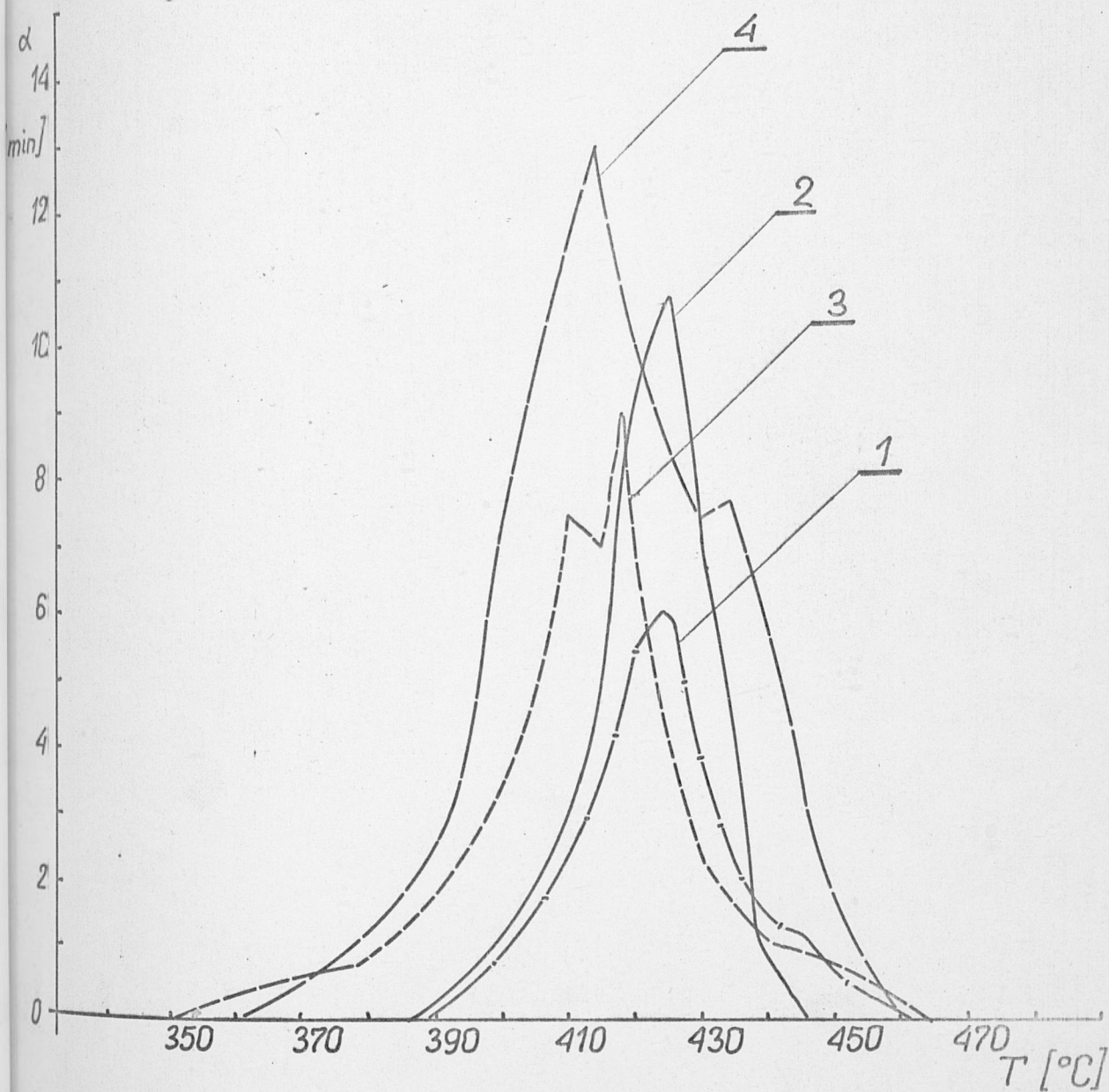




Rys.22 Parametry własności  
dylatometrycznych / $T_1, T_2, T_3$ /  
węgli Rybnickiego Okręgu  
Węglowego



Rys.23 Parametry własności  
 dylatometrycznych / $T_1, T_2, T_3$ /  
 witrytów z węgla Rybnickiego  
 Okręgu Węglowego



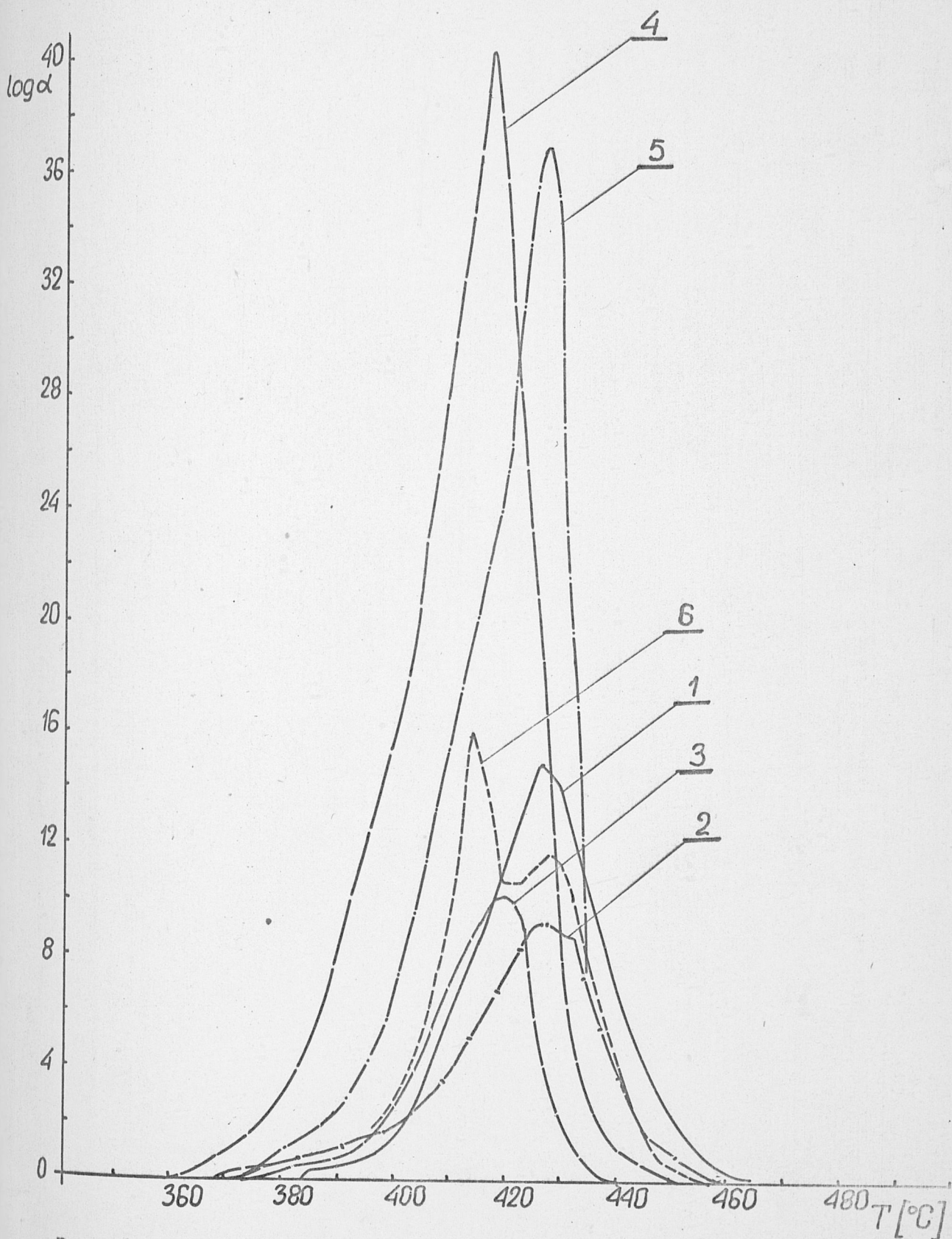
Rys.24 Własności plastyczne węgla gazowo-płomiennych

1.węgiel

3.witryt z węgla typ.32 z kop. Ignacy

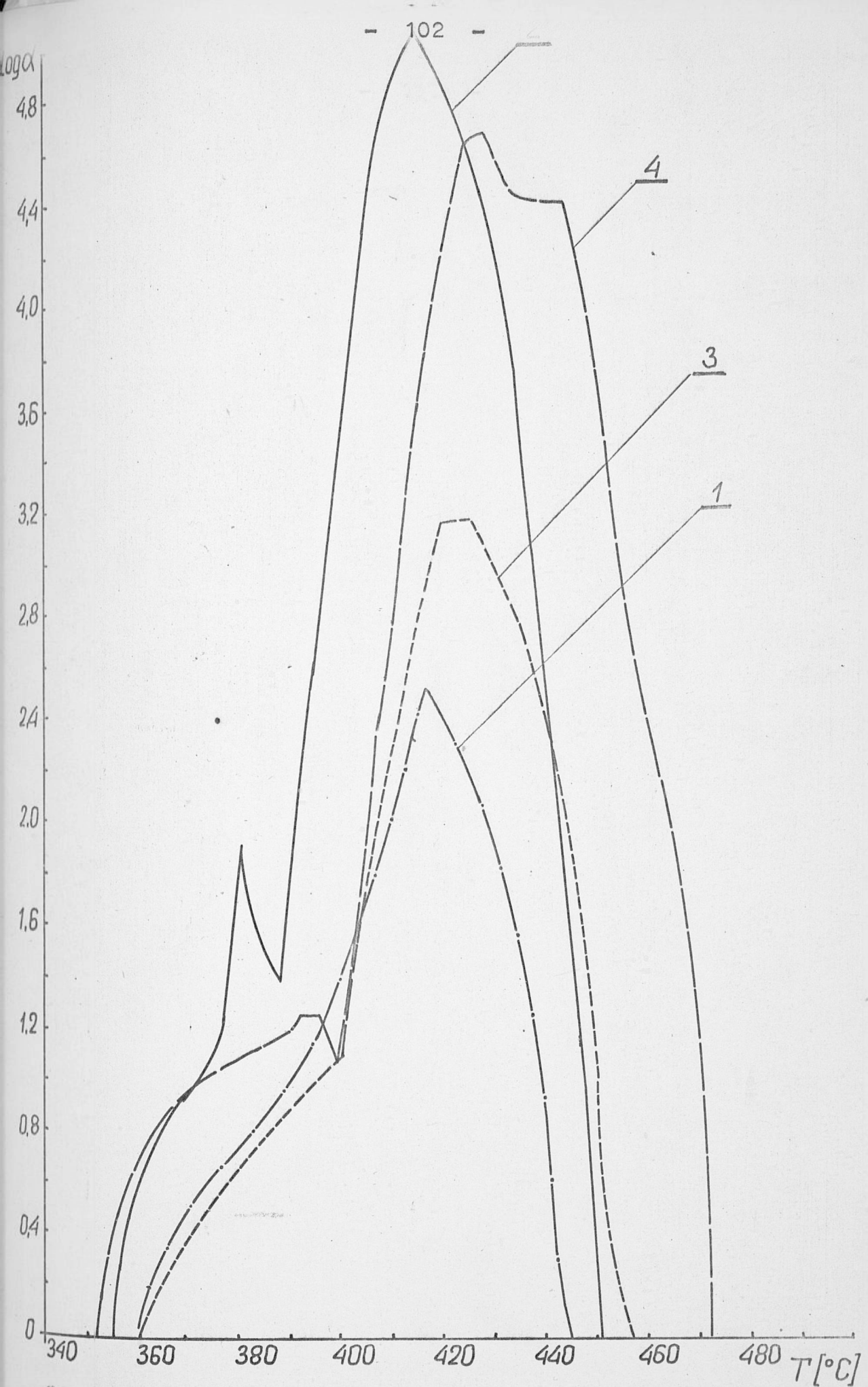
2.węgiel

4.witryt z węgla typ.32 z kop. Jankowice

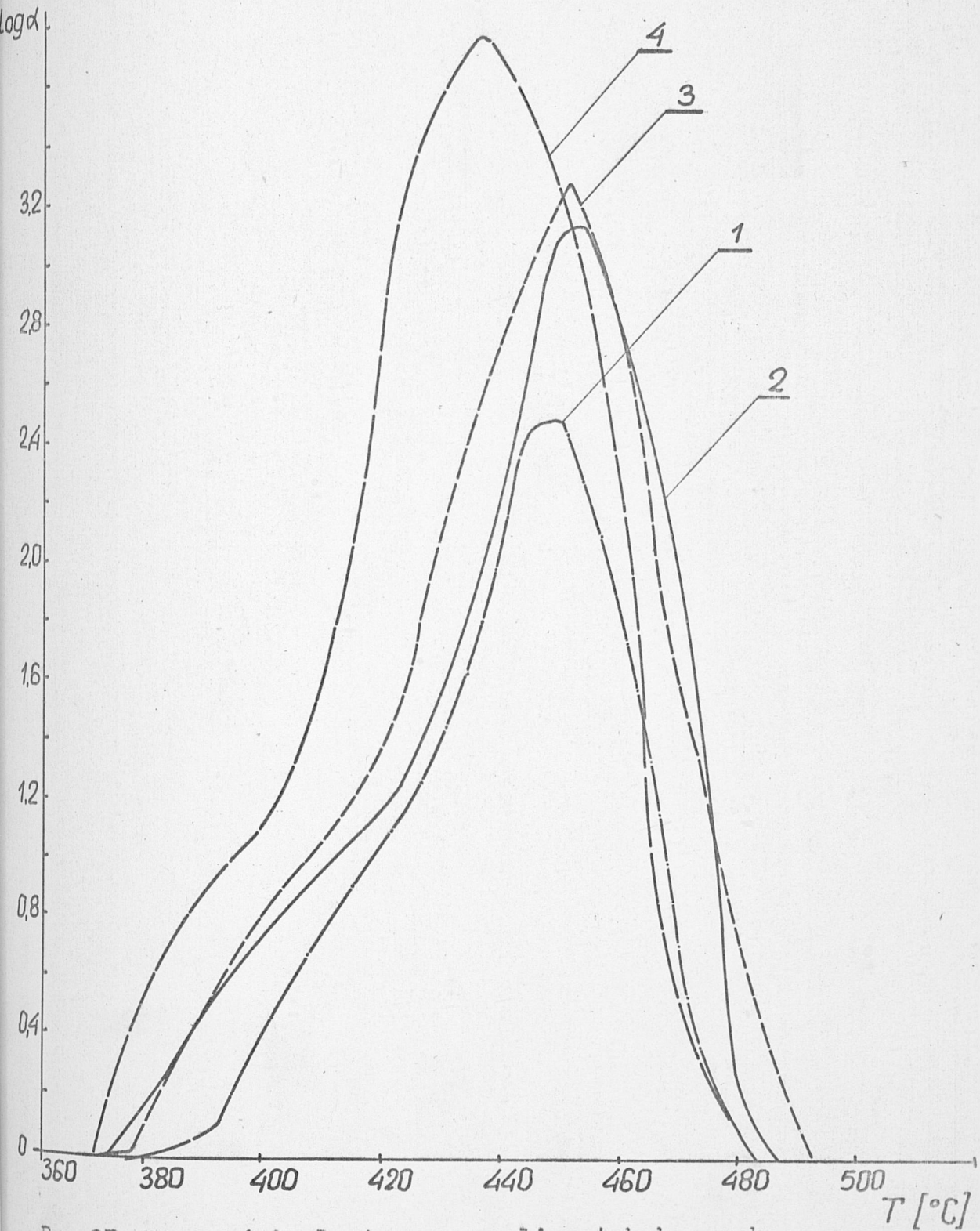


Rys.25 Własności plastyczne węgli gazowych

- |          |  |
|----------|--|
| 1.węgiel | 4.witryt z węgla typ.33 z kop. Ryduktowy |
| 2.węgiel | 5.witryt z węgla typ.33 z kop. Anna      |
| 3.węgiel | 6.witryt z węgla typ.33 z kop. Marcel    |

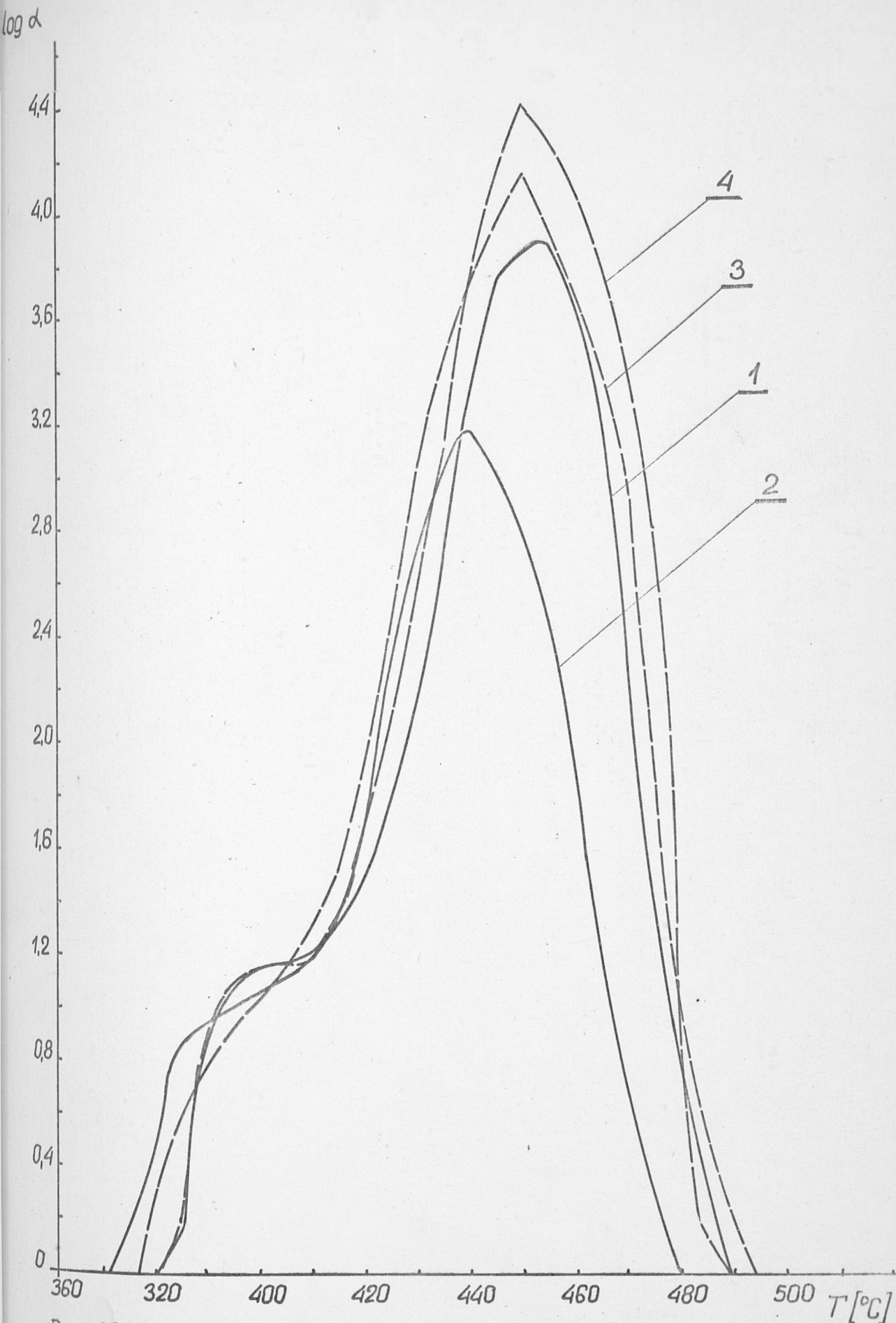


Rys. 26 Własności plastyczne węgla gazowo-koksowych  
 1. węgiel 3. wityryt z węgla typ. 34 z kop. Dębieńsko  
 2. węgiel 4. wityryt z węgla typ. 34 z kop. 1 Maja



Rys.27 Własności plastyczne węgli ortokoksowych

- |           |   |
|-----------|---|
| 1. węgiel | 3. wityt z węgla ortokoksowego z kop. Moszczenica pokł. 505 |
| 2. węgiel | 4. wityt z węgla ortokoksowego z kop. Moszczenica pokł. 417 |



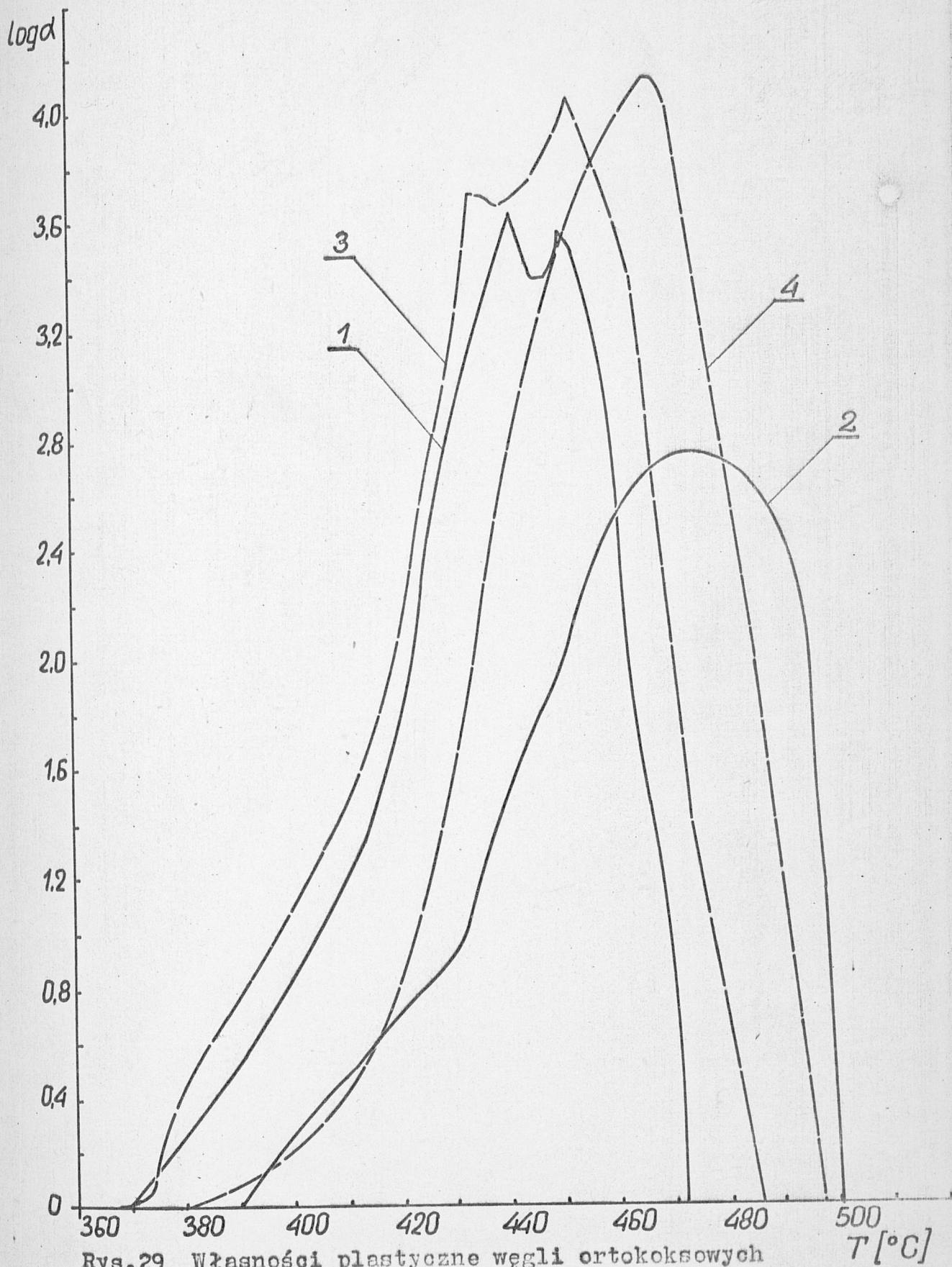
Rys.28 Właściwości plastyczne węgla ortokoksowego

1.węgiel

3.witryt z węgla ortokoksowego z kop.  
Zofiówka

2.węgiel

4.witryt z węgla ortokoksowego z kop.  
Borynia



Rys.29 Własności plastyczne węgla ortokoksowych

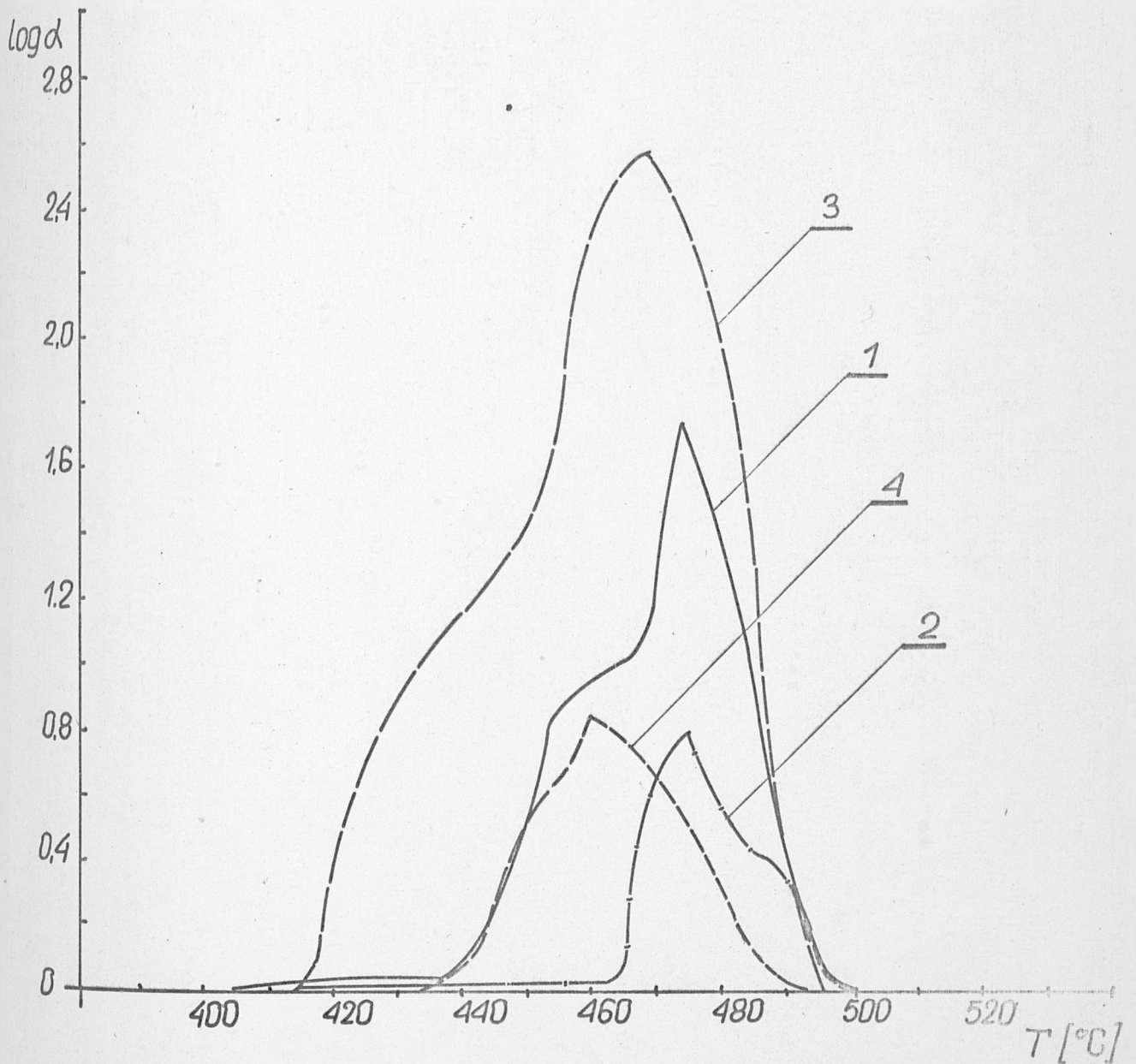
1.węgiel

3.witryt z kop. 1 Maja

2.węgiel

4.witryt z kop. Czyżowice





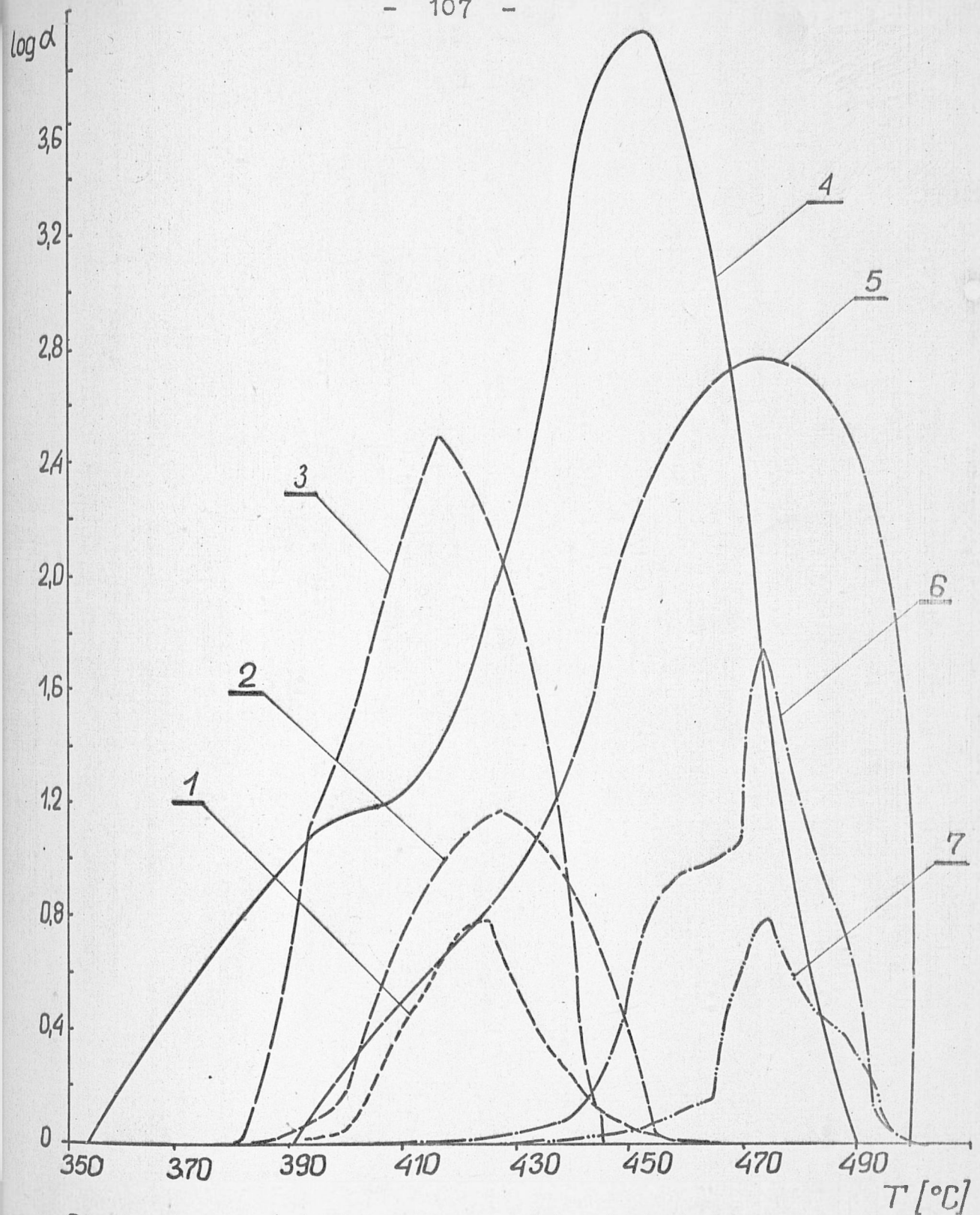
Rys.30 Własności plastyczne węgla orto i semikoksowego

1.węgiel

3.witryt z węgla ortokoksowego typ.35  
Suszec

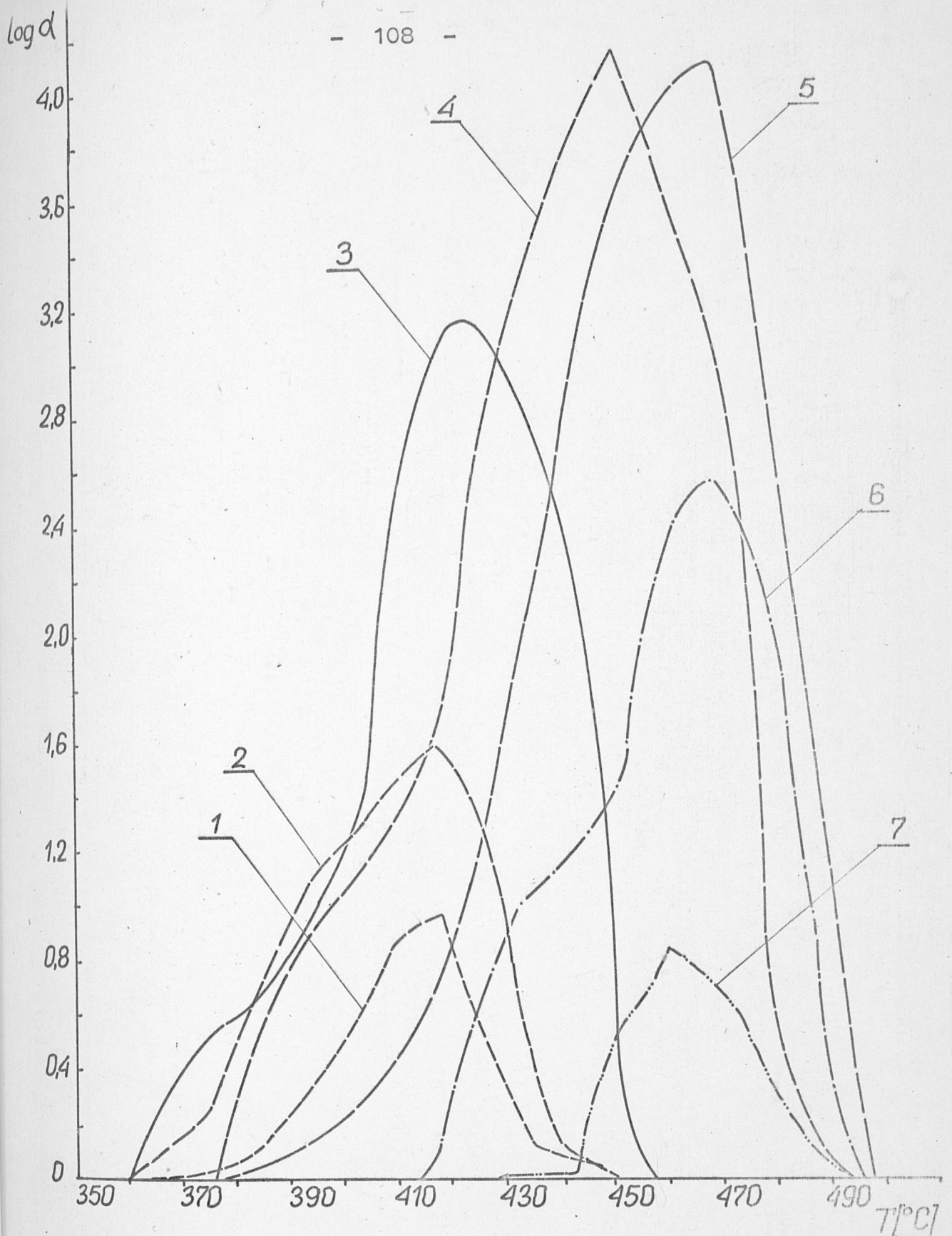
2.węgiel

4.witryt z węgla semikoksowego typ.37  
Warszowice



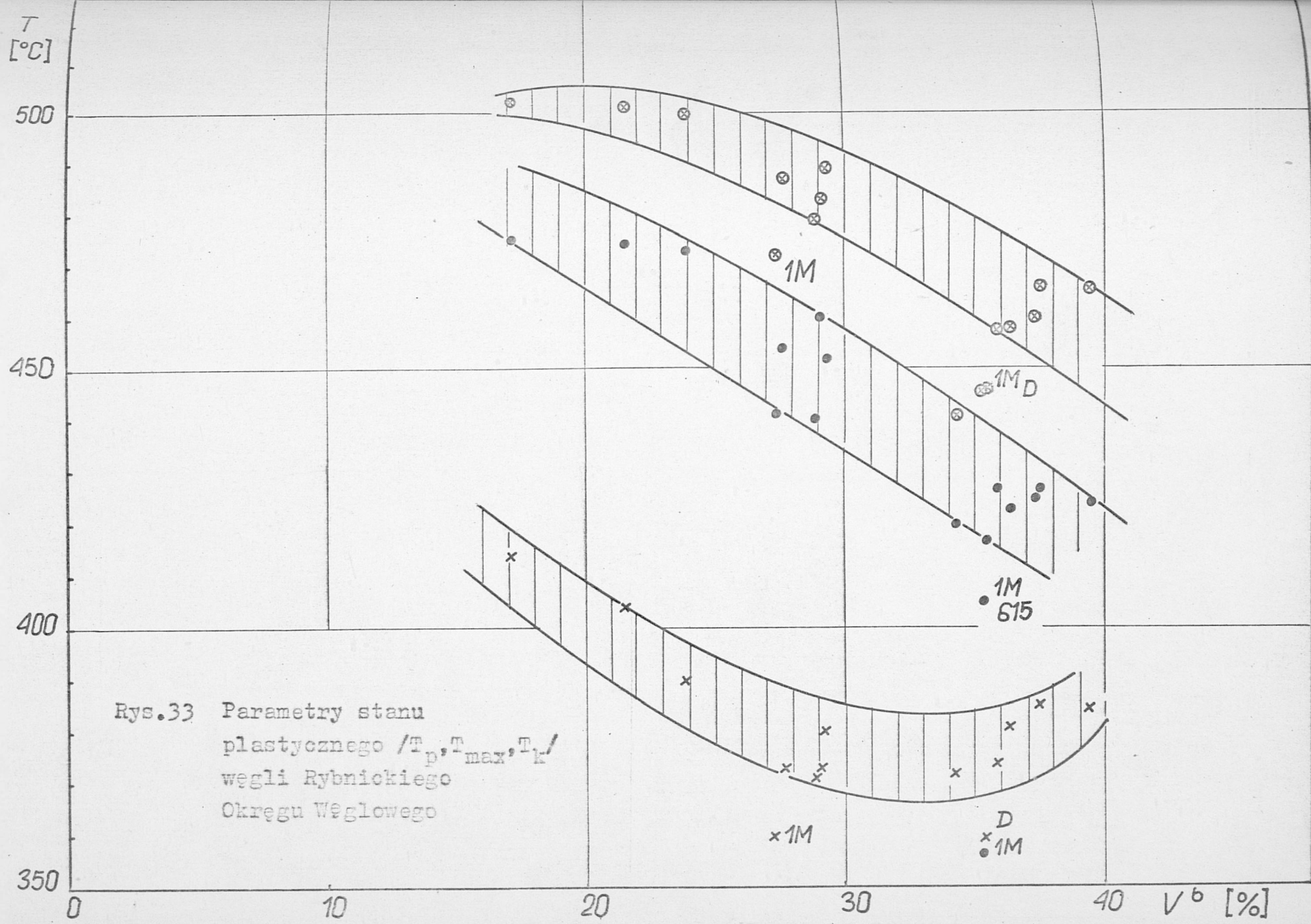
Rys.31 Właściwości plastyczne węgla całej skali uwęglenia

- 1.węgiel typ.32 z kop. Ignacy
- 2.węgiel typ.33 z kop. Rydułtowy
- 3.węgiel typ.34 z kop. Dębieńsko
- 4.węgiel typ.35 z kop. Zofiówka
- 5.węgiel typ.35 z kop. Czyżowice
- 6.węgiel typ.35.2 Suszec
- 7.węgiel typ.37 Warszowice

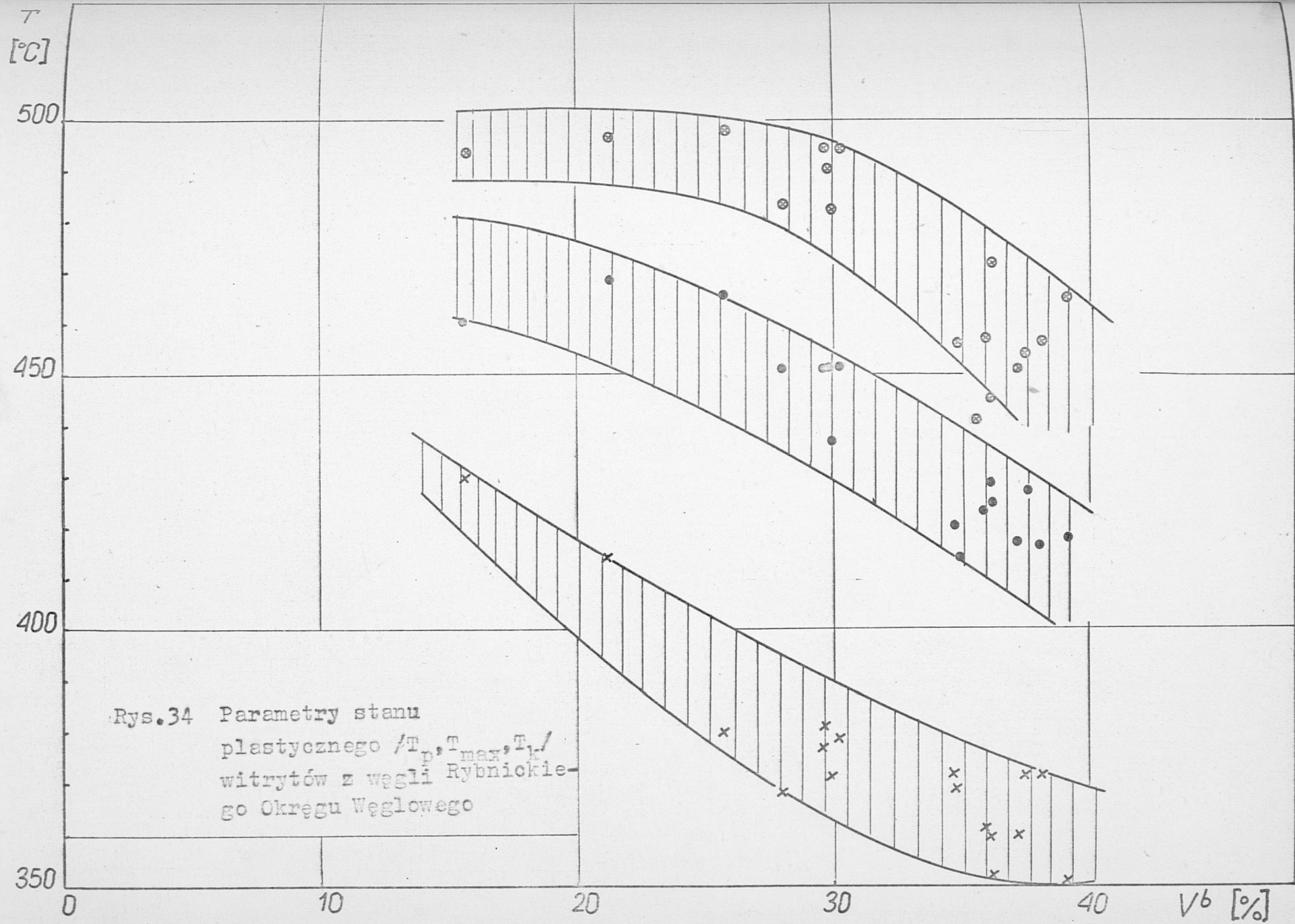


Rys.32 Własności plastyczne witrytów z węgla całej skali uwęglenia

- 1.witryt z węgla typ.32 z kop. Ignacy
- 2.witryt z węgla typ.33 z kop. Ryduktowy
- 3.witryt z węgla typ.34 z kop. Dębieńsko
- 4.witryt z węgla typ.35 z kop. Zofiówka
- 5.witryt z węgla typ.35 z kop. Czyżowice
- 6.witryt z węgla typ.35.2 Suszec
- 7.witryt z węgla typ.37 Warszowice



Rys.33 Parametry stanu  
 plastycznego / $T_p, T_{max}, T_k$ /  
 węgla Rybnickiego  
 Okręgu Węglowego



Rys.34 Parametry stanu  
plastycznego / $T_p, T_{max}, T_c$ /  
witrytów z węgla Rybnickiego  
Okręgu Węglowego

Tablica 6

Analiza petrograficzna węgla i wityrytów z Rybnickiego Okręgu Węglowego

Lp.	Nazwa Rodzaj próby	Typ wę- gla	Węgiel					Wityryt				
			Witry- nit %	Egzy- nit %	Mik- rynit %	Fuzy- nit %	Substan- cja mine- ralna %	Witry- nit %	Egzy- nit %	Mikry- nit %	Fuzy- nit %	Substan- cja mi- neralna %
1	Węgiel płomienny z kop. Chwałowice pokł. 401	31	65,83	8,32	1,59	8,68	15,58	87,30	9,24	0,43	0,90	2,13
2	Węgiel płomienny z kop. Chwałowice pokł. 356	31	78,44	2,95	0,30	4,46	13,85	97,61	0,50	0,00	0,17	1,72
3	Węgiel płomienny z kop. Jankowice	31	62,66	11,83	2,48	14,67	8,36	84,60	7,31	1,07	5,10	1,92
4	Węgiel gazowo-płomienny z kop. Ignacy	32	68,74	9,01	2,06	11,86	8,32	94,71	2,72	0,21	0,44	1,92
5	Węgiel gazowo-płomienny z kop. Jankowice	32	57,21	14,57	1,74	14,04	12,44	89,38	3,79	0,64	3,52	2,67
6	Węgiel gazowy z kop. Rydułtowy	33	71,52	10,33	2,63	9,33	6,19	89,92	4,67	0,54	2,95	1,92
7	Węgiel gazowy z kop. Rydułtowy	33	78,85	4,75	0,83	10,00	5,60	79,30	11,14	2,58	4,46	2,51
8	Węgiel gazowy kop. Anna	33	65,02	11,05	2,29	14,18	7,46	91,73	2,36	1,37	1,87	2,67
9	Węgiel gazowo-koksowy z kop. Dębieńsko	34	71,56	3,62	0,99	8,20	15,63	91,28	1,83	0,84	1,53	4,52
10	Węgiel gazowo-koksowy z kop. 1 Maja	34	72,09	3,51	4,22	12,80	7,39	90,46	2,95	1,06	2,86	2,67
11	Węgiel ortokoksowy z kop. Zofiówka	35	82,18	1,65	1,17	7,42	7,58	90,39	0,92	2,33	4,27	2,09
12	Węgiel ortokoksowy z kop. Moszczenica pokł. 505	35	76,58	5,55	2,20	10,48	5,25	92,40	2,02	1,06	1,86	2,66
13	Węgiel ortokoksowy z kop. Borynia	35	66,60	3,78	6,47	17,13	6,08	89,85	2,42	1,69	2,62	3,42
14	Węgiel ortokoksowy z kop. Moszczenica pokł. 417	35	69,80	6,92	3,32	13,26	6,70	86,46	3,11	4,77	3,18	2,47
15	Węgiel ortokoksowy z kop. 1 Maja	35	70,16	3,49	3,48	15,35	7,52	94,96	0,59	1,06	2,43	0,96
16	Węgiel ortokoksowy z kop. Czyżowice	35	81,54	0,32	2,64	5,68	9,82	89,81	1,07	0,94	2,93	5,25
17	Węgiel meta-koksowy Suszec	35	80,96	0,81	1,02	9,11	8,10	93,42	0,35	1,28	4,19	0,76
18	Węgiel ortokoksowy Warszowice	37	78,31	2,49	5,44	9,63	4,13	91,66	0,51	3,61	3,08	1,14
19	Węgiel chudy Warszowice	38	82,82	0,16	4,93	7,37	4,72	85,52	0,17	9,76	4,17	0,38
20	Węgiel antracytowy	41	68,46	0,00	6,04	21,09	4,41	85,96	0,00	11,24	2,42	0,38

111

Przedmiot badań	O b s e r w a c j e	
	W ę g i e l	W i t r y t
Węgiel płomienny z kop. Chwałowice pokł. 401	Witrynit w postaci kolinitu. Dużo semifuzynitu o budowie komórkowej. Egzynit w postaci spor średniej wielkości. Substancja mineralna to cienkie warstewki przerostu lub duże ziarna pirytu.	Ziarna witrynit z licznymi wtrąceniami mikrospor. Bardzo mało fuzynitu i mikrynit.
Węgiel płomienny z kop. Chwałowice pokł. 356	Obok kolinitu występuje również telinit i semifuzynit o refleksyjności zbliżonej do witrynit. Fuzynit wypełniony substancją mineralną lub pustokomórkowy. Różnej wielkości spory z przewagą mikrospor.	Występuje komórkowa forma witrynit. Ziarna witrynit są bardzo czyste. Mało egzynitu i mikrynit i fuzynitu. Substancja mineralna - węglany.
Węgiel płomienny z kop. Jankowice	Występuje telinit i kolinit. Przewaga kolinitu. Semifuzynit o refleksyjności zbliżonej do witrynit. Fuzynit pustokomórkowy i z komórkami wypełnionymi substancją mineralną. Różnej wielkości spory z przewagą mikrospor.	Witrynit komórkowy i bezstrukturalny. Dużo egzynitu, z przewagą mikrospor. Fuzynit pustokomórkowy.
Węgiel gazowo-płomienny z kop. Ignacy	Występuje telinit i kolinit. Spory średniej wielkości. Przewaga semifuzynitu o komórkach wypełnionych węglanami.	Witrynit o dużej czystości z nielicznymi wkładkami egzynitu. Bardzo mało mikrynit i fuzynitu.
Węgiel gazowo-płomienny z kop. Jankowice	Występuje komórkowa forma witrynit. Przewaga semifuzynitu o komórkach wypełnionych węglanami. Spory średniej wielkości.	Ziarna witrynit często inkrostowane egzynitem /spory i kutikule/. Semifuzynit o komórkach wypełnionych węglanami.
Węgiel gazowy z kop. Rydułtowy	Ziarna witrynit z licznymi wtrąceniami mikrynit i egzynitu. Występują kutikule. Przewaga semifuzynitu. Fuzynit komórkowy o komórkach wypełnionych substancją mineralną.	Występuje telinit. Ziarna witrynit inkrostowane egzynitem. Semifuzynit o słabo wykształconych komórkach. Substancja mineralna - węglany.
Węgiel gazowy z kop. Marcel	Witrynit inkrostowany pirytem i drobnoziarnistym mikrynitem. Brak kutikul. Dużo substancji mineralnej.	Ziarna witrynit zanieczyszczone są sporami różnej wielkości, z przewagą średnich spor i bardzo drobnym mikrynitem.
Węgiel gazowy z kop. Anna	Ziarna witrynit z wtrąceniami różnej wielkości spor. Występuje dużo fuzynitu kawałkowatego.	Dużo czystych ziarn witrynit. Bardzo mało mikrynit. Zdarzają się ziarna z przerostami skały płonnej.
Węgiel gazowo-koksowy z kop. Dębieńsko	Witrynit przepojony cienkimi pasemkami substancji mineralnej. Dużo kawałkowatego fuzynitu.	Dużo czystych ziarn witrynit. Niekiedy spotyka się komórkową formę witrynit. Egzynit - kutikule i mikrospory. Cienkie przerosty węglanów, fuzynit i semifuzynit komórkowy.
Węgiel gazowo-koksowy z kop. 1 Maja	Przewaga witrynit. Egzynit w postaci mikrospor. Fuzynit - duże i drobne ziarna o budowie komórkowej. Mikrynit drobnoziarnisty. Substancja mineralna - drobne przerosty pirytów lub węglanów.	Witrynit z licznymi wtrąceniami mikrospor. Występuje drobnoziarnisty mikrynit i semifuzynit o refleksyjności zbliżonej do witrynit.

Tablica 8

Obserwacje mikroskopowe węgla i wityrytów

Przedmiot badań	O b s e r w a c j e	
	W ę g i e l	W i t r y t
Węgiel ortokokszowy z kop. Zofiówka	Dużo czystych ziarn wityrynytu, bardzo mało egzynyty /mikrospory o refleksyjności zbliżonej do wityrynytu/. Mikrynyty drobnoziarniste. Substancja mineralna - węglany wypełniające komórki fuzynyty i semifuzynyty.	Składa się z czystego wityrynytu. Występują też cienkie pasma fuzynyty, semifuzynyty i mikrynyty.
Węgiel z kop. Moszczenica pokł. 505	Mało egzynyty. Mikrynyty występują w postaci ziarn różnej wielkości, a nawet w postaci pasm złożonych z ziarenek mikroskopijnej wielkości. Fuzynyty i semifuzynyty pustokomórkowe. Substancja mineralna - piryty.	Składa się prawie wyłącznie z wityrynytu inkrustowanego niekiedy egzynytem /mikrospory/ i mikrynytem. Substancja mineralna - węglany.
Węgiel z kop. Borynia	Ziarna wityrynytu usiane mikrynytem bardzo rozdrobnionym. Dużo fuzynyty - przeważa semifuzynyty kawałkowe. Substancja mineralna - węglany wypełniające komórki fuzynyty.	Występują czyste ziarna bezstrukturalnego wityrynytu. Czasami spotyka się cienkie pasma fuzynyty lub semifuzynyty, lub drobnoziarniste mikrynyty.
Węgiel z kop. Moszczenica pokł. 417	Zdarzają się ziarna wityrynytu usiane mikrynytem. Bardzo mało egzynyty. Fuzynyty pustokomórkowe. Występują ziarna piryty.	Ziarna wityrynytu usiane pasmami bardzo drobnego mikrynyty. Egzynyty w postaci spor różnej wielkości. Substancja mineralna - bardzo cienkie warstewki przerostów.
Węgiel ortokokszowy z kop. 1 Maja	Ziarna wityrynytu poprzerastane egzynytem i mikrynytem. Występuje dość dużo komórkowego fuzynyty i semifuzynyty. Substancja mineralna - węglany z wtrąceniami piryty.	Składa się prawie wyłącznie z wityrynytu bezstrukturalnego. Występują nieliczne wkładki fuzynyty, semifuzynyty i egzynyty.
Węgiel ortokokszowy z kop. Czyżowice	Wityrynyty poprzerastane często pasmami substancji mineralnej /węglany, a czasem też piryty/, dużo semifuzynyty i fuzynyty o komórkach wypełnionych węglanami. Mikrynyty drobnoziarniste. Brak egzynyty.	Występują bardzo czyste ziarna wityrynyty, a czasem również z wtrąceniami substancji mineralnej o bardzo rozproszonyj formie. Brak egzynyty. Fuzynyty komórkowe. Substancja mineralna - węglany.
Węgiel ortokokszowy Suszec	Zdarzają się ziarna spękanego wityrynyty /odgazowanego/, bardzo mało egzynyty. Występuje również semifuzynyty, sklerotyty i fuzynyty o komórkach wypełnionych węglanami lub pirytem.	Czyste ziarna wityrynyty. Zdarzają się drobne wtrącenia fuzynyty i mikrynyty.
Węgiel semikokszowy Warszowice	Występuje często wityrynyty z licznymi szczelinami /jakgdyby odgazowany/. Fuzynyty komórkowe i sklerotyty, dużo semifuzynyty o refleksyjności zbliżonej do wityrynyty. Ziarna egzynyty o refleksyjności zbliżonej do wityrynyty, rozpoznawalne tylko po kształtach.	Występują ziarna wityrynyty o różnej refleksyjności inkrustowane drobnoziarnistym mikrynytem. Semifuzynyty komórkowe, lub sklerotyty. Substancja mineralna - węglany.
Węgiel chudy Warszowice	Występuje spękany wityryty z drobnymi szczelinami i wityrynyty inkrustowany bardzo drobnym mikrynytem, semifuzynyty o barwie zbliżonej do wityrynyty. Substancja mineralna - węglany.	Ziarna wityrynyty, często inkrustowane mikrynytem. Małe ilości semifuzynyty. Substancja mineralna - węglany. Wityrynyty o różnej refleksyjności.
Węgiel antracytowy Warszowice	Występuje bardzo dużo ziarn wityrynyty upstrzonych mikrynytem, przeważa semifuzynyty. Bardzo mało fuzynyty. Spotyka się również spękany wityrynyty. Substancja mineralna - węglany.	Ziarna wityrynyty z licznymi wtrąceniami mikrynyty. Fuzynyty o refleksyjności zbliżonej do wityrynyty. Ziarna wityrynyty o różnej refleksyjności.



lach niżej uwęglonych /do gazowo-koksowych/, spotyka się również telinit. Witrynit węgla pobranych z rdzeni wiertniczych /od ortokoksowych do antracytowych/ jest często spękany co świadczy o tym, iż węgle te powstały w wyniku metamorfizmu kontaktowego. W węglach tych występuje witrynit o różnej zdolności odbicia światła.

We wszystkich próbach z wyjątkiem węgla antracytowego stwierdzono występowanie egzynitu /przeważnie w postaci średnich i małych spor, a w węglach niżej uwęglonych również w postaci kutikul/. Najwięcej egzynitu zawiera węgiel gazowo-płomienny z kopalni Jankowice /14,57%/, a najmniej węgiel chudy z okolic Warszowic /0,16%/. W miarę postępującego procesu uwęglenia refleksyjność egzynitu rośnie. W węglach wyżej uwęglonych /od typu 35.2/ można go odróżnić od witrynitów tylko po kształtach.

Mikrynit występuje w postaci średnich i drobnych ziarn, a niekiedy w postaci pasm składających się z ziarenek mikroskopijnej wielkości. Zawartość jego waha się od 6,04% do 0,30%.

Wszystkie węgle, z wyjątkiem węgla płomiennego z kopalni Chwałowice, zawierają duże ilości fuzynitu /węgiel antracytowy zawiera go aż 21,09%/. Komórki fuzynitu i semifuzynitu często wypełnione są węglanami.

Substancja mineralna to węglany, a niekiedy także drobne ziarenka pirytów.

Witryty wydzielone z węgla zawierają przeważnie czysty witrynit, którego zawartość sięga nawet do 97,6% /dla węgla płomiennego z kopalni Chwałowice pokład 356/, charakteryzują się niższą zawartością egzynitu /z wyjątkiem witrytu z węgla płomiennego z kopalni Chwałowice pokład 401 i witrytu z węgla

gazowego z kopalni Marcel/, niższą zawartością mikrynitru, z wyjątkiem witrytu z węgla gazowego z kopalni Marcel, ortokoksowego z kopalni Zofiówka i Moszczenica pokład 417 oraz chudego i antracytowego z okolic Warszowie, jak również niższą zawartością fuzynitu i substancji mineralnej.

#### 4.1.4. Zdolność odbicia światła witrytów

Badano zdolności odbicia światła 40 ziaren witrynitru rozmieszczonych równomiernie na całej powierzchni szlifu.

Wartości zdolności odbicia światła węgla całej skali uwęglenia z Rybnickiego Okręgu Węglowego podane są w tablicy 4, a refleksogramy na rys. 35,36,37,38,39,40 i 41. Wykresy te przedstawiają procentowy udział określonych wartości wskaźnika zdolności odbicia światła, w wartości średniej tego wskaźnika. Refleksogramy pozwalają na określenie stopnia jednorodności badanego węgla.

Z badanych węgla najbardziej jednorodny był węgiel płomienny z kopalni Chwałowice i gazowo-płomienny z kopalni Jankowice. Stopień niejednorodności rośnie w miarę wzrostu stopnia uwęglenia. Najmniej jednorodne to węgle; gazowy z kopalni Anna, ortokoksowy z okolic Suszca oraz semikoksowy i antracytowy z okolic Warszowie.

Zdolność odbicia światła rośnie w miarę postępującego procesu uwęglenia /od 0,64 dla węgla płomiennych do 2,36 dla węgla antracytowych/.

Aby ocenić przydatność wskaźnika zdolności odbicia światła do oceny jakości węgla, przeprowadzono porównanie zależności tego wskaźnika od wskaźników stopnia uwęglenia /części lotne, zawartość pierwiastka C/ i od własności koksowniczych badanych węgla.

Rys. 42 i 43 przedstawia korelację zdolności odbicia światła  $/R_{\text{ósr.}}/$  ze wskaźnikiem zawartości pierwiastka C i zawartością części lotnych. Zależność między zdolnością odbicia światła i zawartością części lotnych jest prostoliniowa dla węgla całej skali uwęglenia. Zależność wskaźnika  $R_{\text{ósr.}}$  i  $C^b$  może również mieć charakter prostoliniowy w zakresie  $R_{\text{ósr.}}$  0,60-1,60%. W tym zakresie mieszczą się węgle o zawartości 77,00-91,00%  $C^b$ . Węgle wyżej uwęglone nie wykazują już prostoliniowej korelacji z zawartością pierwiastka C, gdyż ich skład elementarny zmienia się nieznacznie, natomiast bardzo wyraźnie zmieniają się wymiary i stopień uporządkowania struktur aromatycznych.

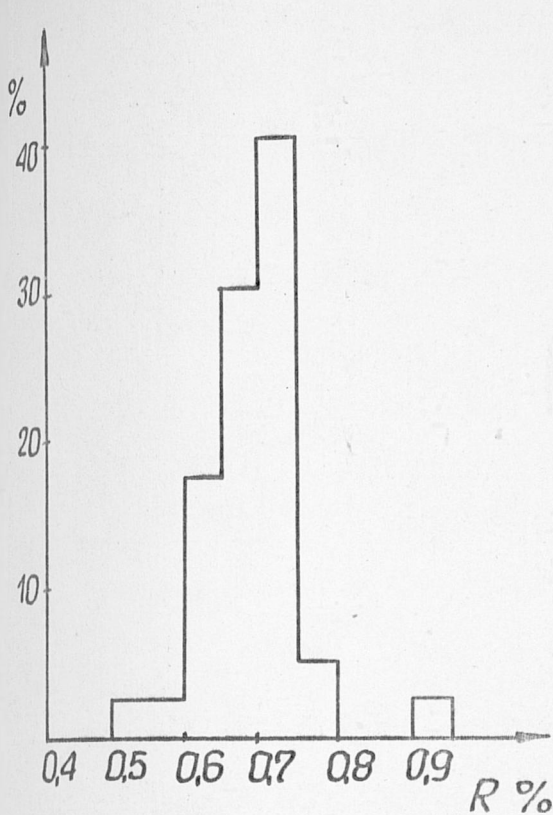
Korelacja między zdolnością odbicia światła, a zdolnością spiekania, wskaźnikiem wolnego wydymania i logarytmem maksymalnej plastyczności  $/L_{\text{max}}/$  wg Gieselera, pokazana jest na rys. 44,45,46. Zależności te mają kształt pasm podobnych do pasm jakie uzyskano w korelacji między zawartością części lotnych a wymienionymi wskaźnikami.

#### 4.1.5. Strukturalne badania rentgenograficzne

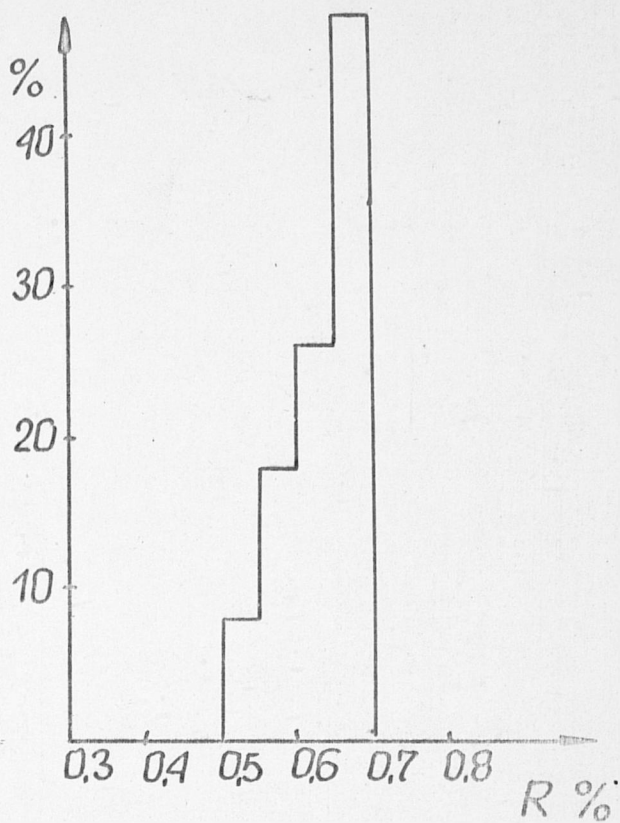
Krzywe fotometryczne rentgenogramów witrytów całej skali uwęglenia przedstawione są na rys. 47,48,49,50. Obliczone na podstawie tych krzywych parametry strukturalne podane są w tabelicy 9.

Zmiana odległości płaszczyzn sieciowych  $/d_{002}/$  w zależności od stopnia uwęglenia przedstawiona jest na rys.51, a zmiana wysokości kryształitów na rys.52.

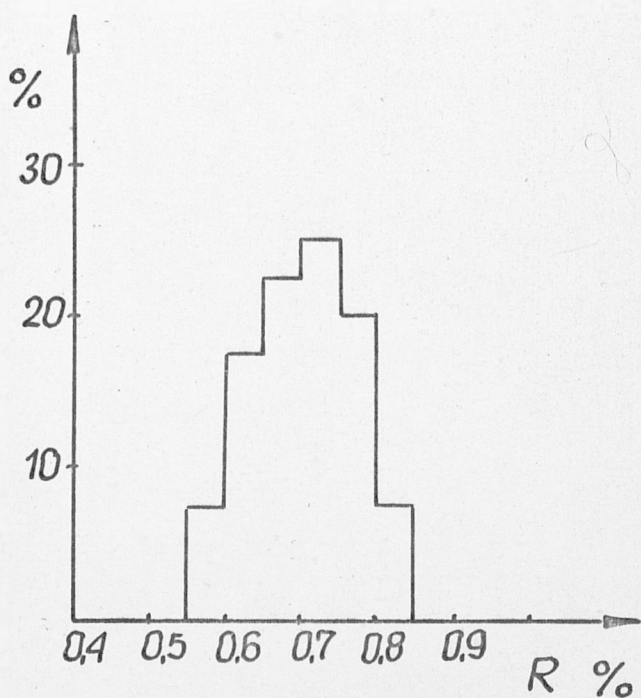
Na rentgenogramach witrytów występują dwa pasma interferencyjne w miejscach odpowiadających najbardziej ostrym prądkom grafitu. I pasmo-002 i II pasmo-100. Pasma 100 jest bardzo



Węgiel z kop. Chwałowice  
pokł. 401

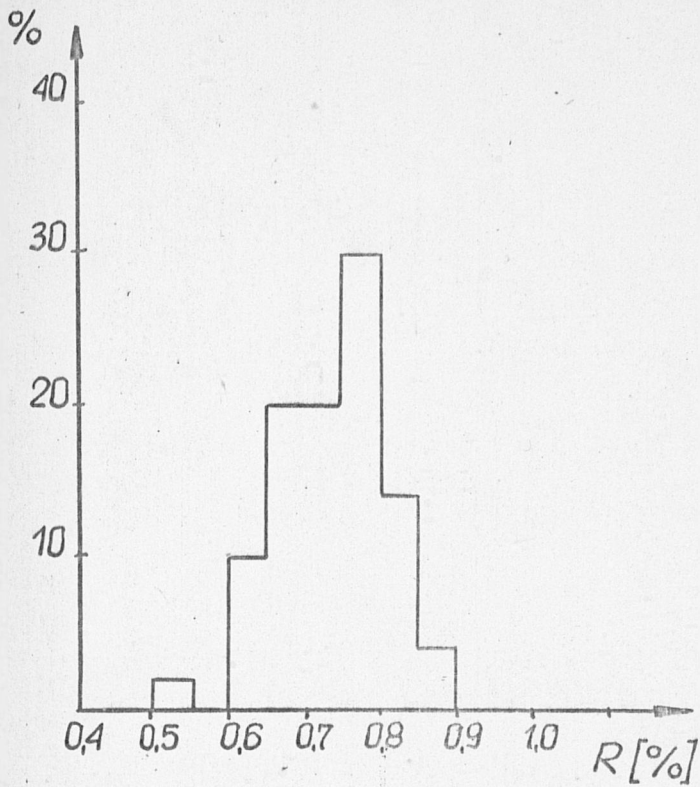


Węgiel z kop. Chwałowice  
pokł. 356

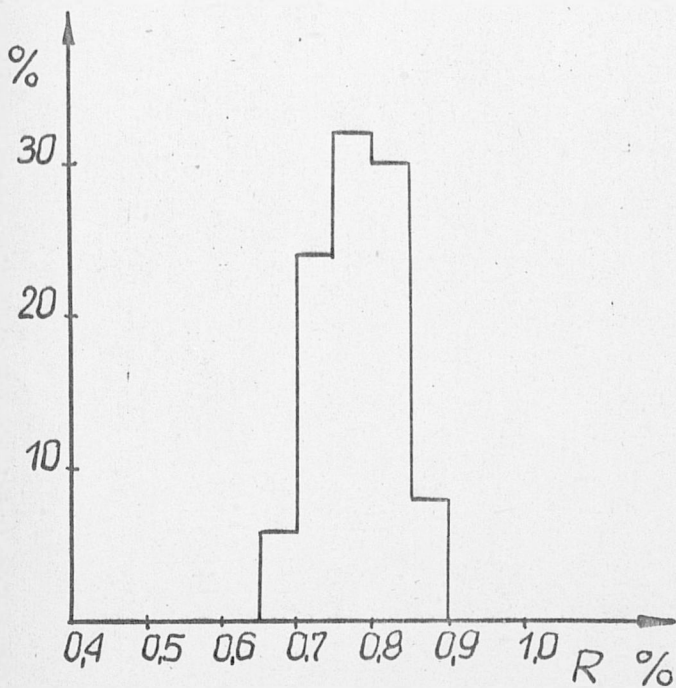


Węgiel z kop. Jankowice

Rys. 35 Udziały procentowe poszczególnych wielkości zdolności odbicia światła w witrytach węgla płomiennych

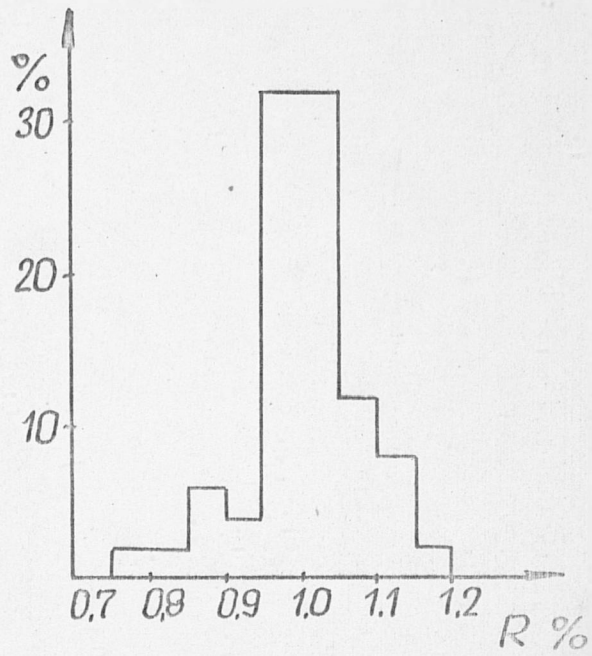
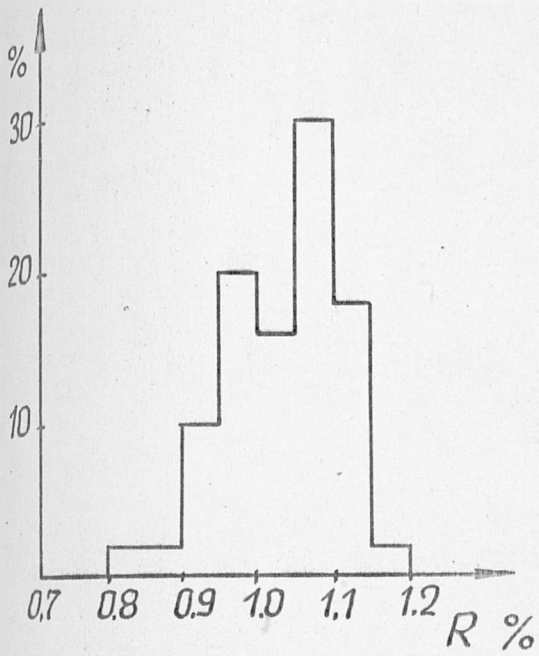


Węgiel z kop. Ignacy



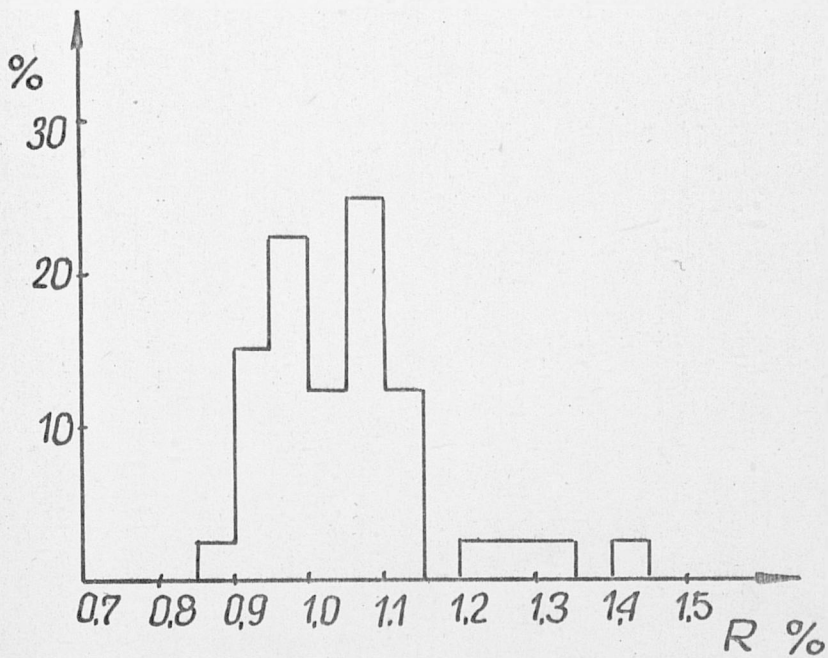
Węgiel z kop. Jankowice

Rys.36 Udziały procentowe poszczególnych wielkości zdolności odbicia światła w witrytach węgla gazowo-płomiennych



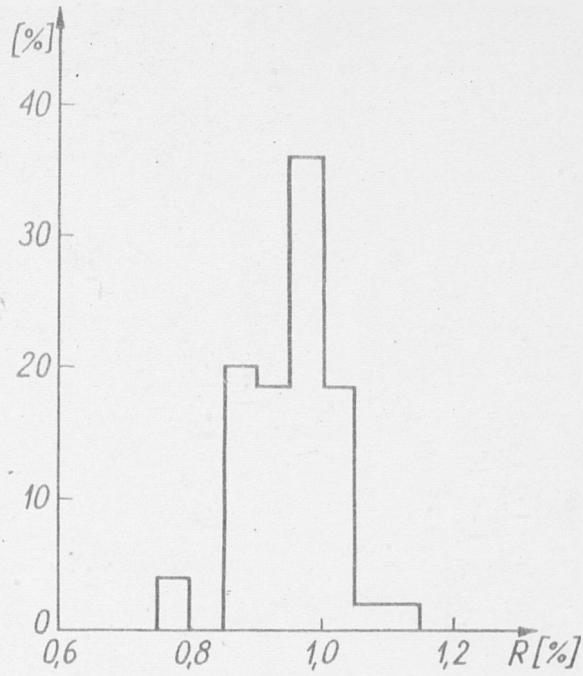
Węgiel z kop. Rydułtowy

Węgiel z kop. Marcel

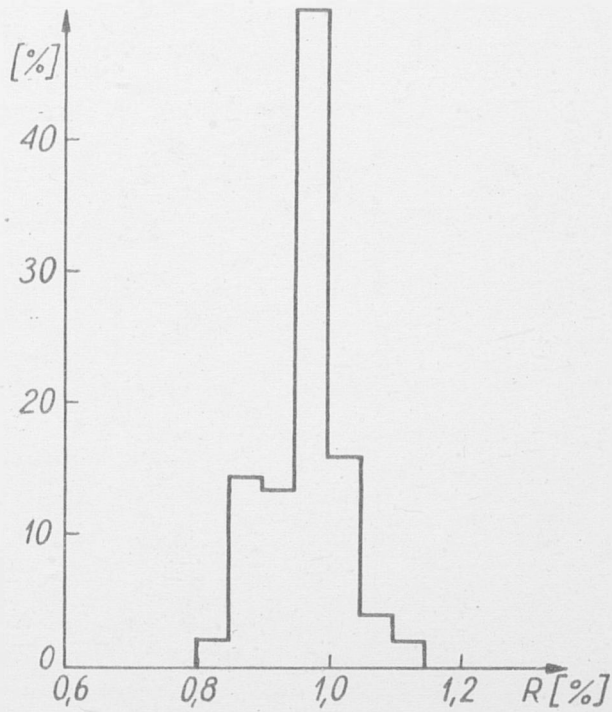


Węgiel z kop. Anna

Rys.37 Udziały procentowe poszczególnych wielkości zdolności odbicia światła w witrytach węgla gazowych

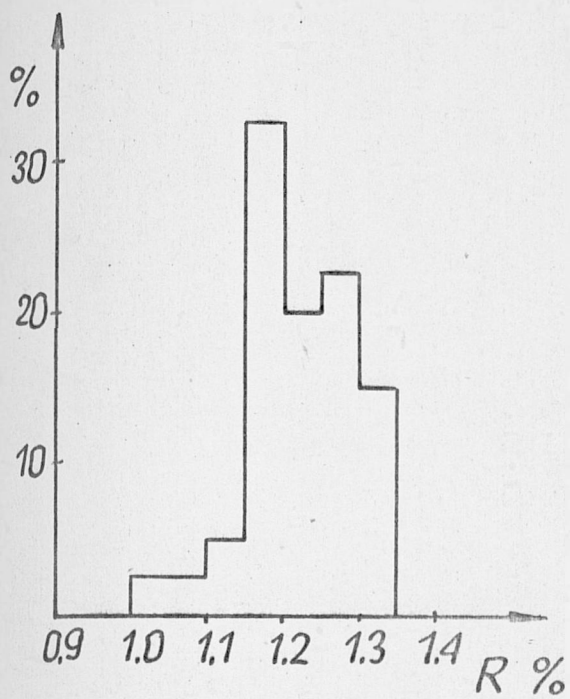


Węgiel z kop. Dębieńsko

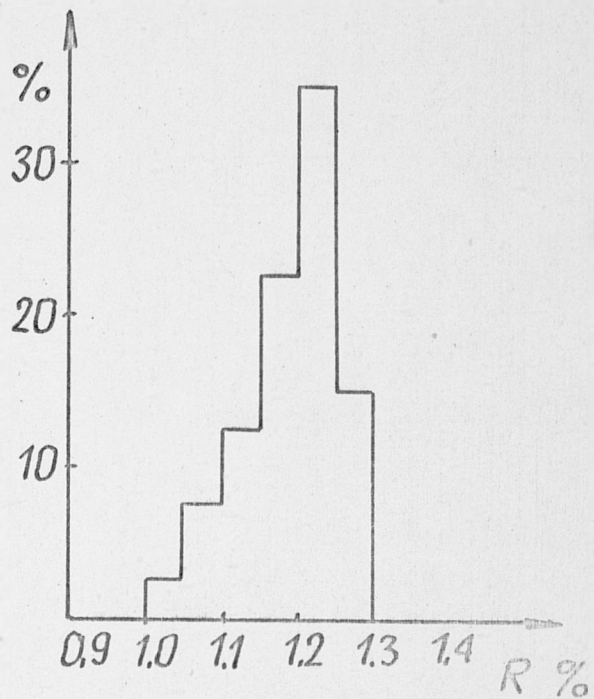


Węgiel z kop. 1 Maja

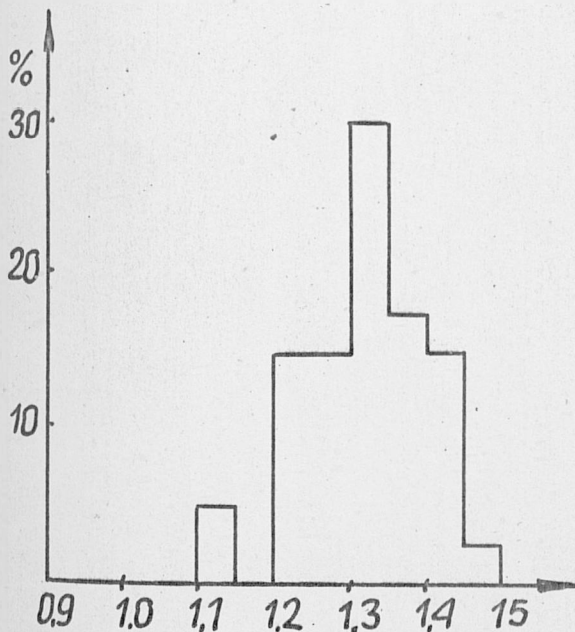
Rys. 38 Udziały procentowe poszczególnych wielkości złożeń odbicia światła w witrytach węgla gazowo-koksowych



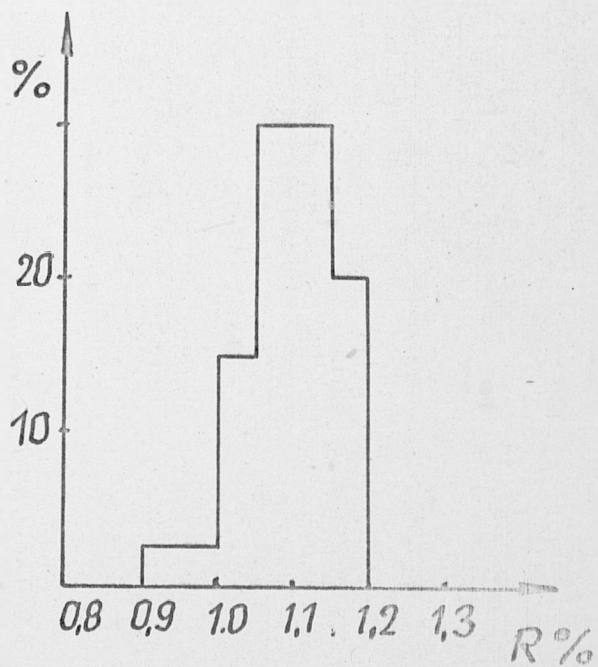
Węgiel z kop. Zofiówka



Węgiel z kop. Moszczenica  
pokł. 417



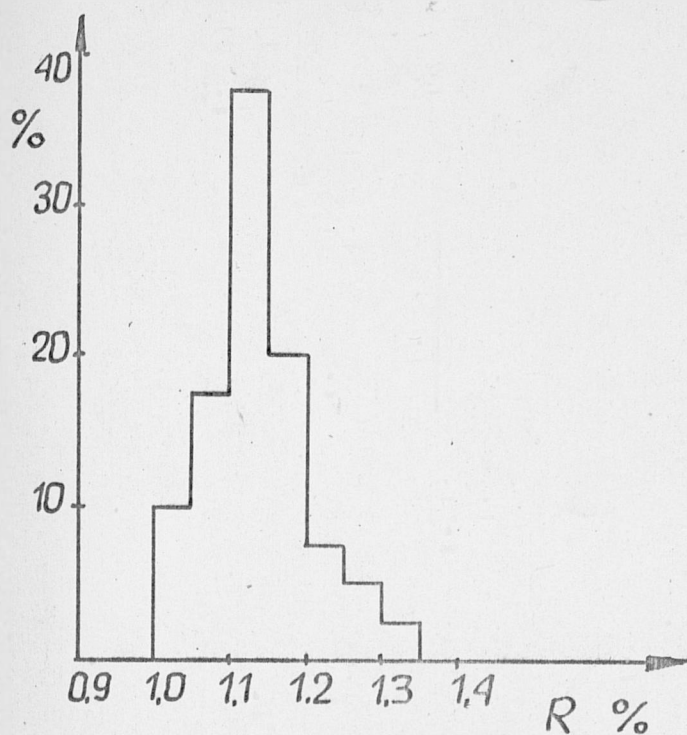
Węgiel z kop. Moszczenica,  
pokł. 505



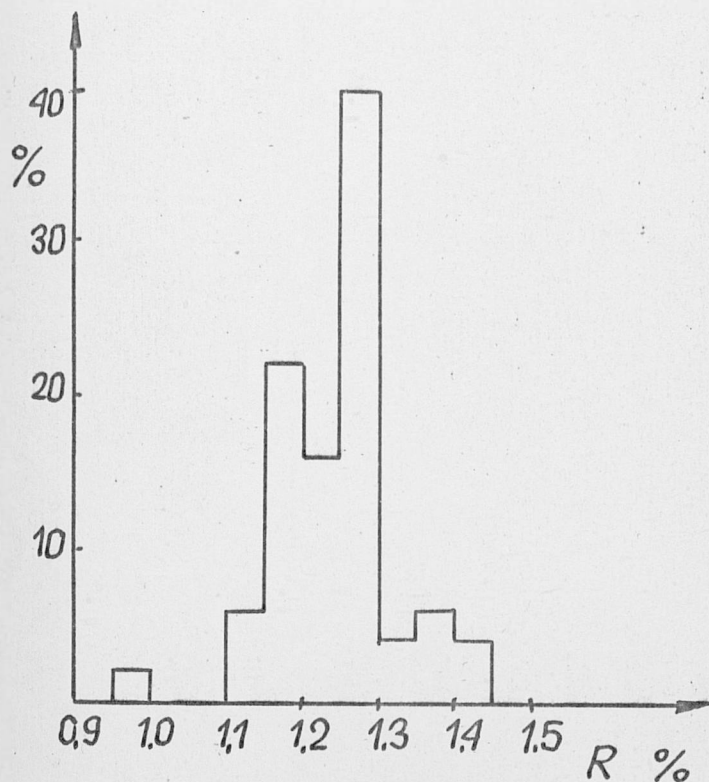
Węgiel z kop. Borynia

Rys.39 Udziały procentowe poszczególnych wielkości zdolności odbicia światła w witrytach węgla ortokoksowych



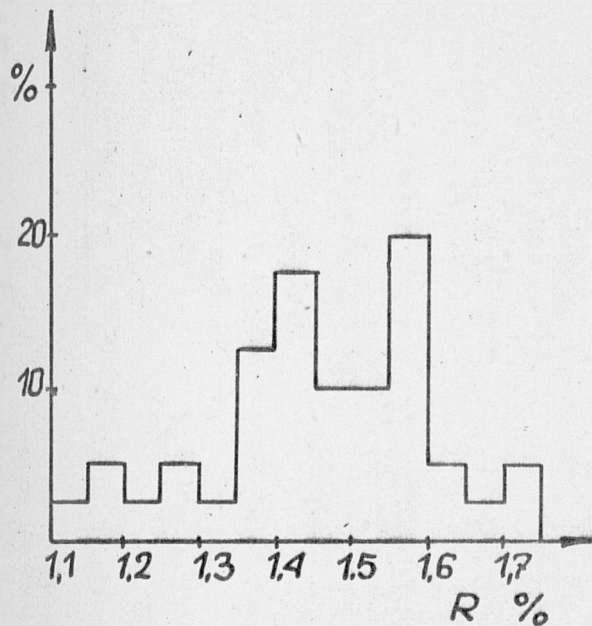


Węgiel z kop. Czyżowice

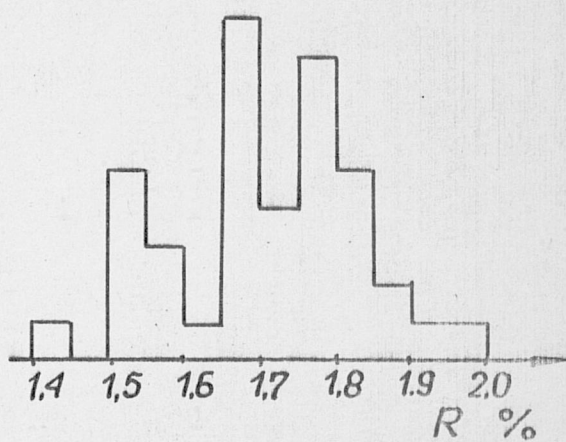


Węgiel z kop. 1 Maja

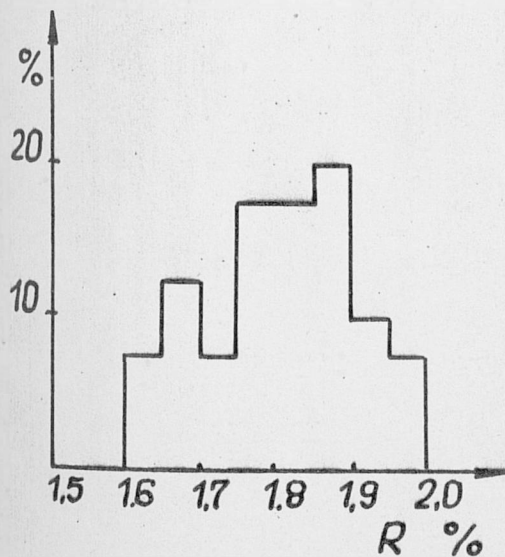
Rys.40 Udziały procentowe poszczególnych wielkości zdolności odbicia światła w witrytach węgla ortokoksowych



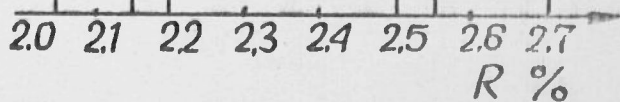
Węgiel Suszec  
typ.35.2



Węgiel Warszowice  
typ.37

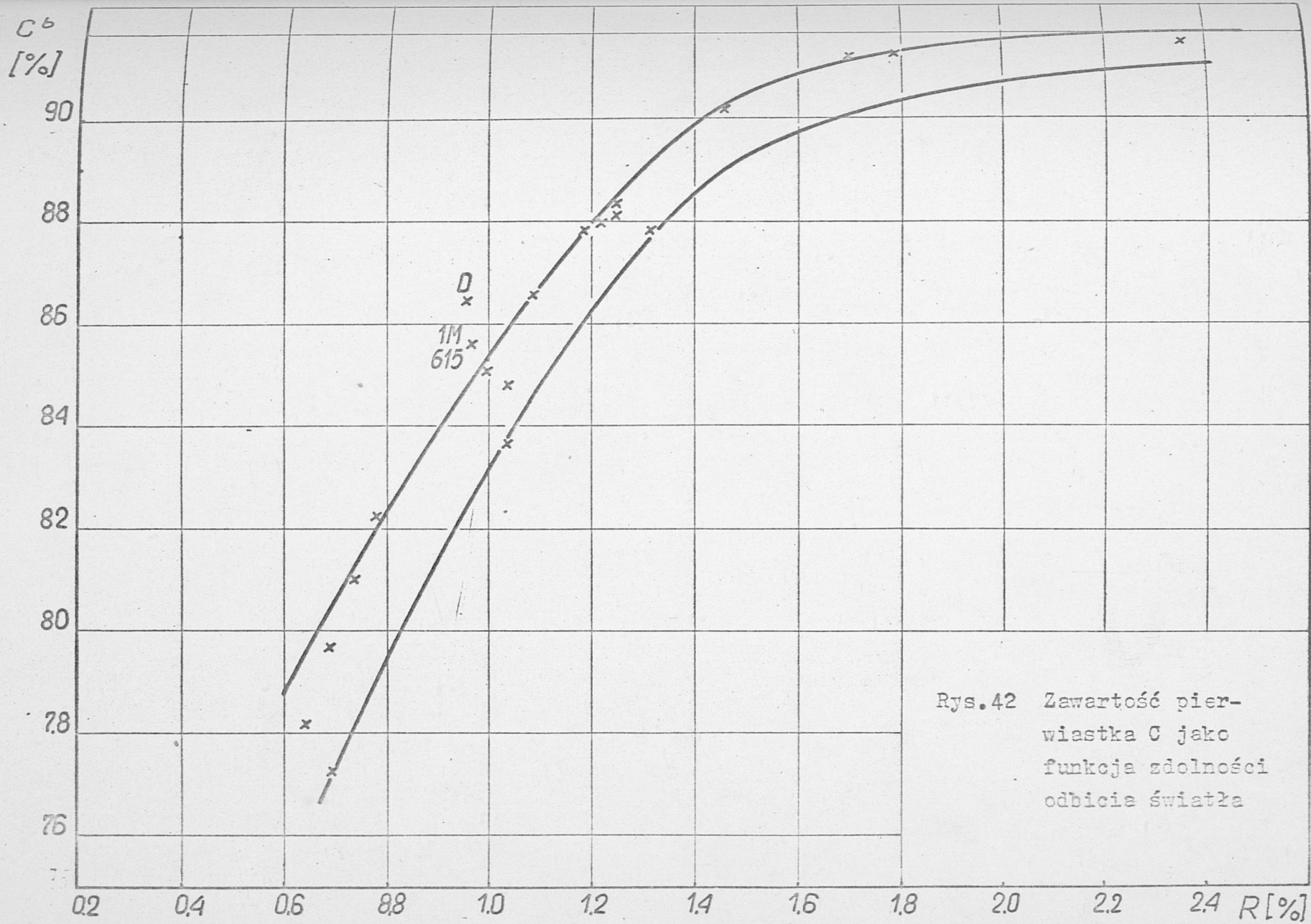


Węgiel Warszowice  
typ.38



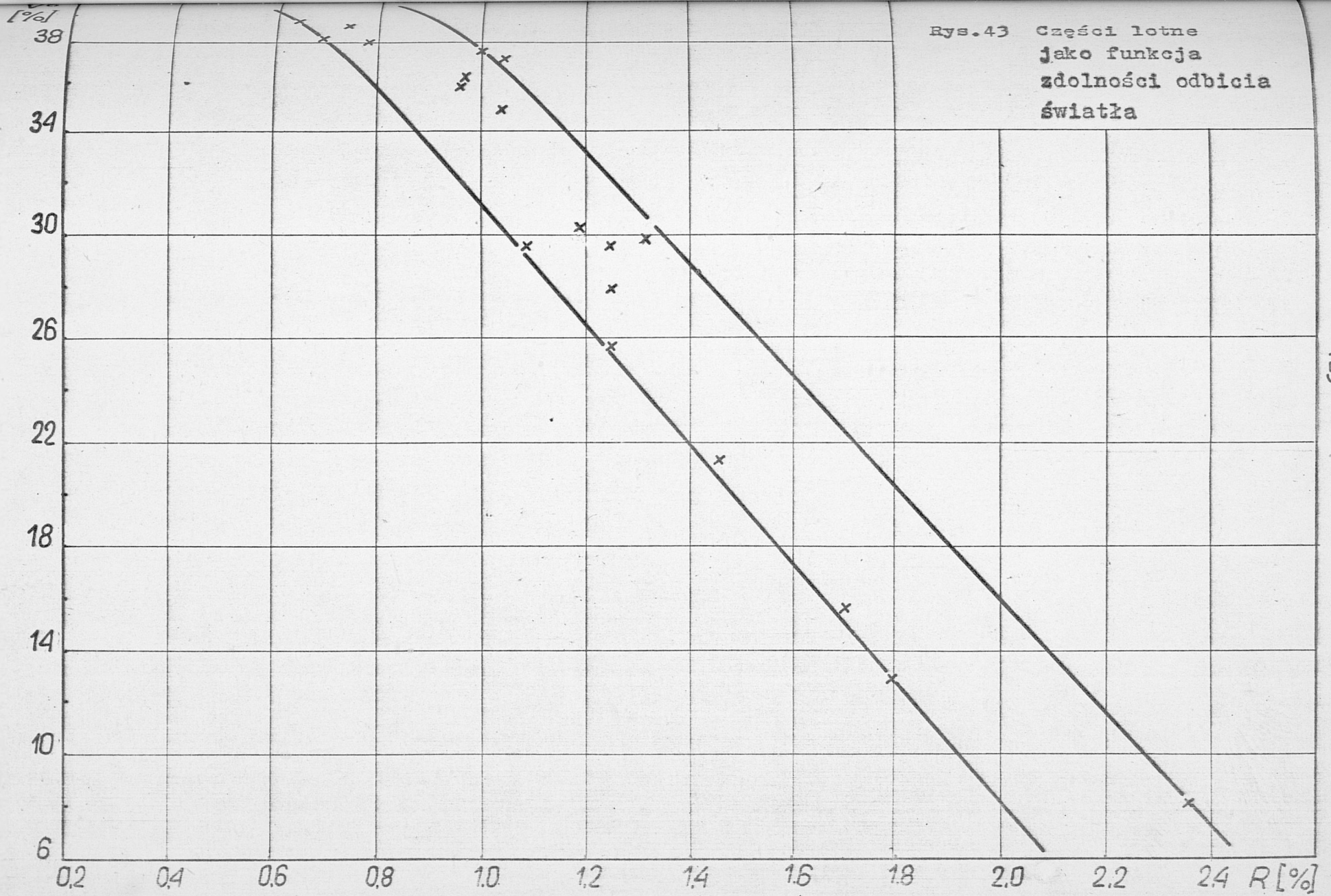
Węgiel Warszowice  
typ.41

Rys.41 Udziały procentowe poszczególnych wielkości zdolności odbicia światła w witrytach węgla ortokoksowego, memikoksowego, chudego i antracytowego

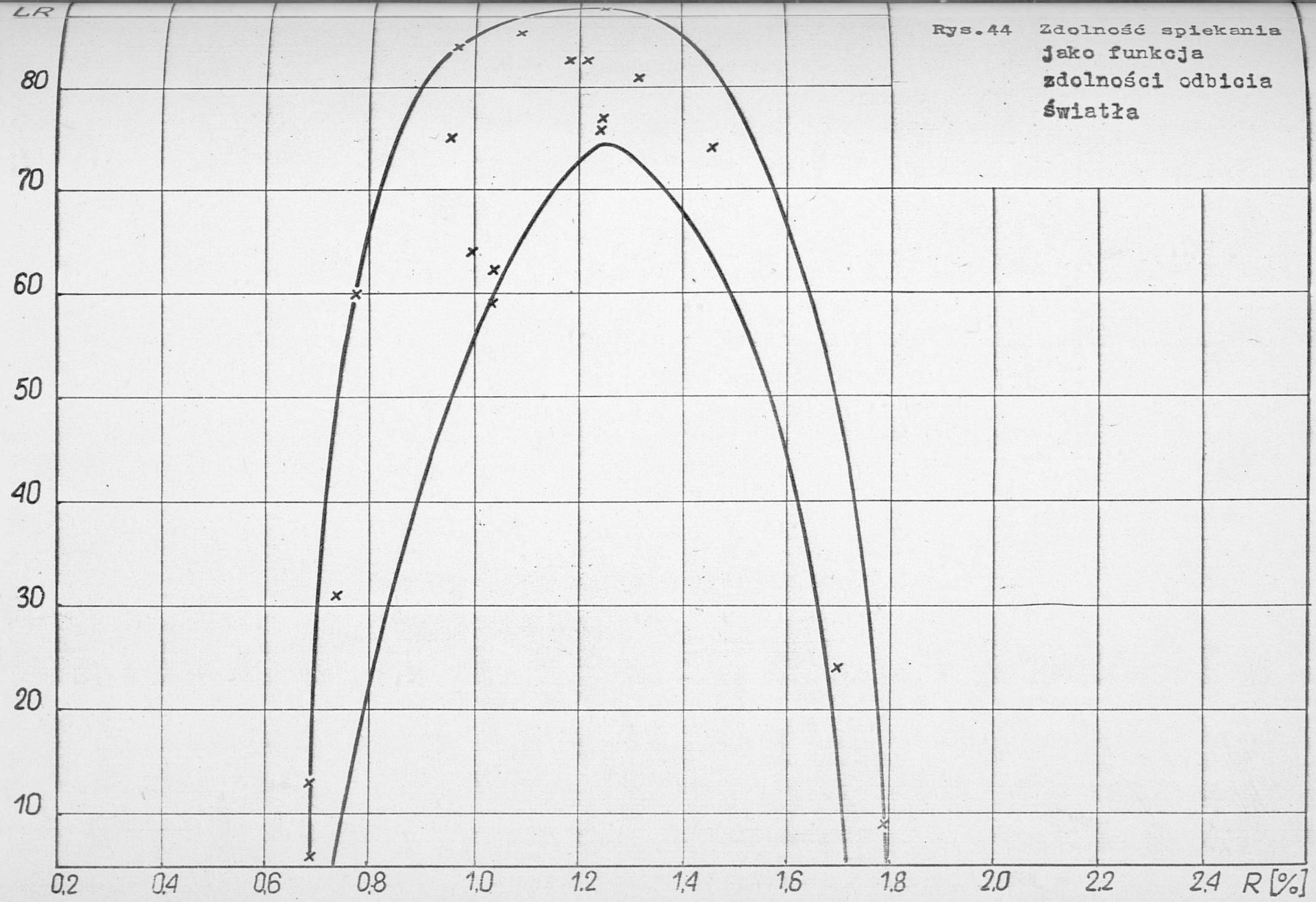


Rys.42 Zawartość pier-  
wiastka C jako  
funkcja zdolności  
odbicia światła

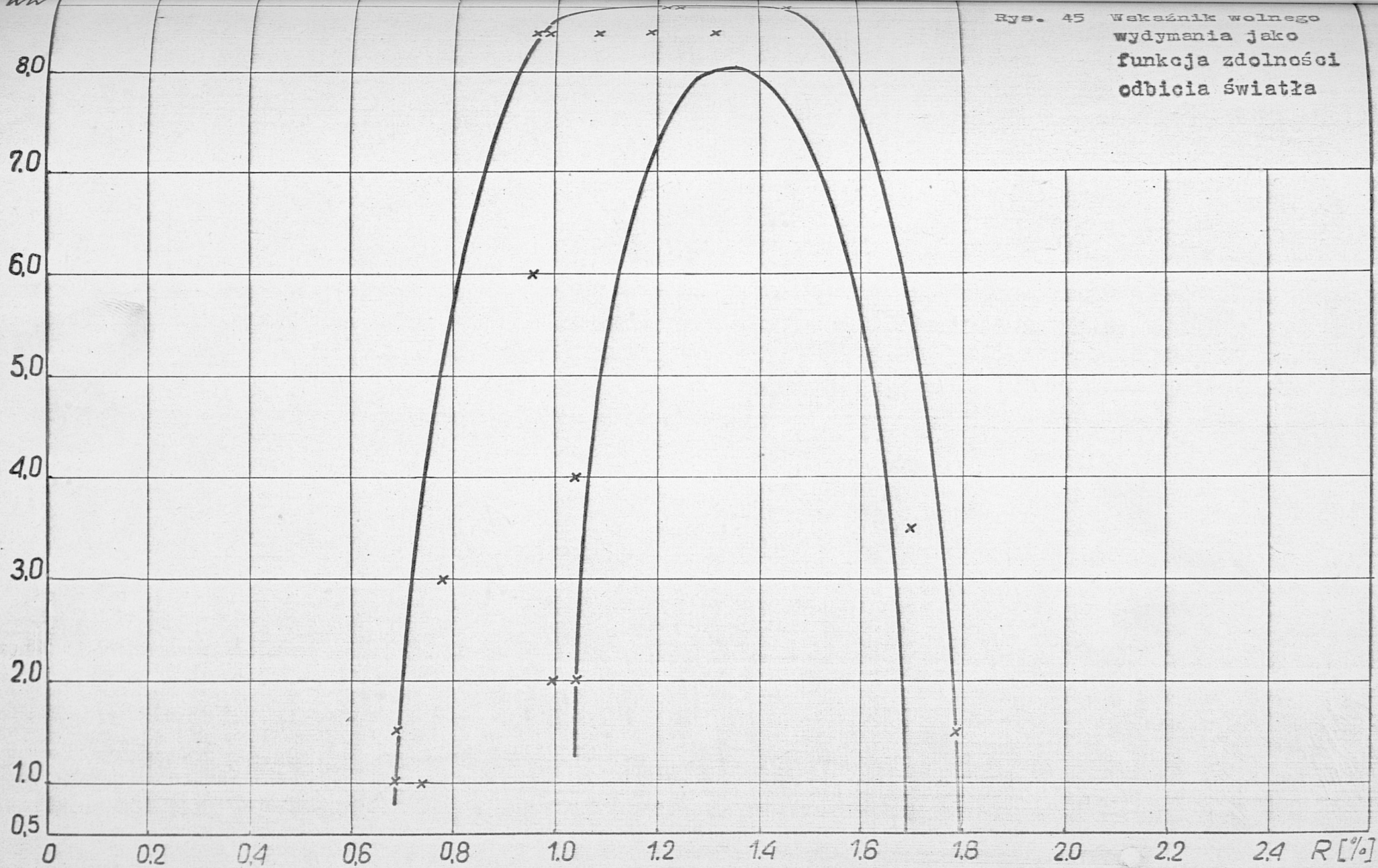
Rys.43 Części lotne  
jako funkcja  
zdolności odbicia  
światła

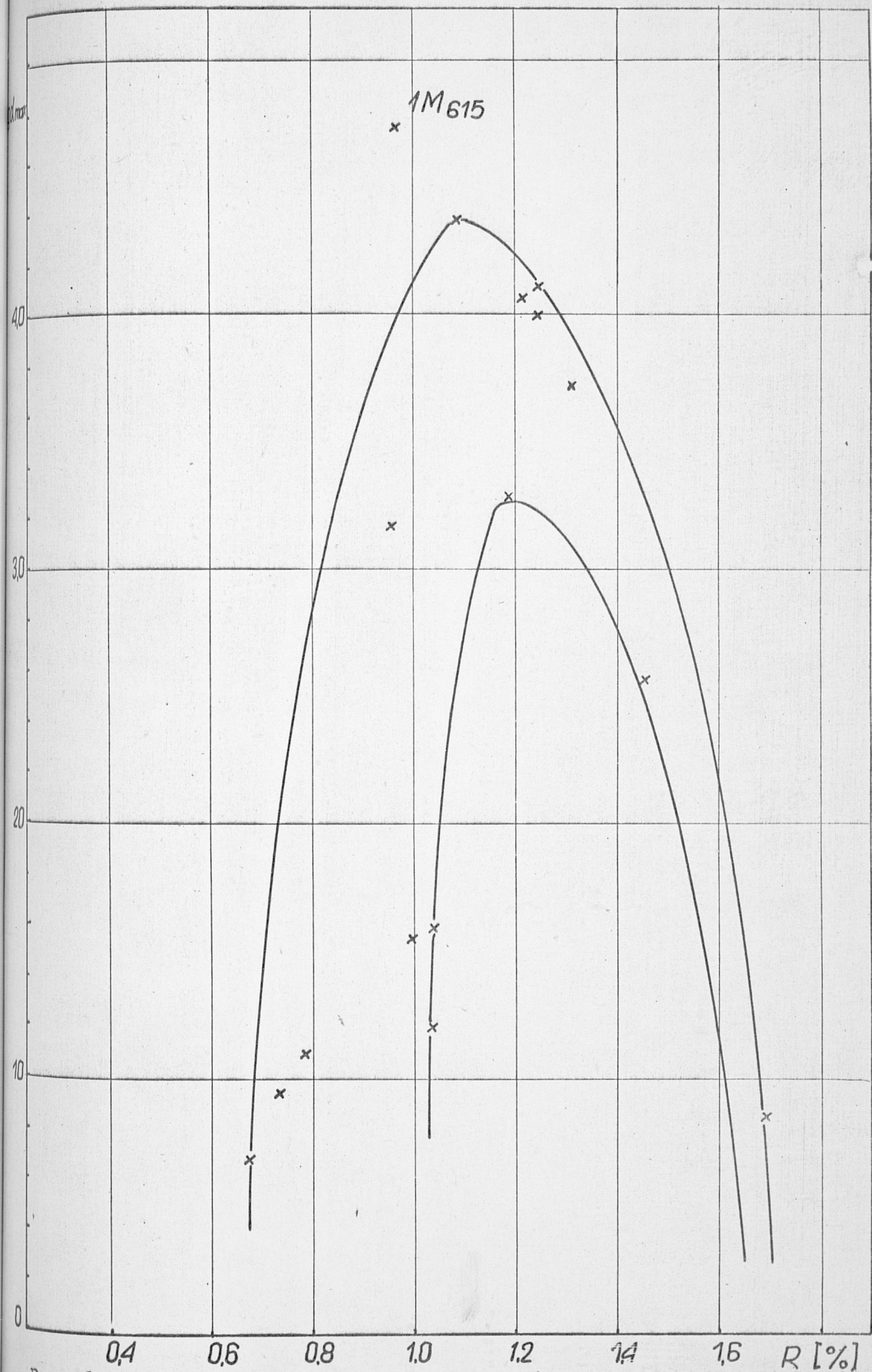


Rys.44 Zdolność splekania  
jako funkcja  
zdolności odbicia  
światła



Rys. 45 Wskaźnik wolnego  
wydymania jako  
funkcja zdolności  
odbicia światła





Rys.46 Logarytm maksymalnej plastyczności jako funkcja zdolności odbicia światła

rozmyte i obliczone na podstawie tego pasma odległości płaszczyzn i średnice krystalitów obarczone są dużym błędem.

W miarę postępującego procesu uwęglenia ostrość pasm dyfrakcyjnych wzrasta, zmniejsza się odległość płaszczyzn i rośnie wysokość krystalitów. Tylko witryt z węgla płomiennego z kopalni Chwałowice wykazuje stosunkowo dużą wysokość krystalitów /10,90Å/, a witryt z węgla gazowego z kopalni Anna stosunkowo małą wysokość krystalitów /10,20 Å/.

Korelacja między zdolnością odbicia światła, odległością płaszczyzn / $d_{002}$ / i wielkością krystalitów pokazana jest na rys. 53 i 54.

#### 4.1.6. Strukturalne badania w podczerwieni






Badanie struktury w podczerwieni przeprowadzono dla witrytów wyodrębnionych węgli ROW. Krzywe absorpcji przedstawione są na rys. 55 i 56, a ich interpretacja w tablicach 10,11 i 12. Interpretacja widm oparta została na pracach van Krevelena [191] i Dyera [97] .

Przy określaniu stopnia absorpcji stosowano skalę sześciostopniową: brak, bardzo słaba, słaba, średnia, silna, bardzo silna.

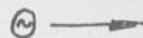
W zakresie 700-900  $\text{cm}^{-1}$  na widmach witrytów występują cztery maksima absorpcji /700, 750, 820 i 870  $\text{cm}^{-1}$ / odpowiadające drganiom zginającym C-H aromatów o pięciu, czterech i trzech, dwóch i jednym niepodstawionym atomie wodoru. Absorpcja z maksimum przy 700  $\text{cm}^{-1}$  jest dla całego szeregu uwęglenia bardzo słaba, natomiast intensywność pochłaniania trzech pozostałych pasm rośnie ze wzrostem stopnia uwęglenia osiągając maksimum dla węgli ortokoksowych, poczym dla węgli wyżej uwęglonych nieznacznie spada. U węgli niżej uwęglonych /od płomiennych do orto-



Rys 47. Krzywe fotometryczne rentgenogramów witrytów węgla  
 płomiennych i gazowo-płomiennych

Lp	Rodzaj próby	Krzywe fotometryczne
1	Wegiel płomienny z kop. Chwałowice pokr. 401	
2	Wegiel płomienny z kop. Chwałowice pokr. 356	
3	Wegiel płomienny z kop. Jankowice	
4	Wegiel gazowo-płom. z kop. Jgnacy	
5	Wegiel gazowo-płom. z kop. Jankowice	

4 8 12 16 20 24 28 32 36 40 44 48 52



Rys. 48

Krzywe fotometryczne rentgenogramów wityrtów z węgla gazowych i gazowo-koksowych

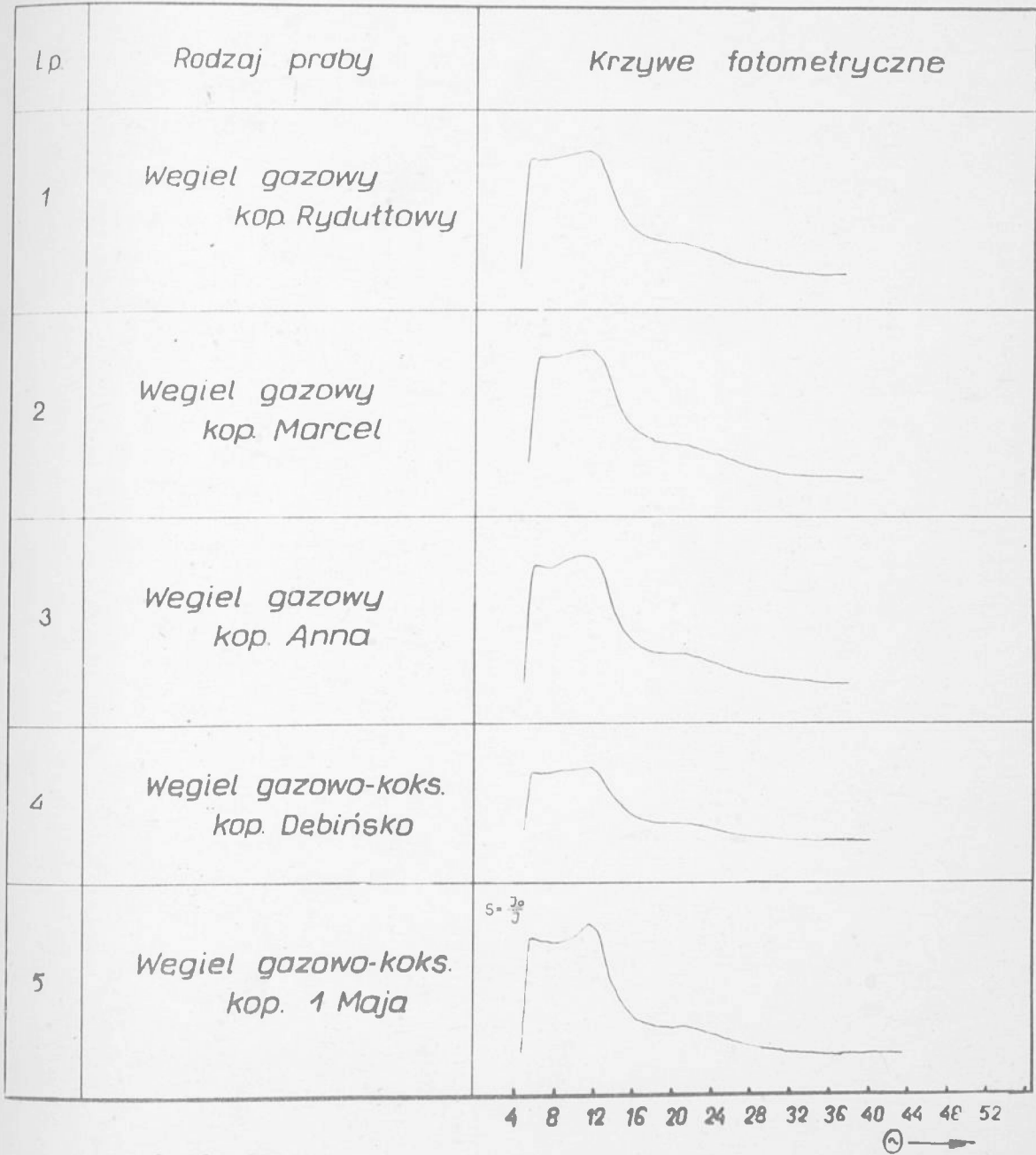






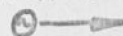


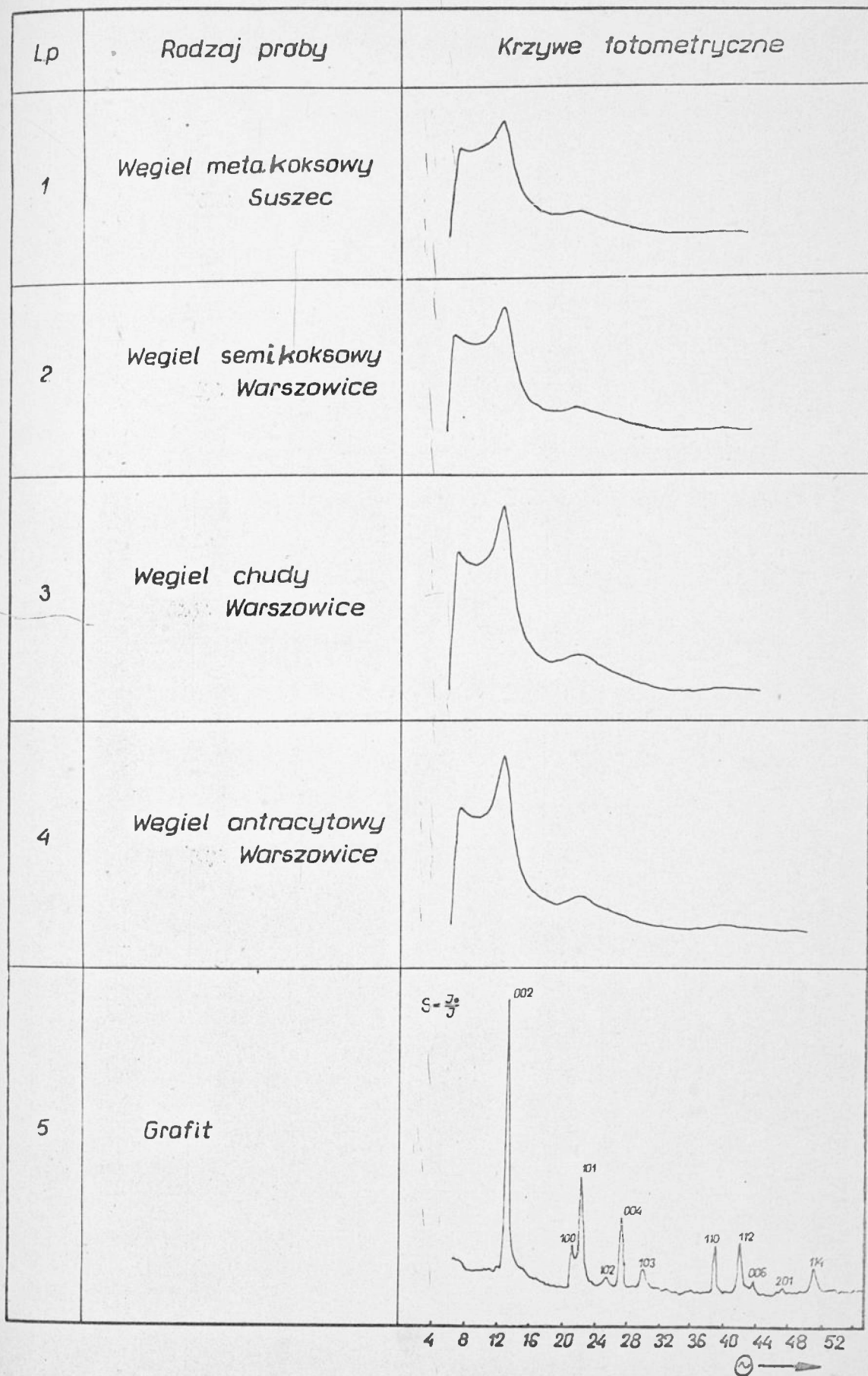
Fig. 49 Krzywe fotometryczne rentgenogramów wityrów z węgla ortokoks.

Lp.	Rodzaj próby	Krzywe fotometryczne
1	Węgiel ortokoksowy z kop. Zofiwka	
2	Węgiel ortokoksowy z kop. Moszczenica pkt. 417	
3	Węgiel ortokoksowy kop. Moszczenica pkt. 505	
4	Węgiel ortokoksowy z kop. Borynia	
5	Węgiel ortokoksowy z kop. 1 Maja	
6	Węgiel ortokoksowy z kop. Czyżowice	

4 6 12 15 20 24 28 32 35 40 44 48 52



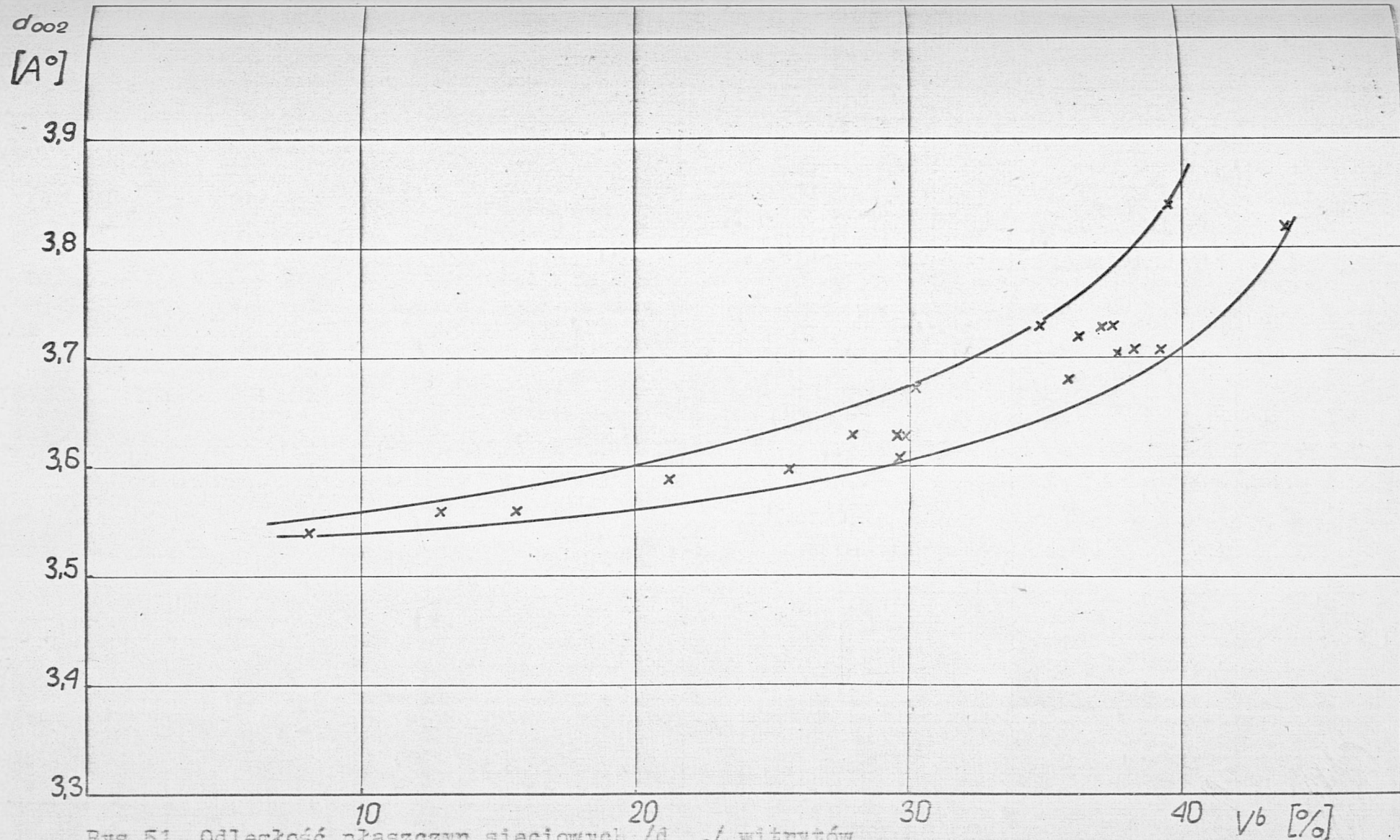
Rys. 50. Krzywe fotometryczne rentgenogramów wityrów z węgla: meta.koksowego, semi.koksowego, chudego i antracytowego



Tablica 9

Wyniki strukturalnych badań rentgenograficznych wityrów

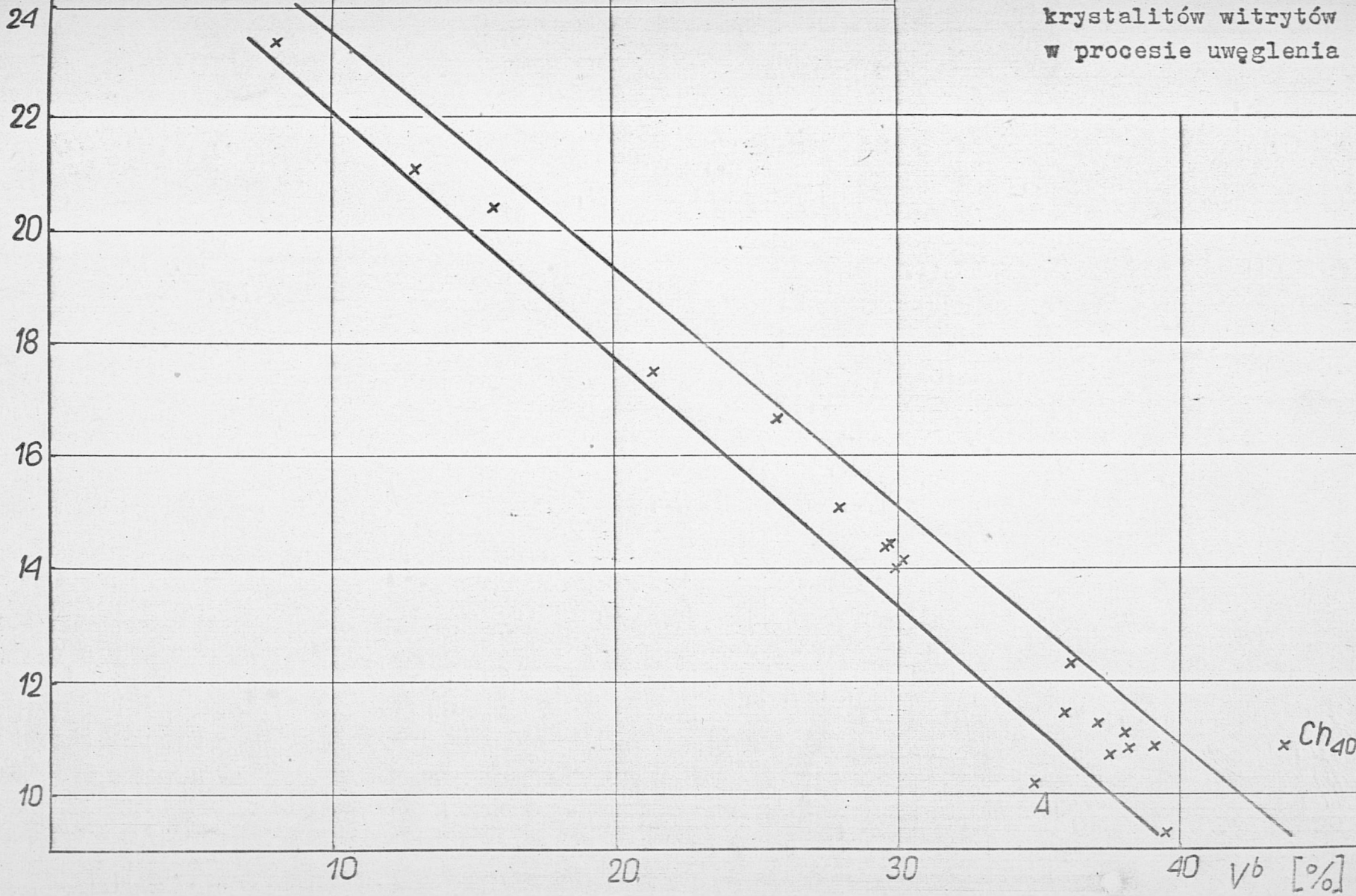
Lp.	Nazwa oznaczenia	Typ węgla	Pasma 002				Pasma 100			
			Kąt odbicia	Odległość między warstwami	Połówkowa szerokość pasma 002	Wysokość kryształitów	Kąt odbicia	Odległość między warstwami 100	Połówkowa szerokość pasma 100	Średnica kryształitów
	Rodzaj próby		$\theta_{002}$ o	$d_{002}$ Å	$\beta_{002}$ mm	$L_c$ Å	$\theta_{100}$ o	$d_{100}$ Å	$\beta_{100}$ mm	$L_a$ Å
1	Węgiel płomienny z kop. Chwałowice pokł. 401	31	11°39'	3,82	6,15	10,90	-	-	-	-
2	Węgiel płomienny z kop. Chwałowice pokł. 356	31	11°35'	3,84	7,79	9,33	-	-	-	-
3	Węgiel płomienny z kop. Jankowice	31	12°01'	3,71	6,26	10,85	-	-	-	-
4	Węgiel gazowo-płomienny z kop. Ignacy	32	12°00'	3,71	6,25	10,89	-	-	-	-
5	Węgiel gazowo-płomienny Jankowice pokł. 614	32	12°01'	3,71	6,10	11,13	-	-	-	-
6	Węgiel gazowy z kop. Rydułtowy	33	11°55'	3,73	6,02	11,28	-	-	-	-
7	Węgiel gazowy z kop. Marcel	33	11°55'	3,73	6,48	10,72	-	-	-	-
8	Węgiel gazowy z kop. Anna	33	11°55'	3,73	6,56	10,20	-	-	-	-
9	Węgiel gazowo-koksowy z kop. Dębieńsko	34	12°07'	3,68	5,93	11,46	-	-	-	-
10	Węgiel gazowo-koksowy z kop. 1 Maja	34	11°59'	3,72	5,53	12,30	21°51'	2,07	-	-
11	Węgiel ortokoksowy z kop. Zofiówka	35	12°17'	3,63	4,72	14,40	22°01'	2,04	-	-
12	Węgiel ortokoksowy z kop. Moszczenica pokł. 505	35	12°09'	3,67	4,79	14,05	21°03'	2,05	-	-
13	Węgiel ortokoksowy z kop. Borynia	35	12°21'	3,61	4,76	14,44	21°45'	2,08	-	-
14	Węgiel ortokoksowy z kop. Moszczenica pokł. 417	35	12°17'	3,63	4,83	14,15	22°53'	2,07	-	-
15	Węgiel ortokoksowy z kop. 1 Maja	35	12°17'	3,63	4,51	15,10	21°47'	2,08	5,94	22,38
16	Węgiel ortokoksowy z kop. Czyżowice	35	12°23'	3,60	4,08	16,67	22°14'	2,03	6,37	20,73
17	Węgiel ortokoksowy Suszec	35	12°25'	3,59	3,89	17,51	22°09'	2,05	6,35	20,79
18	Węgiel semikoksowy Warszawice	37	12°30'	3,56	3,34	20,40	21°49'	2,07	6,28	21,01
19	Węgiel chudy Warszawice	38	12°32'	3,55	3,21	21,05	22°07'	2,05	6,23	21,35
20	Węgiel antracytowy Warszawice	41	12°36'	3,54	2,91	32,44	22°11'	2,04	6,44	20,51

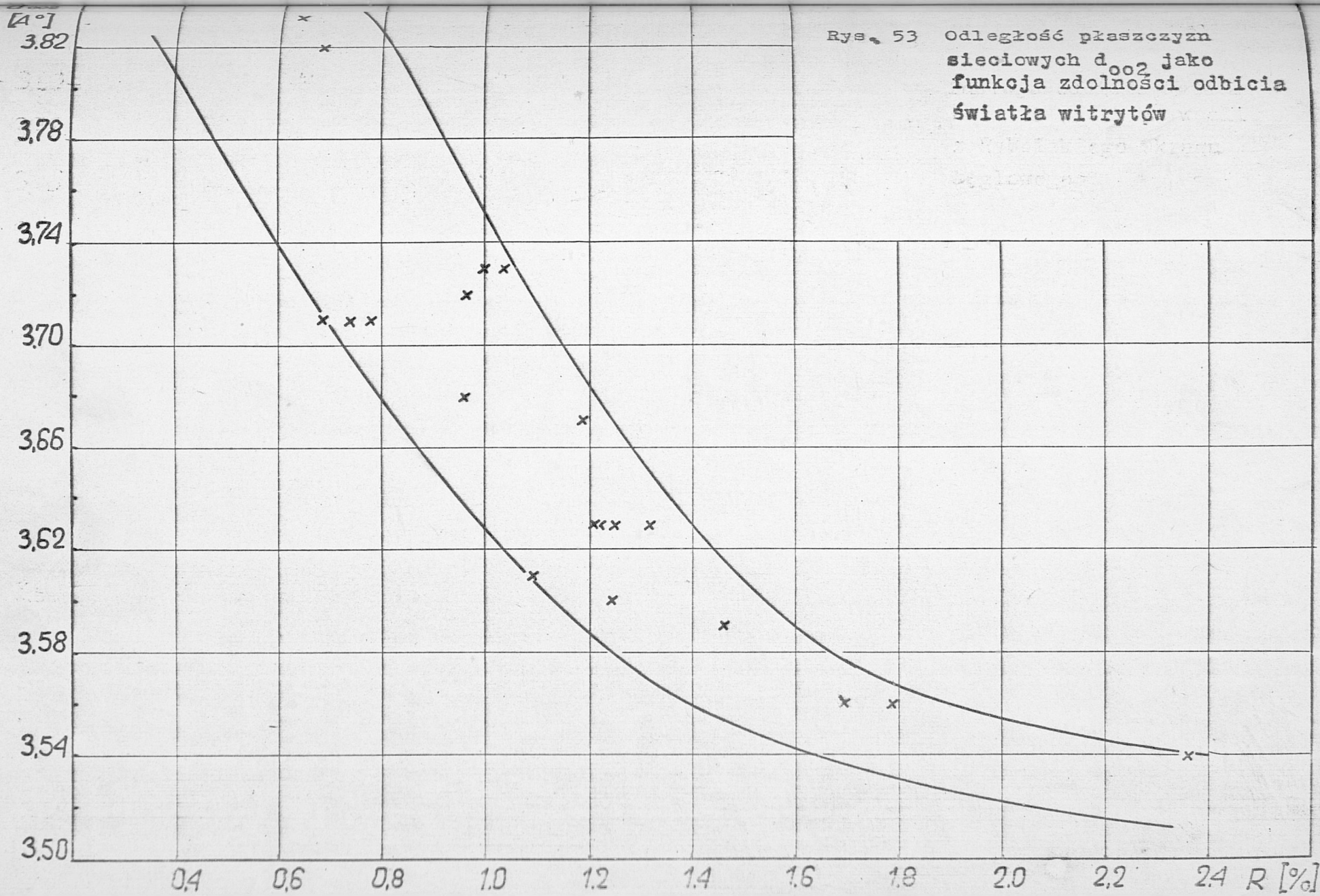


Rys.51 Odległość płaszczyzn sieciowych  $d_{002}$  włókien

$L_c$   
[Å]

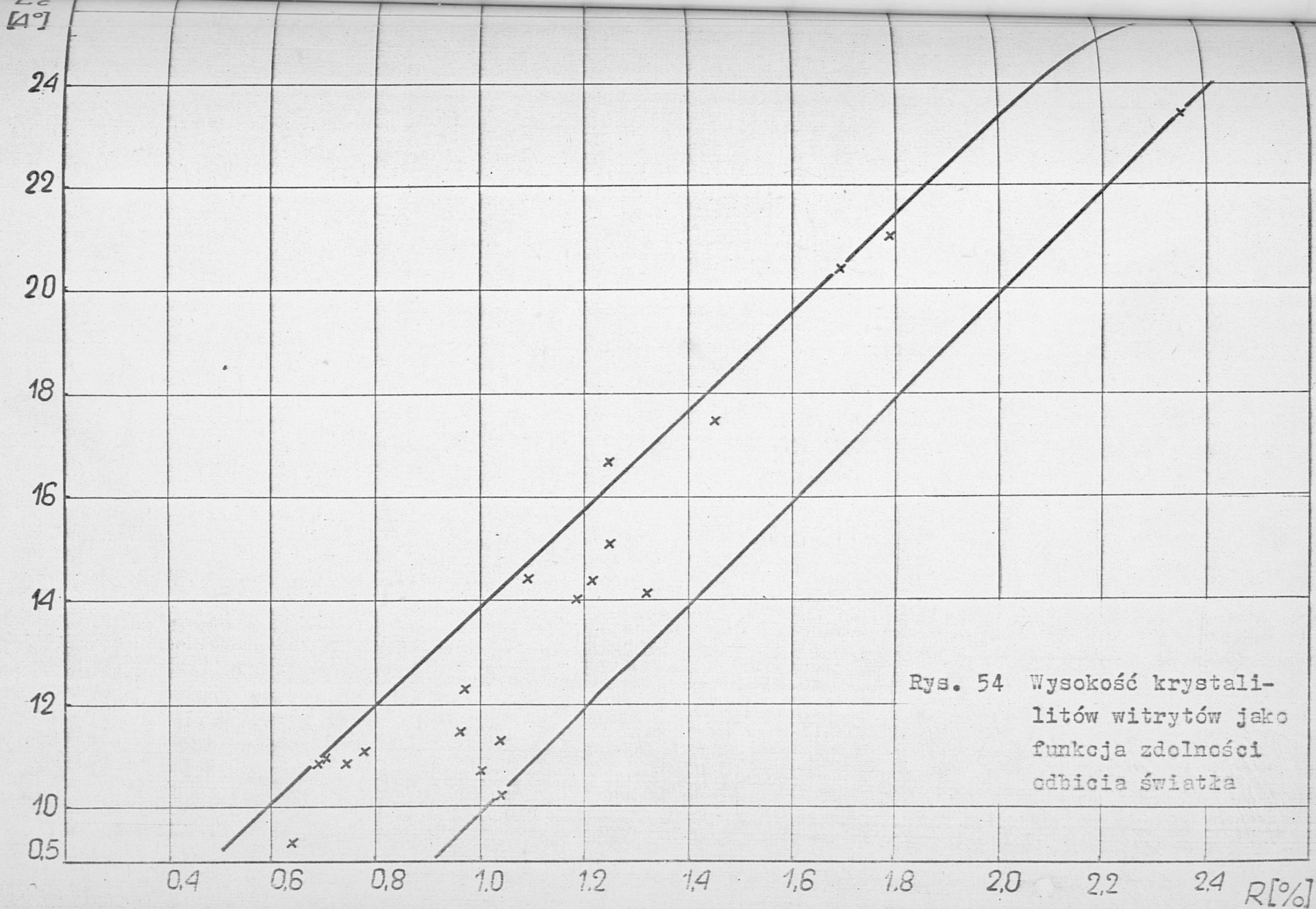
Rys.52 Zmiany wysokości  
krystalitów witrytów  
w procesie uwęglania





Rys. 53 Odległość płaszczyzn sieciowych  $d_{002}$  jako funkcja zdolności odbicia światła witrytów





Rys. 54 Wysokość krystal-  
litów witrytów jako  
funkcja zdolności  
odbicia światła



700 800 1000 1200 1400 1600 1800 2000 2200 2400 2600 2800 3000 3200 3400

Rys. 55. Widma w podczerwieni węgla ROW



700 800 1000 1200 1400 1600 1800 2000 2200 2400 2600 2800 3000 3200 3400

Rys. 56. Widma w podczerwieni węgla ROW

Zakres widma $\text{cm}^{-1}$	Rodzaj próby	Węgiel płomien-ny kop. Chwało-wice pokł. 401	Węgiel płomien-ny kop. Chwało-wice pokł. 356	Węgiel płomien-ny kop. Janko-wice	Węgiel gazowo-płomien-ny kop. Ignacy	Węgiel gazowo-płomien-ny kop. Janko-wice	Węgiel gazowy kop. Ry-dułtowy	Węgiel gazowy kop. Marcel
		Grupa funkcyjna		Intensywność absorpcji				
700	C-H drgania zginające aromatów o pięciu sąsiadujących atomach wodoru	brak	brak	brak	brak	brak	brak	b.słaba
750	C-H drgania zginające aromatów o czterech i trzech sąsiadujących atomach wodoru	b.słaba	b.słaba	b.słaba	słaba	słaba	słaba	b.słaba
820	C-H drgania zginające o dwóch sąsiadujących atomach wodoru	b.słaba	b.słaba	b.słaba	średnia	średnia	słaba	słaba
870	C-H drgania zginające aromatów o jednym atomie wodoru	b.słaba	b.słaba	b.słaba	b.słaba	słaba	słaba	słaba
1030	=C=O /albo -C-O-C/ drgania rozciągające	średnia	słaba	silna	słaba	słaba	słaba	słaba
1260-1350	OH drgania zginające alkoholi pierwszorzędowych. C-O drgania rozciągające alkoholi pierwszorzędowych	Poszerzone pasmo absorpcji						
1380	C-H drgania zginające w grupie $-\text{CH}_3$	b.słaba	b.słaba	b.słaba	b.słaba	b.słaba	b.słaba	średnia
1430-1470	1. C-H drgania zginające w grupie $-\text{CH}_3$ w alkoholach	średnia    średnia    silna    silna    silna    silna    silna						
1450	2. $-\text{CH}_2$ drgania zginające 3. $\text{C}=\text{C}^2$ drgania szkieletowe struktur aromatycznych							
1580	Szkieletowe drgania w płaszczyźnie wiązań C=C aromatów	Poszerzone pasmo absorpcji z maksimum przy $1600 \text{ cm}^{-1}$						
1600	1. szkieletowe drgania w płaszczyźnie wiązań C=C aromatów 2. drgania pochodzące od struktur hydroksychynoidowych połączeń silnymi wiązaniami chelatacyjnymi	b.silna	b.silna	b.silna	b.silna	b.silna	b.silna	b.silna
2820-2880	C-H drgania zginające aldehydów C-H drgania rozciągające alifatyczne	słaba	słaba	słaba	słaba	słaba	słaba	c.słaba
2925 2955	C-H drgania rozciągające alifatów	średnia	średnia	średnia	średnia	średnia	średnia	słaba
3200-3650	O-H drgania rozciągające	średnia	średnia	średnia	średnia	średnia	średnia	b.słaba

Zakres widma	Rodzaj próby	Węgiel gazowy z kop. Anna	Węgiel gazowo-koksowy kop. Dębnińsko	Węgiel gazowo-koksowy kop. 1 Maja	Węgiel orto-koksowy kop. Zofiówka	Węgiel orto-koksowy kop. Moszczenica pokł. 505	Węgiel orto-koksowy kop. Borynica	Węgiel orto-koksowy kop. Moszczenica pokł. 417
	Grupa funkcyjna	Intensywność absorpcji						
700	C-H drgania zginające aromatów o pięciu sąsiadujących atomach wodoru	brak	b.słaba	b.słaba	b.słaba	b.słaba	brak	brak
750	C-H drgania zginające aromatów o czterech i trzech sąsiadujących atomach wodoru	b.słaba	b.słaba	b.słaba	średnia	średnia	średnia	średnia
820	C-H drgania zginające o dwóch sąsiadujących atomach wodoru	b.słaba	b.słaba	b.słaba	średnia	średnia	średnia	średnia
870	C-H drgania zginające aromatów o jednym atomie wodoru	b.słaba	słaba	słaba	średnia	średnia	średnia	średnia
1030	=C=O /albo -C-O-C/ drgania rozciągające	b.słaba	b.słaba	b.słaba	b.słaba	średnia	słaba	średnia
1260-1350	O-H drgania zginające alkoholi pierwszorzędowych C-O drgania rozciągające alkoholi pierwszorzędowych	Poszerzone pasmo absorpcji						
1380	C-H drgania zginające w grupie -CH <sub>3</sub>	b.słaba	średnia	średnia	słaba	b.słaba	b.słaba	b.słaba
1430-1470	1. C-H drgania zginające w grupie -CH <sub>3</sub> alkoholi 2. -CH <sub>2</sub> drgania zginające	średnia	silna	silna	silna	silna	silna	silna
1450	3. C=C drgania szkieletowe struktur aromatycznych							
1580	Szkieletowe drgania w płaszczyźnie wiązań C=C aromatów	Poszerzone pasmo absorpcji z maksimum przy 1600 cm <sup>-1</sup>						
1600	1. szkieletowe drgania w płaszczyźnie wiązań C=C aromatów 2. drgania pochodzące od struktur hydroksychynoidowych połączonych silnymi wiązaniami chelatacyjnymi	silna	b.silna	silna	b.silna	b.silna	b.silna	b.silna
2820-2880	C-H drgania zginające aldehydów	słaba	b.słaba	b.słaba	słaba	słaba	słaba	słaba
2865	C-H drgania rozciągające alifatyczne							
2925	C-H drgania rozciągające alifatów	średnia	słaba	słaba	średnia	średnia	średnia	średnia
3200-3650	O-H drgania rozciągające	średnia	słaba	słaba	brak	b.słaba	b.słaba	b.słaba

Zakres widma	Rodzaj próby	Węgiel ortokok-sowy kop. 1 Maja	Węgiel ortokok-sowy kop. Czyżowice	Węgiel ortokok-sowy Suszec	Węgiel semikok-sowy Warszowice	Węgiel chudy Warszowice	Węgiel antracy-towy Warszowice
	Grupa funkcyjna	Intensywność absorpcji					
700	C-H drgania zginające aromatów o pięciu sąsiadujących atomach wodoru	brak	brak	b.słaba	brak	b.słaba	brak
750	C-H drgania zginające aromatów o czterech i trzech sąsiadujących atomach wodoru	średnia	średnia	średnia	średnia	średnia	średnia
820	C-H drgania zginające o dwóch sąsiadujących atomach wodoru	średnia	średnia	średnia	średnia	średnia	słaba
870	C-H drgania zginające aromatów o jednym atomie wodoru	średnia	średnia	średnia	średnia	średnia	słaba
1030	=C=O /albo -C-O-C/ drgania rozciągające	słaba	średnia	średnia	słaba	b.słaba	zarys
1260-1350	O-H drgania zginające alkoholi pierwszorzędowych C-O drgania rozciągające alkoholi pierwszorzędowych	Poszerzone pasmo absorpcji					
1380	C-H drgania zginające w grupie -CH <sub>3</sub>	b.słaba	b.słaba	b.słaba	b.słaba	brak	brak
1430-1470	1. C-H drgania zginające w grupie -CH <sub>3</sub> w alkanach.	silna	silna	średnia	średnia	słaba	słaba
1450	2. -CH <sub>2</sub> drgania zginające 3. C=C drgania szkieletowe struktur aromatycznych						
1580	Szkieletowe drgania w płaszczyźnie wiązań C=C aromatów	Poszerzone pasmo absorpcji z maksimum przy 1600 cm <sup>-1</sup>					
1600	1. Szkieletowe drgania w płaszczyźnie wiązań C=C aromatów. 2. Drgania pochodzące od strukturhydroksychynoidowych, połączonych silnymi wiązaniami helatacyjnymi	b.silna	b.silna	silna	silna	średnia	średnia
2820-2880	C-H drgania zginające aldehydów	słaba	słaba	b.słaba	b.słaba	brak	b.słaba
2865	C-H drgania rozciągające alifatyczne						
2925 2955	C-H drgania rozciągające alifatów	słaba	słaba	słaba	b.słaba	b.słaba	słaba
3200-3650	O-H drgania rozciągające	b.słaba	b.słaba	b.słaba	b.słaba	b.słaba	b.słaba

koksowych /występuje tylko zarys szerokiego pasma, z wyjątkiem węgla gazowo-płomiennego z kopalni Ignacy i Jankowice oraz gazowego z kopalni Rydułtowy, gdzie na tym szerokim paśmie zaczynają wykształcać się piki. W miarę wzrostu stopnia uwęglenia najbardziej intensywne stają się maksimum odpowiadające absorpcji czterech i trzech sąsiadujących atomów wodoru. Wzrost intensywności absorpcji w tym zakresie widma świadczy o nagromadzeniu się w strukturze węglowej systemów aromatycznych o wysokim stopniu podstawienia.

Witryty całego szeregu uwęglenia wykazują słabą absorpcję w zakresie  $1030\text{ cm}^{-1}$  odpowiadającym drganiom C=O z wyjątkiem węgla z kopalń: Chwałowice pokł. 401, Moszczenica pokł. 505 i 417, Czyżowice i Suszec, które w tym zakresie wykazują średnią absorpcję i węgla płomiennego z kopalni Jankowice /absorpcja silna/. Jest to prawdopodobnie związane z wyższą zawartością grup tlenowych w tych próbkach.

W zakresie  $1050-1360\text{ cm}^{-1}$  występuje u wszystkich węgla szerokie pasmo absorpcji bez wyraźnych maksimów. Intensywność pochłaniania tego pasma w miarę postępującego procesu uwęglenia maleje. W zakresie tym absorbują drgania O-H i C-O alkoholi pierwszo i drugorzędowych, a Zubkova twierdzi, że przy  $1250\text{ cm}^{-1}$  pochłania również grupa karboksylowa. Witryty z węgla gazowego Marcel, gazowo-koksowego z kopalni Dębieńsko i z kopalni 1 Maja, wykazują średnią absorpcję w zakresie odpowiadającym drganiom zginającym w grupie  $\text{CH}_3$ , pozostałe próby słabą lub bardzo słabą, a witryt z węgla chudego i antracytowego brak absorpcji w tym zakresie.

W przypadku widm spektrofotometrycznych wszystkich badanych prób obserwuje się wyraźne pasmo absorpcji w zakresie  $1390-1530\text{ cm}^{-1}$  z maksimum przy  $1450\text{ cm}^{-1}$  /w przypadku prób witrytów z węgla gazowego z kopalni Marcel, gazowo-koksowego z kopalni

Dębieńsko i 1 Maja pasmo to jest wyraźnie poszerzone, a przy długości 1380 /1390/  $\text{cm}^{-1}$  pojawia się na nim mały pik/, i drugie w zakresie 1530-1680  $\text{cm}^{-1}$ . Oba te pasma wywołane są między innymi przez absorpcję drgań szkieletowych -C=C- struktur aromatycznych. Wszystkie próby wykazują w tym zakresie silną lub bardzo silną absorpcję.

Na widmach wszystkich prób wityrytów brak wyraźnego maksimum absorpcji w zakresie 1700-1770  $\text{cm}^{-1}$ . Zakres ten odpowiada absorpcji grupy karboksylowej imidów, cyklicznych ketonów, cyklicznych laktanów i ketonów alifatycznych.

W zakresie 2800-3000 występuje szerokie pasmo absorpcji z wyraźnymi dwoma pikami przy 2860 i 2940  $\text{cm}^{-1}$ , które przypisać można drganiom rozciągającym CH różnych ugrupowań węglowodorowych /u węgla gazowego z kopalni Marcel i gazowo-koksowego z kopalni Dębieńsko i 1 Maja występuje w tym zakresie tylko jedno poszerzone pasmo/. Począwszy od węgla ortokoksowego Suszec do węgla antracytowego intensywność pochłaniania tego pasma maleje.

W zakresie 3200-3650  $\text{cm}^{-1}$  występuje u wszystkich węgli szerokie pasmo absorpcji wywołane obecnością wiązań OH. Intensywność pochłaniania tego pasma maleje w miarę postępującego procesu uwęglenia.

#### 4.1.7. Proces koksowania w aparacie Gray-Kinga

Wydajności produktów koksowania przedstawiono w tabelicy 13.

Ilość koksu otrzymana z węgli i wityrytów rośnie, wody rozkładowej maleje, a smoły początkowo rośnie, a następnie maleje w zależności od stopnia uwęglenia /rys. 57,58,59/.



Wydajność koksu otrzymana z węgla od płomiennych do ortokoksowych jest wyższa niż z wityrów, a dla węgla wyżej uwęglonych niższa niż dla wityrów /z wyjątkiem węgla płomiennego z kopalni Jankowice/, a wydajność smoły niższa z węgla niż z wityrów /wyjątek stanowi węgiel gazowy z kopalni Rydułtowy/.

#### 4.1.8. Własności i struktura koksów

Własności chemiczne koksów.

Własności chemiczne koksów podane są w tablicy 14.

Zawartość wilgoci w kokсах z węgla i wityrów maleje w miarę postępującego procesu uwęglenia prób wyjściowych, osiągając minimum dla koksów z węgla ortokoksowych, a następnie wzrasta dla koksów z węgla wyżej uwęglonych /rys.60/. Zawartość części lotnych w kokсах z węgla zmienia się od 3,30% do 0,80%, a w kokсах z wityrów od 3,60 do 0,70%.

Koksy z węgla i wityrów zawierają od około 92,00 do 98,00% C<sup>b</sup> i od około 0,30 do 1,50% H<sup>b</sup>.

Koksy otrzymane z węgla zajmujących środkową pozycję w procesie uwęglenia charakteryzują się największą zawartością pierwiastka węgla i najmniejszą zawartością wilgoci analitycznej i wodoru.

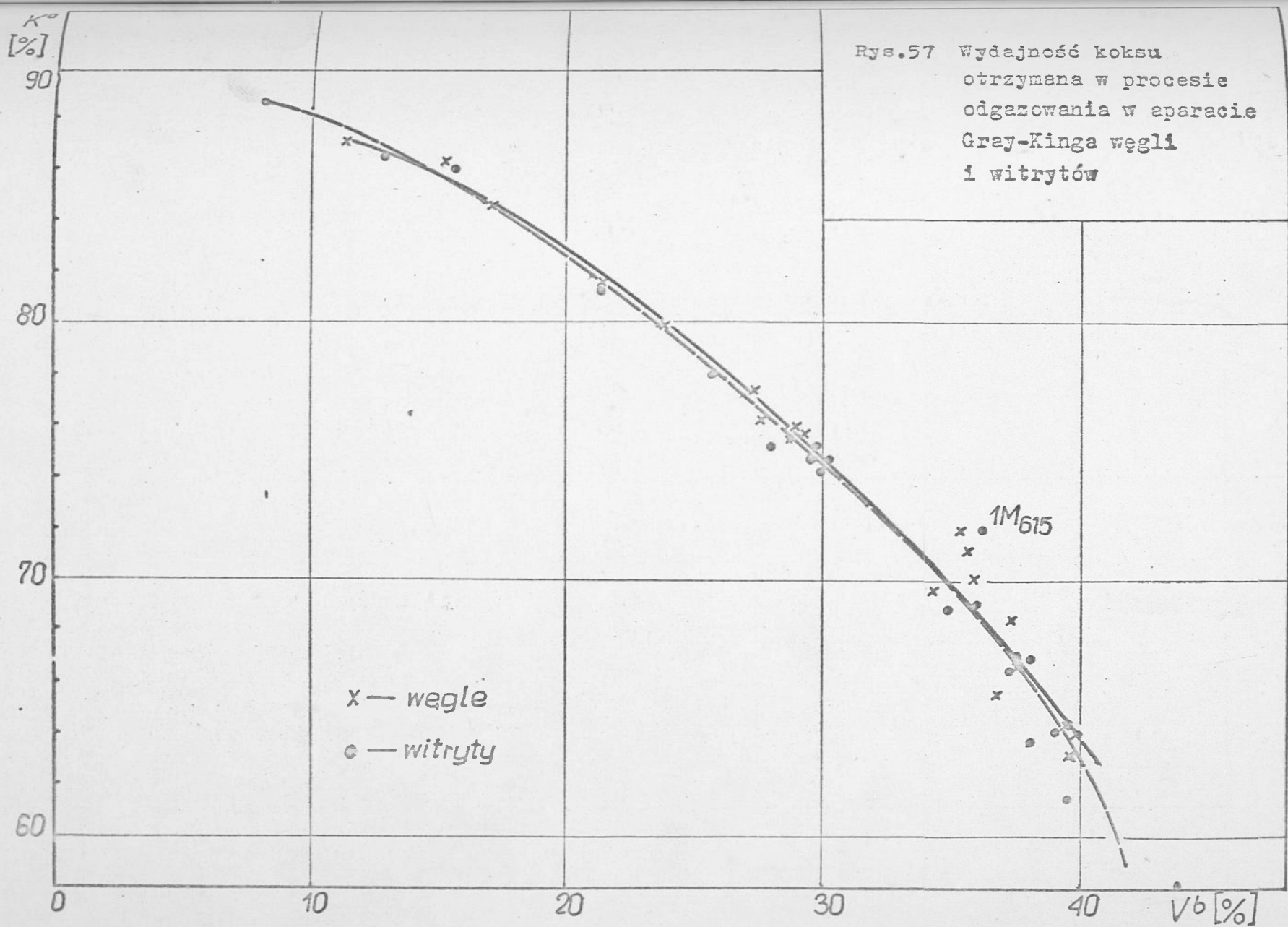
Strukturalne badania rentgenograficzne i mikroskopowe koksów.

Krzywe fotometryczne rentgenogramów koksów z wityrów całej skali uwęglenia pokazane są na rys. 61,62,63,64. W tablicy 15 podane są parametry strukturalne obliczone na podstawie tych krzywych.

Rentgenogramy koksów z wityrów wykazują występowanie pasm interferencyjnych w miejscach odpowiadających najbardziej

Wydajności produktów odgazowania węgla i wityrytów w aparacie Gray-Kinga

Lp.	Rodzaj próby	Typ Węgla	Produkt	Koks Ka - %	Smoła Ta - %	Woda rozkładowa W <sub>rk</sub> - %	Gaz + straty Ga - %
1	Węgiel płomienny z kop. Chwałowice pokł. 401	31	Węgiel Wityryt	63,95 58,16	7,50 12,01	7,13 7,08	14,55 14,49
2	Węgiel płomienny z kop. Chwałowice pokł. 356	31	Węgiel Wityryt	63,15 61,50	7,50 11,50	9,51 6,22	14,35 14,50
3	Węgiel płomienny z kop. Jankowice	31	Węgiel Wityryt	65,50 63,75	9,30 10,30	6,25 6,81	13,94 13,95
4	Węgiel gazowo-płomienny z kop. Ignacy	32	Węgiel Wityryt	64,40 64,23	10,00 12,27	6,24 4,87	14,60 13,50
5	Węgiel gazowo-płomienny z kop. Jankowice	32	Węgiel Wityryt	68,55 67,00	10,05 12,72	5,47 4,97	12,65 11,76
6	Węgiel gazowy z kop. Rydułtowy	33	Węgiel Wityryt	66,70 66,50	11,85 11,50	5,02 4,71	14,20 14,50
7	Węgiel gazowy z kop. Marcel	33	Węgiel Wityryt	70,00 66,79	10,10 12,88	5,11 3,90	11,90 13,45
8	Węgiel gazowy z kop. Anna	33	Węgiel Wityryt	69,57 68,90	10,50 11,20	5,09 3,21	12,43 13,90
9	Węgiel gazowo-koksowy z kop. Dębieńsko	34	Węgiel Wityryt	71,20 69,00	10,73 11,40	3,77 3,68	12,07 13,60
10	Węgiel gazowo-koksowy z kop. 1 Maja	34	Węgiel Wityryt	72,00 72,10	11,20 12,80	3,23 1,72	14,30 12,10
11	Węgiel ortokoksowy z kop. Zofiówka	35	Węgiel Wityryt	75,75 75,00	8,65 8,80	2,50 1,10	11,75 13,92
12	Węgiel ortokoksowy z kop. Moszczenica pokł. 505	35	Węgiel Wityryt	75,90 74,60	8,40 10,00	2,20 2,00	12,37 12,30
13	Węgiel ortokoksowy z kop. Borynia	35	Węgiel Wityryt	75,60 74,80	5,90 8,30	2,50 2,30	14,67 13,51
14	Węgiel ortokoksowy z kop. Moszczenica pokł. 417	35	Węgiel Wityryt	76,15 74,20	8,25 10,70	2,50 2,30	12,18 11,76
15	Węgiel ortokoksowy z kop. 1 Maja	35	Węgiel Wityryt	77,30 75,10	6,50 10,70	2,00 1,50	13,20 11,70
16	Węgiel ortokoksowy z kop. Czyżowice	35	Węgiel Wityryt	79,80 78,00	5,20 8,40	2,25 2,27	11,36 10,40
17	Węgiel ortokoksowy Suszec	35	Węgiel Wityryt	81,40 81,33	4,00 4,73	2,12 1,84	11,60 11,27
18	Węgiel semi-koksowy Warszowice	37	Węgiel Wityryt	85,60 86,00	2,00 2,25	2,14 1,90	9,40 9,00
19	Węgiel chudy Warszowice	38	Węgiel Wityryt	86,30 86,50	1,30 1,40	1,67 1,32	9,90 10,00
20	Węgiel antracytowy Warszowice	41	Węgiel Wityryt	88,10 88,60	1,00 2,00	1,02 0,66	8,90 8,80



$W_{r-k}$   
[%]

Rys.58 Wydajność wody rozkładowej  
otrzymana w procesie  
odgazowania w aparacie  
Gray-Kinga węgla i wityrytów

8  
7  
6  
5  
4  
3  
2  
1  
0.5

==== węgla  
|||| wityrytów

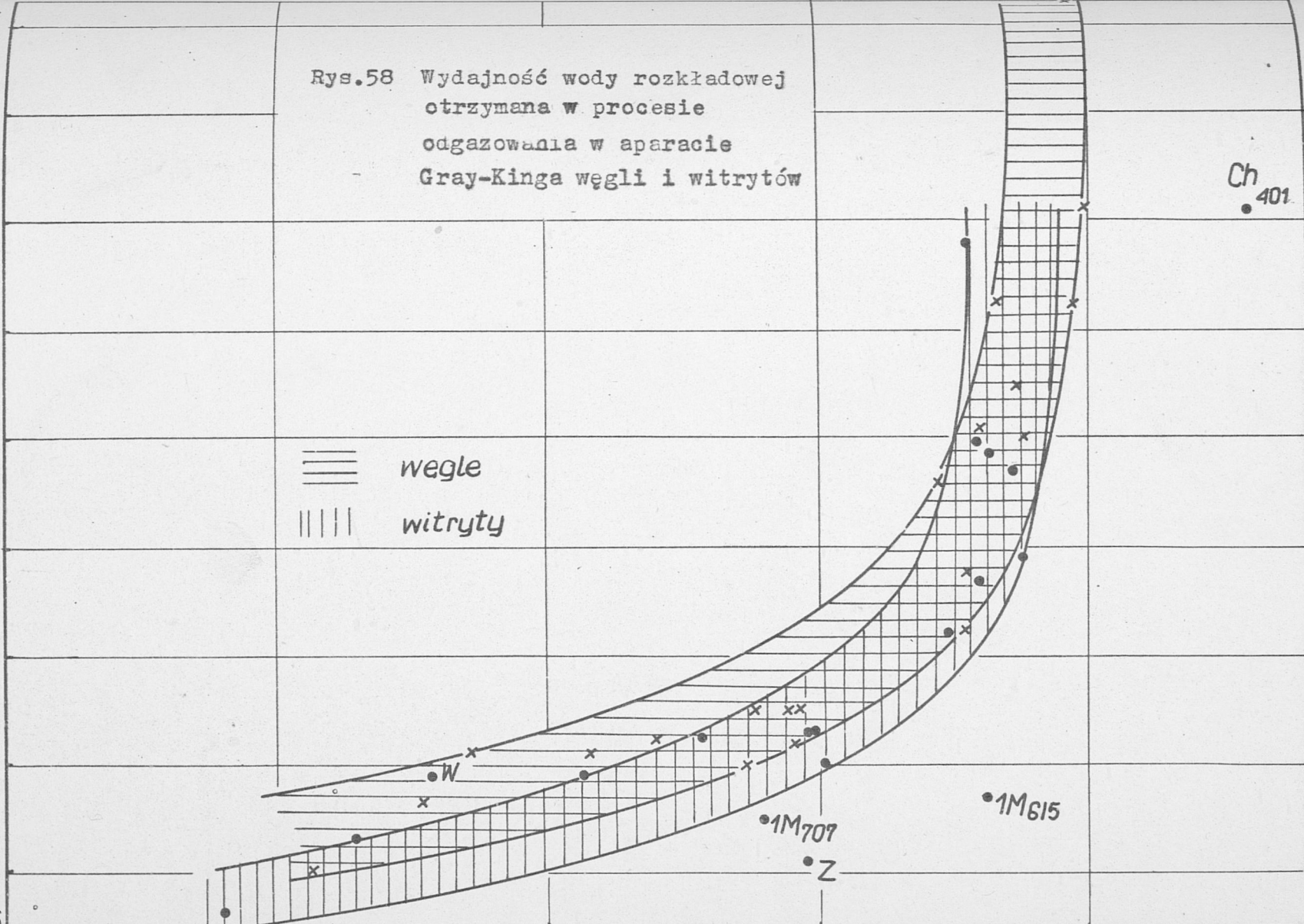
Ch  
401

1M615

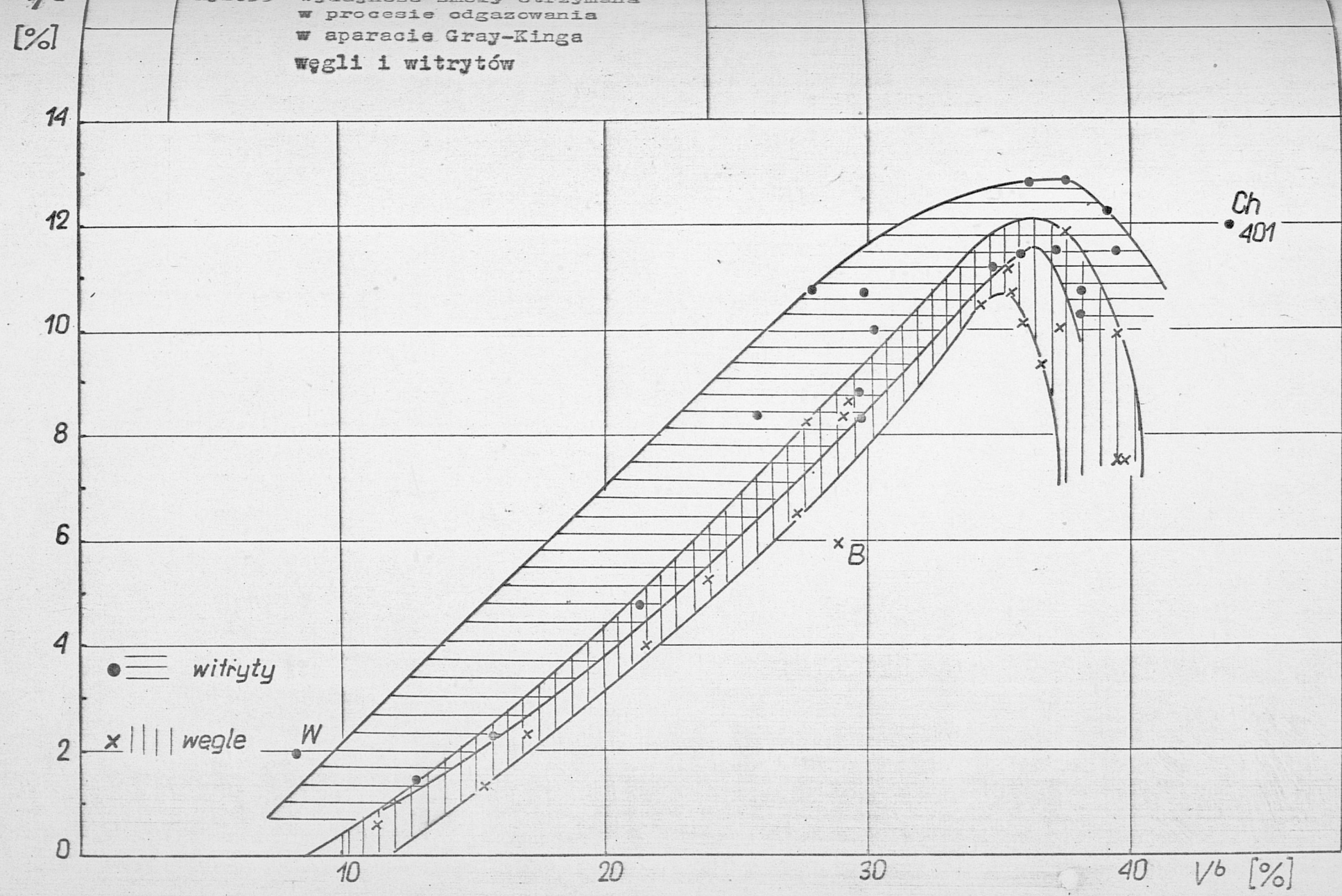
1M707

Z

0 10 20 30 40  $V^b$  [%]



Rys. 5  
 Wydajność smoły otrzymana  
 w procesie odgazowania  
 w aparacie Gray-Kinga  
 węgla i wityrów



ostrym prążkiem grafitu I pasmo-002, II pasmo-100, III zarys pasma 004 i IV pasmo pomiędzy prążkami grafitu 110 i 112.

Odległość płaszczyzn  $d_{002}$  koksów z witrytów maleje /od 3,69 Å/ w miarę postępującego procesu uwęglenia osiągając minimum dla węgla koksujących /3,53 Å/, a następnie wzrasta dla węgla wyżej uwęglonych do 3,64 Å /rys. 65/. Do węgla metakokso- wych  $d_{002}$  koksów jest niższe niż witrytów, a dla koksów z węgla wyżej uwęglonych wyższe. Koks z witrytu węgla płomiennego z kopalni Chwałowice /pokład 401/ wykazuje stosunkowo niskie wartości odległości płaszczyzn  $d_{002}$ , a koks z witrytu węgla gazowego z kopalni Anna stosunkowo wysokie  $d_{002}$ .

Wysokości i średnice krystalitów koksów /rys. 66,67/ rosną w zależności od stopnia uwęglenia osiągając maksimum dla koksów z węgla ortokokso- wych, a następnie maleją. Koksy z witrytów węgla ortokokso- wych z kopalni Moszczenica /pokład 417 i 505/ oraz z kopalni Zofiówka mają stosunkowo duże wysokości i śred- nice krystalitów.

W tablicy 16 i 17 podane są wyniki obserwacji mikroskopowych /struktury/ koksów z witrytów oraz całej skali uwęglenia. Zdjęcia mikroskopowe charakterystycznych obszarów obserwacji koksów z witrytów podane są na rys. 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77 i 78 /powiększenie 200x; a - światło zwykłe, b - światło spolaryzowane, nikole + /.

Tablica 14

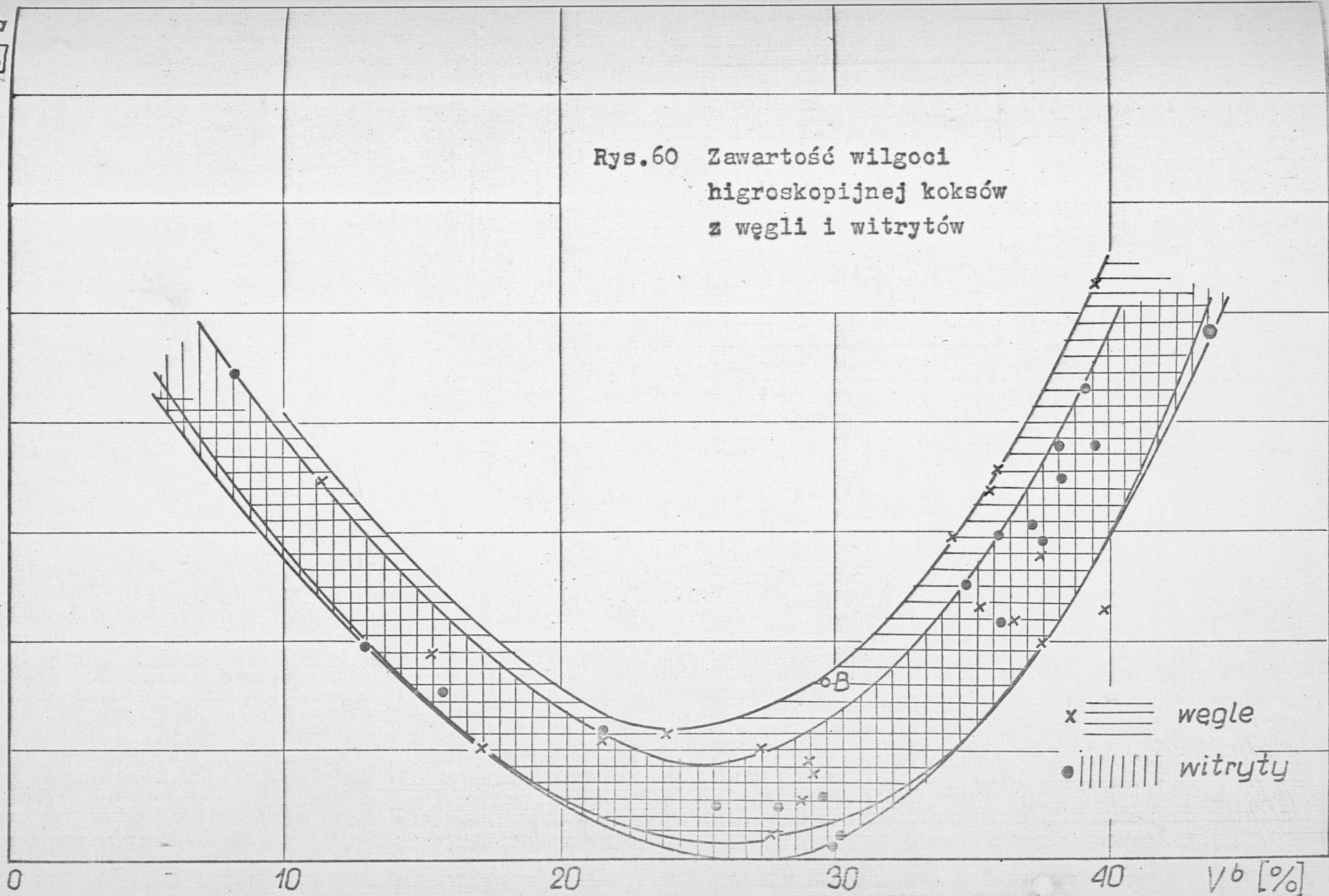
## Własności chemiczne koksów z węgla i wityrytów

Lp.	Rodzaj próby	Typ węgiela	Koks z węgla					Koks z wityrytu				
			W <sup>a</sup> %	A <sup>a</sup> %	V <sup>b</sup> %	C <sup>b</sup> %	H <sup>b</sup> %	W <sup>a</sup> %	A <sup>a</sup> %	V <sup>b</sup> %	C <sup>b</sup> %	H <sup>b</sup> %
1	Węgiel płomienny kop. Chwałowice pokł. 401	31	2,31	20,29	2,98	91,60	1,18	4,85	2,31	2,63	91,64	0,96
2	Węgiel płomienny kop. Chwałowice pokł. 356	31	3,25		3,28	90,89	1,04	3,78	3,11	3,24	91,72	0,94
3	Węgiel płomienny kop. Jan-kowice pokł. 505	31	2,20	9,16	3,61	93,74	1,09	3,48	0,94	3,43	91,77	0,91
4	Węgiel gazowo-płomienny kop. Ignacy	32	5,31	13,14	3,14	92,22	1,29	4,31	3,37	2,64	93,23	0,94
5	Węgiel gazowo-płomienny kop. Jankowice	32	2,00	18,06	2,95	94,29	1,12	3,77	3,49	2,72	93,47	0,94
6	Węgiel gazowy kop. Ryduktowy	33	2,78	11,75	2,42	94,73	1,19	3,05	4,07	2,31	92,98	0,89
7	Węgiel gazowy kop. Marcel	33	3,56	9,85	2,77	94,59	1,00	2,92	3,47	3,56	92,34	0,88
8	Węgiel gazowy kop. Anna	33	2,98	8,82	2,99	94,26	0,83	2,53	3,48	2,95	92,81	0,92
9	Węgiel gazowo-koksowy kop. Dębieńsko	34	3,39	17,10	3,14	94,23	1,01	2,96	3,49	3,37	94,96	1,10
10	Węgiel gazowo-koksowy kop. 1 Maja	34	2,35	16,00	2,72	93,91	0,90	2,15	3,08	2,97	92,59	1,52
11	Węgiel ortokoksowy kop. Zofiówka	35	0,81	11,00	1,54	97,32	0,40	0,59	2,63	1,72	97,08	0,44
12	Węgiel ortokoksowy kop. Moszczenica pokł. 505	35	0,90	6,21	0,96	98,00	0,59	0,21	0,95	1,60	97,55	0,30
13	Węgiel ortokoksowy kop. Borynia	35	0,56	9,16	1,71	97,46	0,70	1,62	1,08	2,39	94,67	1,52
14	Węgiel ortokoksowy kop. Moszczenica pokł. 417	35	0,26	7,89	1,08	98,13	0,25	0,12	1,97	1,76	97,70	0,39
15	Węgiel ortokoksowy kop. 1 Maja	35	1,03	8,56	1,97	96,44	0,79	0,48	1,30	1,95	96,34	0,83
16	Węgiel ortokoksowy kop. Czyżowice	35	1,14	10,20	1,43	95,07	1,13	0,48	6,06	0,91	96,40	0,54
17	Węgiel ortokoksowy Suszec	35	1,11	10,98	1,63	95,55	1,20	1,17	1,72	0,70	97,93	0,52
18	Węgiel semikoksowy Warszowice	37	1,01	10,82	0,81	97,44	0,70	1,55	1,77	1,03	96,44	0,96
19	Węgiel chudy Warszowice	38	1,90	8,60	1,32	93,05	1,54	1,94	1,03	2,05	94,16	1,01
20	Węgiel antracytowy Warszowice	41	3,48	9,83	2,87	94,92	1,09	4,43	0,86	1,44	94,14	1,04

W<sub>a</sub>  
[%]

Rys.60 Zawartość wilgoci higroskopijnej koksów z węgla i wityrytów


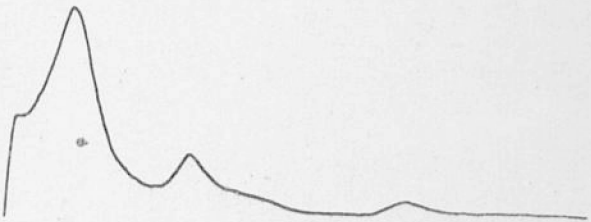
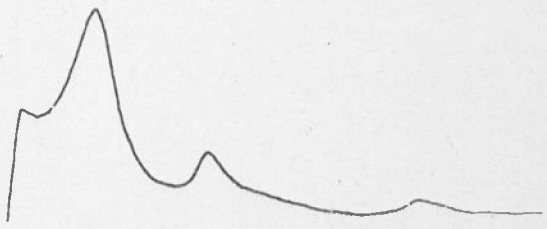


6  
5  
4  
3  
2  
1  
0



x ≡≡≡≡ węgla  
• ≡≡≡≡ wityrytów



61. Krzywe fotometryczne rentgenogramów koksołów z wiotrytów  
 węgla ptomiennych i gazowo-ptomiennych

Lp.	Rodzaj próby	Krzywe fotometryczne
1	Wegiel ptomienny z kop. Chwałowice pokr. 401	
2	Wegiel ptomienny z kop. Chwałowice pokr. 356	
3	Wegiel ptomienny z kop. Jankowice pokr. 505	
4	Wegiel gazowo-ptom. z kop. Jgnacy	
5	Wegiel gazowo-ptom. z kop. Jankowice pokr. 614	

$$S = \frac{J_0}{J}$$

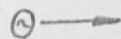
4 8 12 16 20 24 28 32 38 40 44 48 52



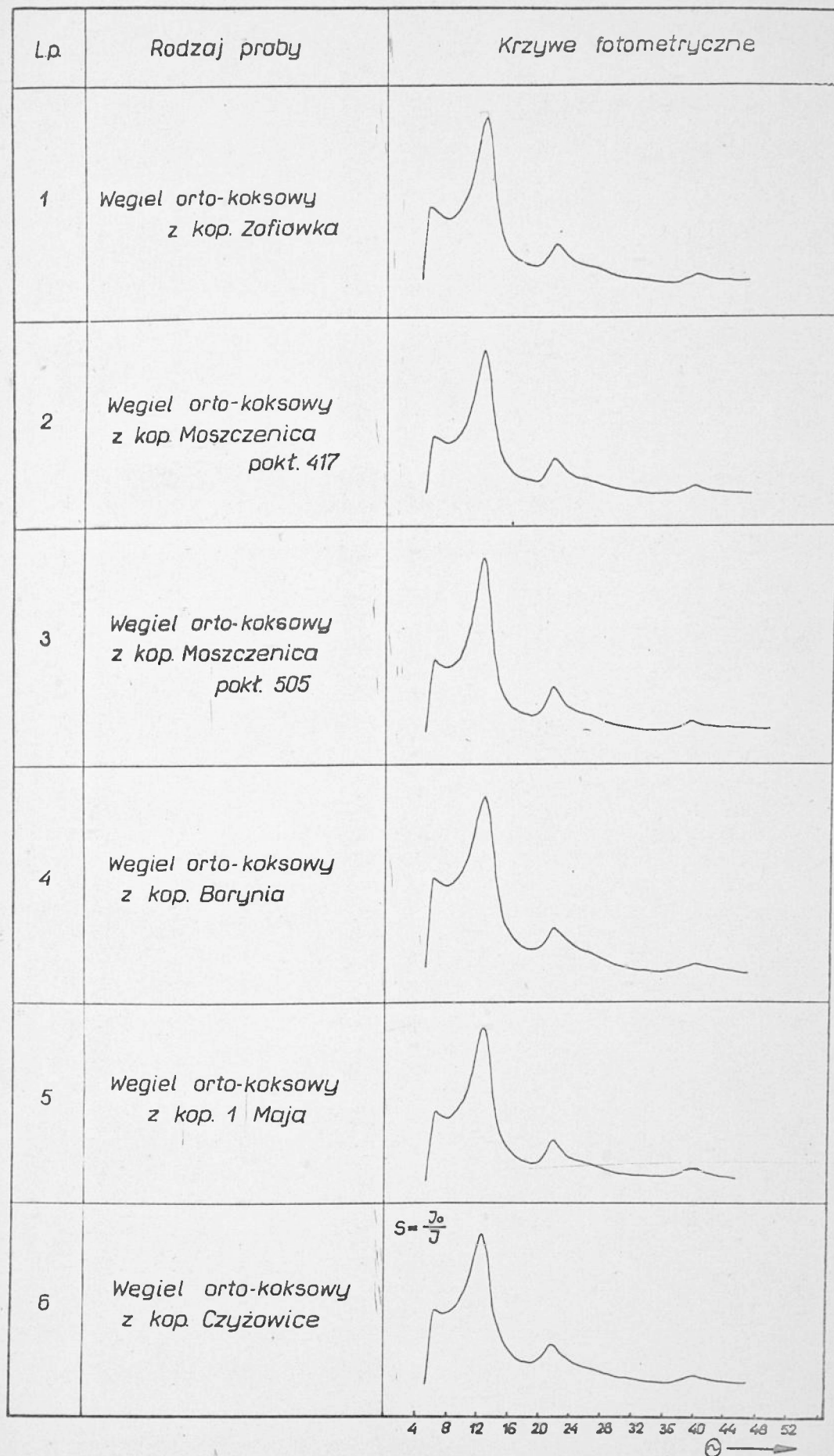
Krzywe fotometryczne rentgenogramów kokszów z wityrtów  
węgli gazowych i gazowo-koksowych

Lp.	Rodzaj próby	Krzywe fotometryczne
1	Węgiel gazowy z kop. Rydułtowy	
2	Węgiel gazowy z kop. Marcel	
3	Węgiel gazowy z kop. Anna	
4	Węgiel gazowo-koks. z kop. Debinsko	
5	Węgiel gazowo-koks. z kop. 1 Maja pkt. 615	$s = \frac{J_0}{J}$

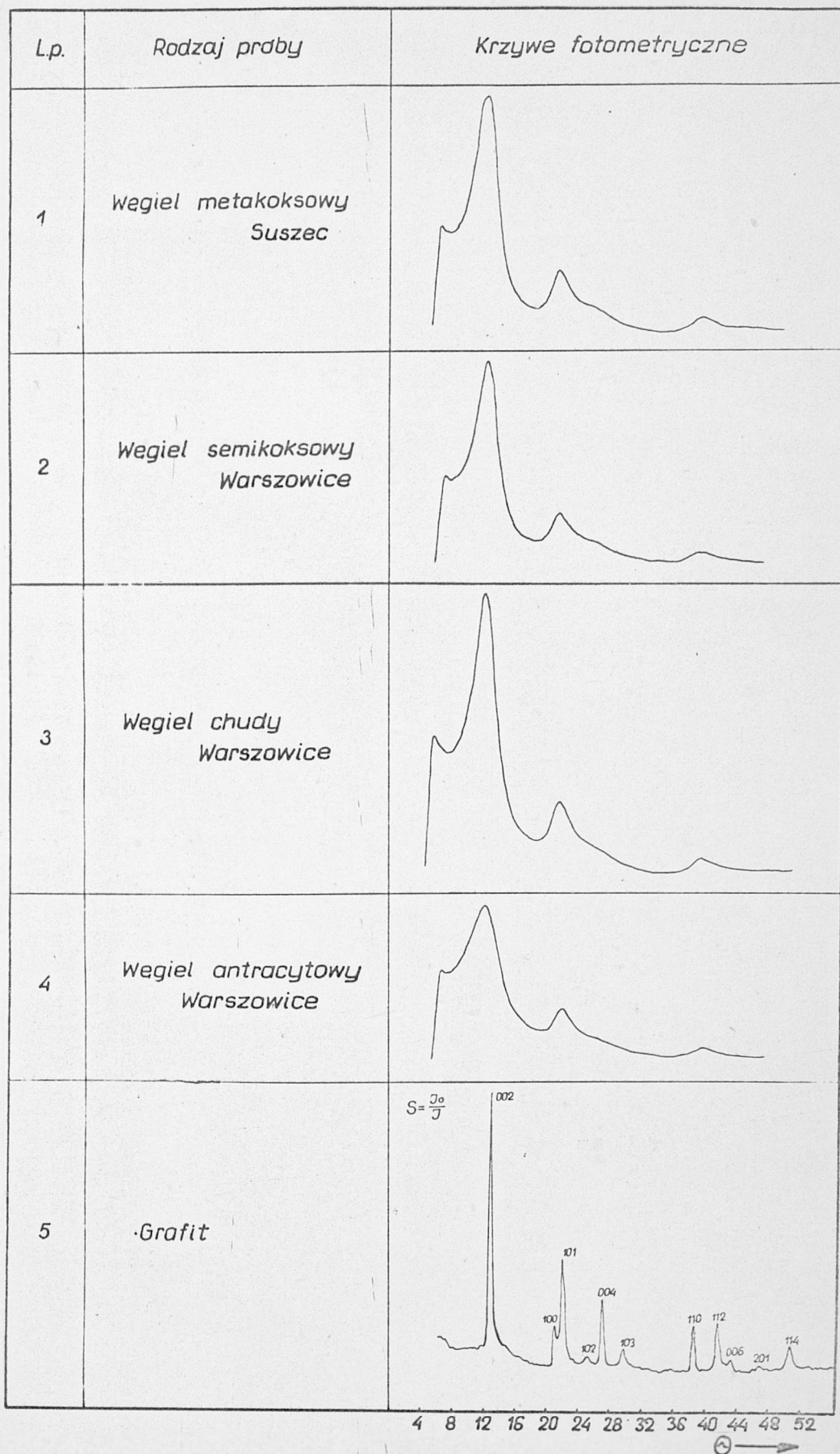
4 8 12 16 20 24 28 32 36 40 44 48 52



Rys. 63. Krzywe fotometryczne rentgenogramów koksow z wityrtaw węgla orto-koks.



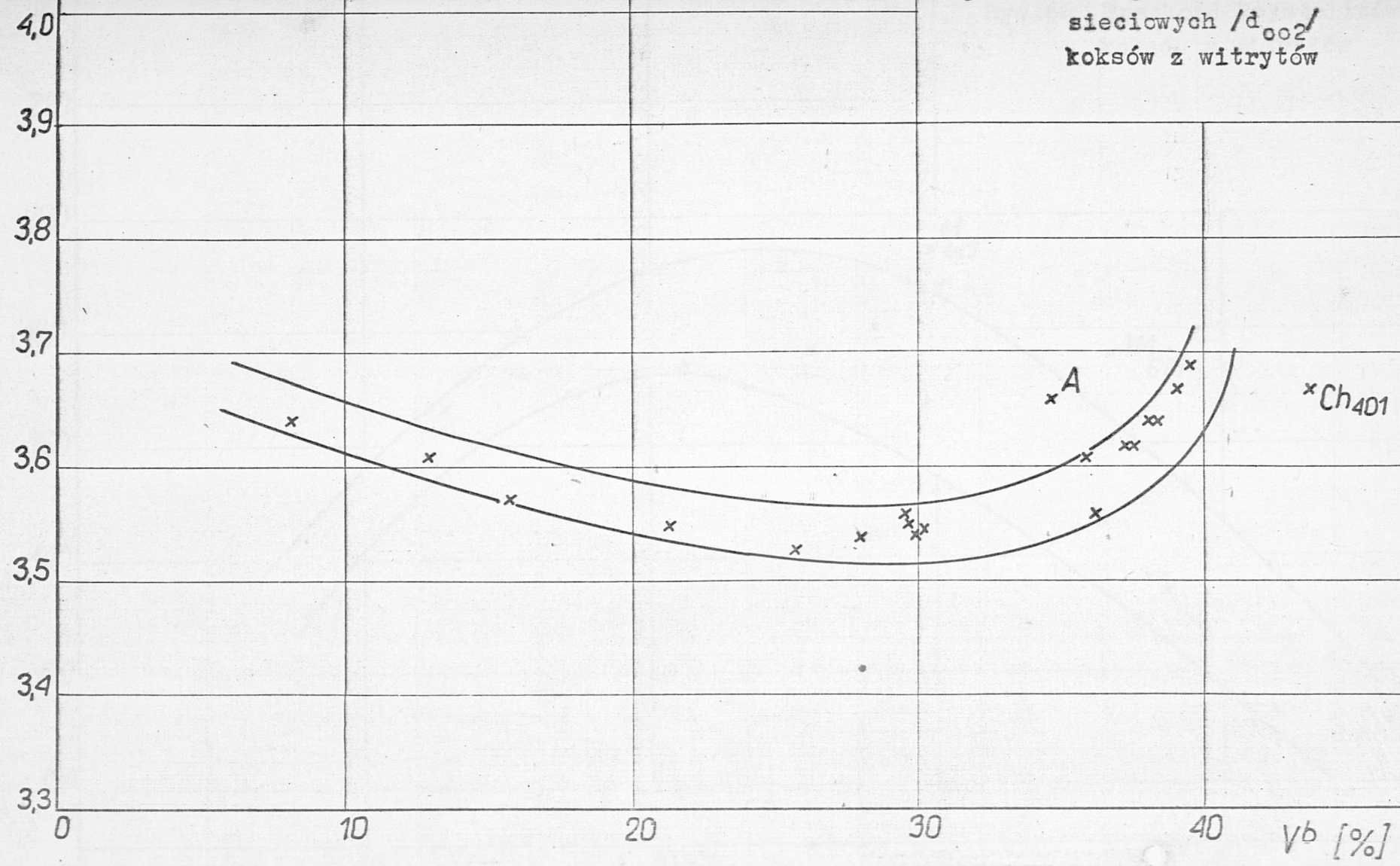
Rys. 64. Krzywe fotometryczne rentgenogramów koksoz z wityrtow  
węgli: meta.koksowego, semikoksowego, chudego i antracytowego



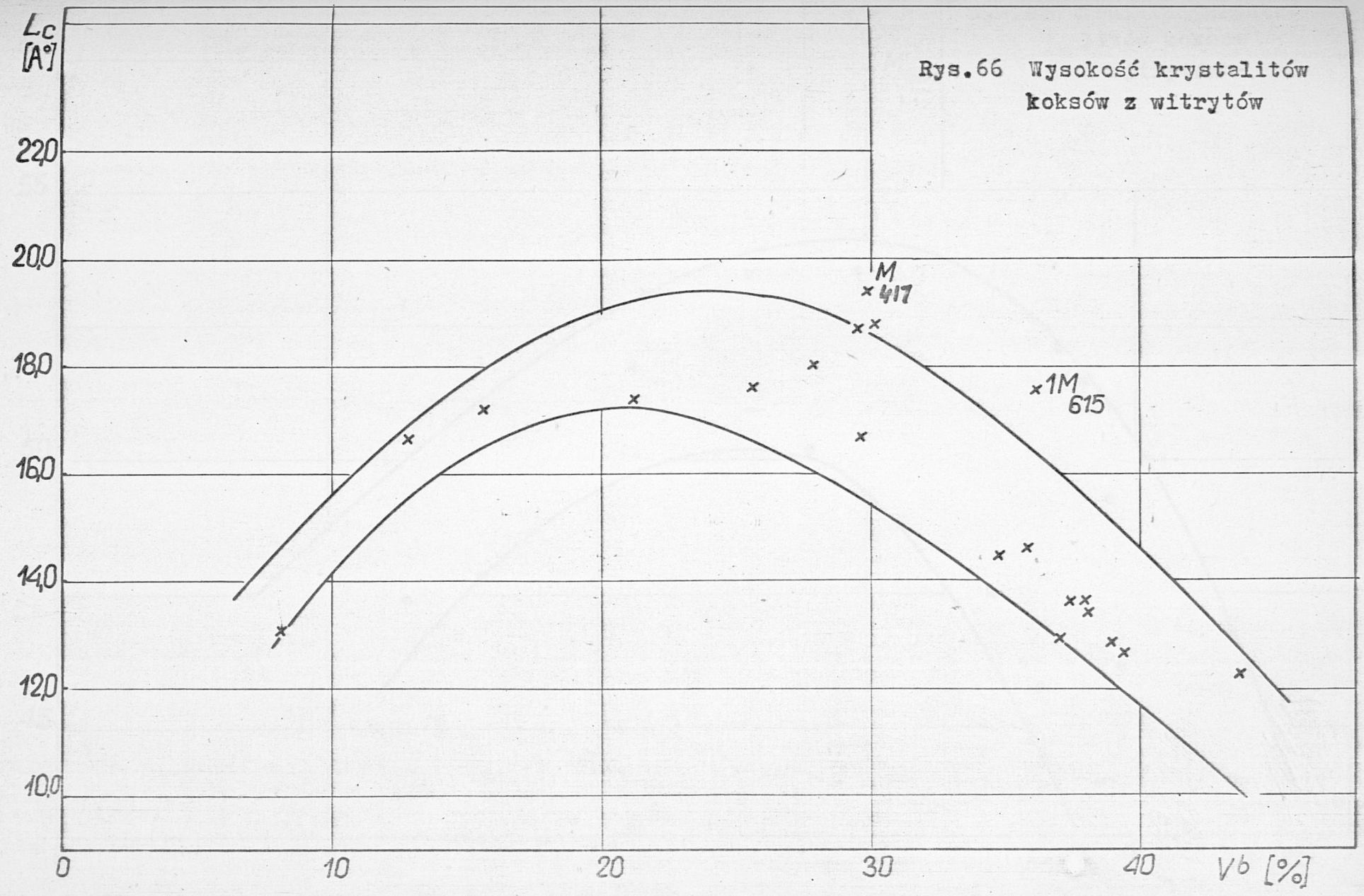
Lp.	Nazwa oznaczenia	Typ węgla	Pasma 002				Pasma 100				Pasma 110	
			Kąt odbicia	Odległość między warstwicami	Połówkowa szerokość pasma 002	Wysokość kryształitów	Kąt odbicia	Odległość między warstwicami 100	Połówkowa szerokość pasma 100	Średnica kryształitów	Kąt odbicia	Odległość między warstwicami 110
Rodzaj próby			$\theta_{002}$ w °	$d_{002}$ w Å	$\beta_{002}$ w mm	$L_c$ w Å	$\theta_{100}$ w °	$d_{100}$ w Å	$\beta_{100}$ w mm	$L_a$ w Å	$\theta_{110}$ w °	$d_{110}$ w Å
1	Węgiel płomienny z kop. Chwałowice pokł. 401	31	12°07'	3,67	5,54	12,26	21°49'	2,07	2,90	46,75	39°27'	1,22
2	Węgiel płomienny z kop. Chwałowice pokł. 356	31	12°05'	3,69	5,37	12,66	21°44'	2,08	2,85	46,15	39°29'	1,22
3	Węgiel płomienny z kop. Jankowice	31	12°15'	3,64	5,05	13,45	21°41'	2,09	3,65	51,48	39°33'	1,21
4	Węgiel gazowo-płomienny z kop. Ignacy	32	12°07'	3,67	5,34	12,87	21°43'	2,09	3,67	49,30	39°29'	1,22
5	Węgiel gazowo-płomienny z kop. Jankowice	32	12°14'	3,64	5,00	13,62	21°45'	2,08	3,06	43,95	39°33'	1,21
6	Węgiel gazowy z kop. Rydułtowy	33	12°18'	3,62	5,25	12,95	21°41'	2,09	2,52	52,21	39°27'	1,21
7	Węgiel gazowy z kop. Marcel	33	12°18'	3,62	4,99	13,65	21°41'	2,09	2,88	45,70	39°33'	1,21
8	Węgiel gazowy z kop. Anna	33	12°09'	3,66	4,70	14,48	21°43'	2,09	2,77	47,50	39°27'	1,22
9	Węgiel gazowo-koksowy z kop. Dębieńsko	34	12°20'	3,61	4,70	14,60	21°39'	2,10	2,86	46,22	39°29'	1,22
10	Węgiel gazowo-koksowy z kop. 1 Maja	34	12°30'	3,56	3,87	17,61	21°37'	2,09	2,94	44,76	39°33'	1,21
11	Węgiel ortokoksowy z kop. Zofiówka	35	12°32'	3,56	3,60	18,89	21°41'	2,09	2,27	58,18	39°27'	1,21
12	Węgiel ortokoksowy z kop. Moszczenica pokł. 505	35	12°34'	3,55	3,62	18,78	21°41'	2,09	2,30	57,21	39°21'	1,22
13	Węgiel ortokoksowy z kop. Borynia	35	12°34'	3,55	4,03	16,69	21°33'	2,10	2,46	53,47	39°27'	1,22
14	Węgiel ortokoksowy z kop. Moszczenica pokł. 417	35	12°36'	3,54	3,51	19,39	21°41'	2,09	2,21	59,53	39°25'	1,21
15	Węgiel ortokoksowy z kop. 1 Maja	35	12°36'	3,54	3,76	18,04	21°33'	2,10	2,62	50,24	39°35'	1,21
16	Węgiel ortokoksowy z kop. Czyżowice	35	12°38'	3,53	3,87	17,59	21°41'	2,09	2,46	53,48	39°39'	1,21
17	Węgiel ortokoksowy Suszec	35	12°34'	3,55	3,93	17,40	21°35'	2,10	2,54	51,79	39°35'	1,21
18	Węgiel semikoksowy Warszowice	37	12°28'	3,57	3,96	17,19	21°33'	2,10	2,75	47,80	39°23'	1,22
19	Węgiel chudy Warszowice	38	12°19'	3,61	4,09	16,66	21°39'	2,10	2,72	47,37	39°27'	1,22
20	Węgiel antracytowy Warszowice	41	12°14'	3,64	5,21	13,07	21°44'	2,08	2,75	47,83	39°25'	1,22

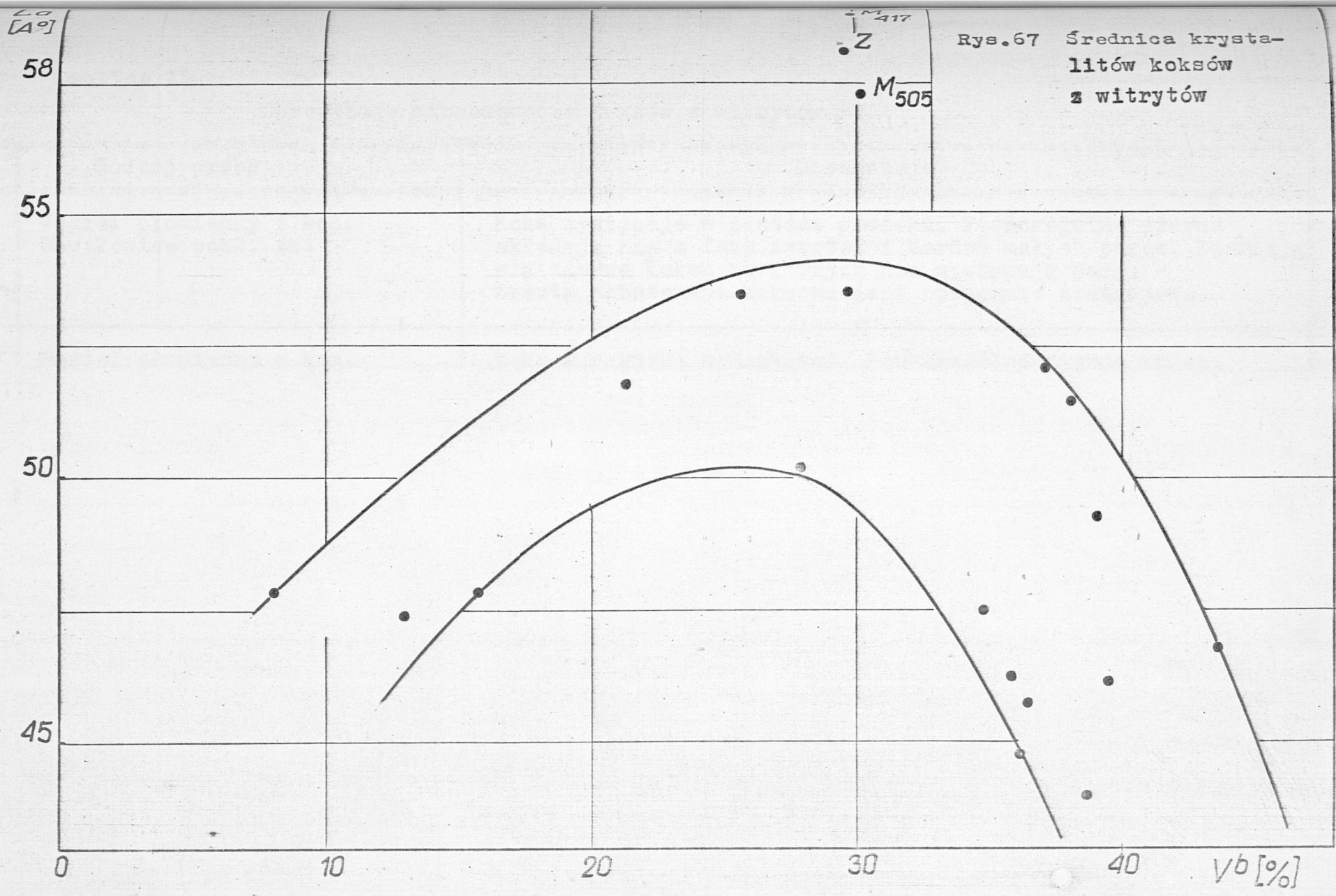
$d_{002}$   
[Å]

Rys.65 Odległość płaszczyzn  
sieciowych / $d_{002}$ /  
koksów z wityrów



Rys.66 Wysokość krystalitów  
koksów z wityrów





Rys.67 Średnica krystalitów koksów z witytów



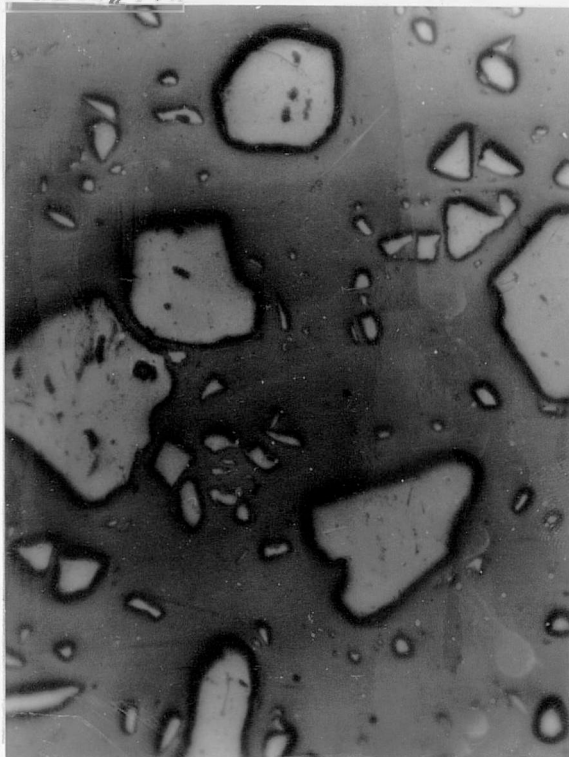
## Obserwacje mikroskopowe koksów z witrytów

Lp.	Rodzaj próby	Obserwacje
1	Węgiel płomienny z kop. Chwałowice pokł. 401	Koks występuje w postaci proszku. Poszczególne ziarna składają się z fazy zwartej i bardzo małych porów. Zdarzają się ziarna koksu na których nie występują pory. Zwarta substancja koksowa jest optycznie izotropowa.
2	Węgiel płomienny z kop. Chwałowice pokł. 356	Koks w postaci proszkowej. Poszczególne ziarna koksu składają się z fazy zwartej i bardzo małych porów. Faza zwarta optycznie izotropowa.
3	Węgiel płomienny z kop. Jankowice	Pojedyncze ziarna koksu składają się z fazy zwartej i porów /bardzo małych/. Zwarta masa koksowa jest izotropowa. Spotyka się ziarna fuzytu o dobrze zachowanej strukturze komórkowej
4	Węgiel gazowo-płomienny z kop. Ignacy	Występują pojedyncze ziarna koksu o bardzo małej ilości porów. Zwarta substancja koksowa jest optycznie izotropowa
5	Węgiel gazowo-płomienny z kop. Jankowice	Występuje faza zwarta i pory przeważnie o podłużnych i owalnych kształtach. Zwarta substancja koksowa jest optycznie izotropowa.
6	Węgiel gazowy z kop. Rydułtowy	Koks zlepiony, ale pojedyncze ziarna zlepione są ze sobą tylko w nielicznych miejscach /w miejscach zetknięcia się ziarn/. Można by sądzić, że witrytowe ziarna uległy tylko częściowej przemianie w stan plastyczny. Substancja koksowa optycznie izotropowa.
7	Węgiel gazowy z kop. Marcel	Występuje zwarta substancja koksowa, małe i średnie pory, przeważnie owalnych kształtów, o grubych ściankach. Zwarta substancja koksowa jest optycznie izotropowa.
8	Węgiel gazowy z kop. Anna	Występuje zwarta substancja koksowa i pory, przeważnie podłużnego kształtu tak, jak gdyby powstały w wyniku zetknięcia się miękających ziarn. Można by przypuszczać, że ziarna witrytu nie przeszły w stan plastyczny, lecz tylko częściowo nadtopiły się. Faza zwarta jest optycznie izotropowa.
9	Węgiel gazowo-koksowy z kop. Dębieńsko	Koks składa się z fazy zwartej i porów. Faza zwarta optycznie izotropowa. Pory bardzo duże o cienkich ściankach i średnie /owalnych kształtów/ o grubych ściankach.
10	Węgiel gazowo-koksowy z kop. 1 Maja	Występuje faza zwarta i bardzo duże pory o cienkich ściankach. Zwarta substancja koksowa wykazuje występowanie anizotropii drobnoziarnistej o różnym natężeniu. Spotyka się też anizotropię gruboziarnistą.

-161-

Lp	Rodzaj próby	Obserwacje
1	Węgiel ortokoksowy z kop. Zofiówka	Substancja koksowa wykazuje anizotropię drobnoziarnistą o różnym natężeniu. Czasami spotyka się anizotropię gruboziarnistą. Przewaga nizotropii drobnoziarnistej o średnim i silnym natężeniu. Pory bardzo duże o bardzo cienkich ściankach.
2	Węgiel ortokoksowy z kop. Moszczenica pokł. 505	Występuje faza zwarta i bardzo duże pory przeważnie podłużnego kształtu o cienkich ściankach. Substancja koksowa optycznie anizotropowa. Występuje anizotropia drobnoziarnista o różnym natężeniu i gruboziarnista. Przeważa anizotropia drobnoziarnista o średnim natężeniu.
3	Węgiel ortokoksowy z kop. Borynia	Koks składa się z fazy zwartej i porów. Faza zwarta wykazuje optyczną anizotropię drobnoziarnistą o różnym natężeniu, gruboziarnistą, a czasami nawet w postaci bardzo małych łusek. Przeważa anizotropia drobnoziarnista o silnym i średnim natężeniu. Występują pory średnie, okrągłych kształtów i bardzo duże o cienkich ściankach.
4	Węgiel ortokoksowy z kop. Moszczenica pokł. 417	Zwarta substancja koksowa wykazuje optyczną anizotropię drobnoziarnistą o różnym natężeniu, gruboziarnistą i czasami w postaci bardzo małych łusek. Przeważa anizotropia drobnoziarnista o słabym i średnim natężeniu. Występuje więcej obszarów wykazujących anizotropię drobnoziarnistą o silnym natężeniu i gruboziarnistą niż w przypadku koksu z witrytu z kop. Moszczenica pokł. 505. Występują bardzo duże pory o cienkich ściankach i średnie owalnych kształtów.
5	Węgiel ortokoksowy z kop. 1 Maja	Występuje faza zwarta i pory o cienkich ściankach. Faza zwarta wykazuje anizotropię grubo i drobnoziarnistą. Obszary wykazujące anizotropię gruboziarnistą są ułożone warstwowo. Miejscami obserwuje się przechodzenie anizotropii gruboziarnistej w łuskową.
6	Węgiel ortokoksowy z kop. Czyżowice	Obserwuje się występowanie fazy zwartej i porów. Pory są dużych wymiarów o cienkich ściankach. Faza zwarta wykazuje występowanie anizotropii drobnoziarnistej o różnym natężeniu, gruboziarnistej i w postaci małych łusek. Przeważa anizotropia gruboziarnista.
7	Węgiel ortokoksowy Suszec	Występuje anizotropia drobnoziarnista o różnym natężeniu, gruboziarnista i łuskowa przechodząca niekiedy w kawałkową. Występują pory różnej wielkości przeważnie owalnych kształtów. Przeważają pory duże i bardzo duże o cienkich ściankach.
8	Węgiel semikoksowy Warszowice	Zwarta substancja koksowa występuje w postaci pojedynczych ziarn. Ziarna koksu wykazują różne rodzaje anizotropii; drobnoziarnistą, gruboziarnistą, łuskową, kawałkową. Zdarzają się też ziarna optycznie izotropowe.
9	Węgiel chudy Warszowice	Pojedyncze ziarna koksu wykazują różne rodzaje anizotropii: drobnoziarnistą, gruboziarnistą, łuskową i kawałkową, ale o słabszym natężeniu niż w przypadku koksu z witrytu węgla semikoksowego.
10	Węgiel antracytowy Warszowice	Obserwuje się występowanie anizotropii drobnoziarnistej o różnym natężeniu, gruboziarnistej i kawałkowej. Przeważa anizotropia drobnoziarnista o słabym natężeniu, gruboziarnista i kawałkowa o bardzo słabym natężeniu. Zdarzają się też obszary izotropowe.

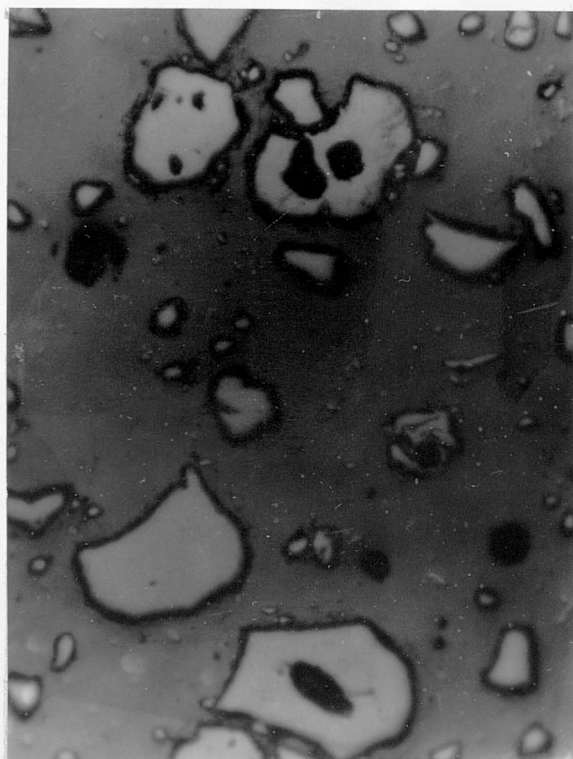
Zdjęcia mikroskopowe charakterystycznych obszarów obserwacji  
prób koksów z wityrów



a

b

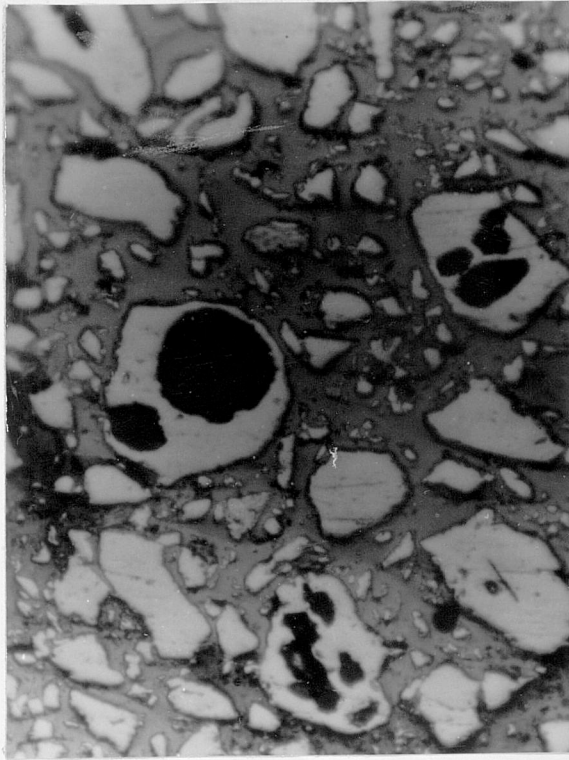
Rys.68 Koks z wityrytu węgla płomiennego z kop. Chwałowice



a

b

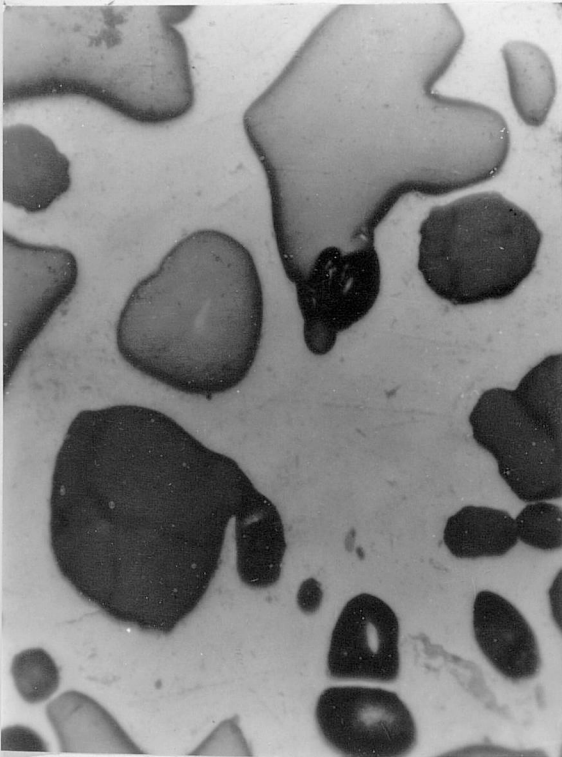
Rys. 69 Koks z wityrytu węgla gazowo-płomiennego z kop. Ignacy



a

b

Rys.70 Koks z witrytu węgla gazowego z kop. Rydułtowy

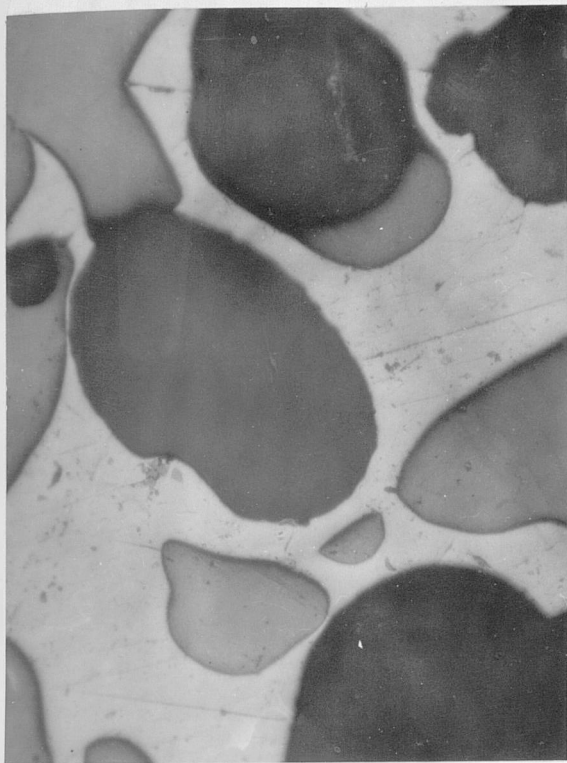


a



b

Rys.71 Koks z witrytu węgla gazowo-koksowego z kop. Dębieńsko

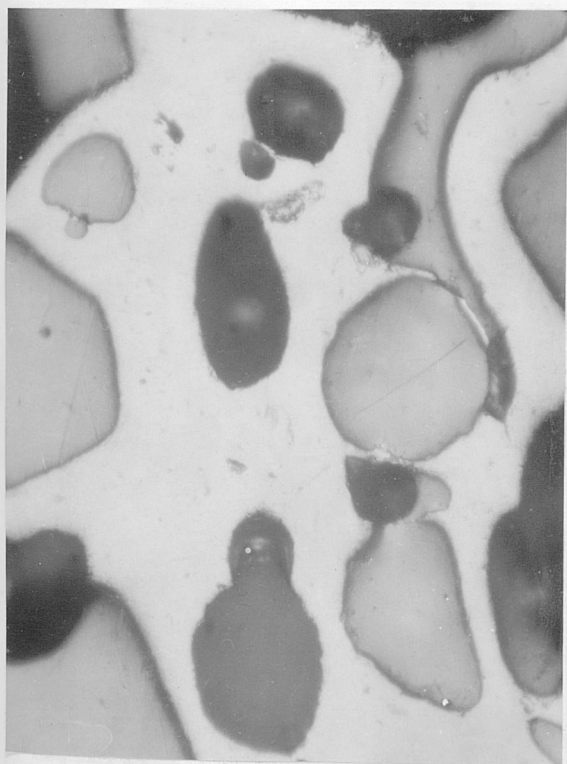


a

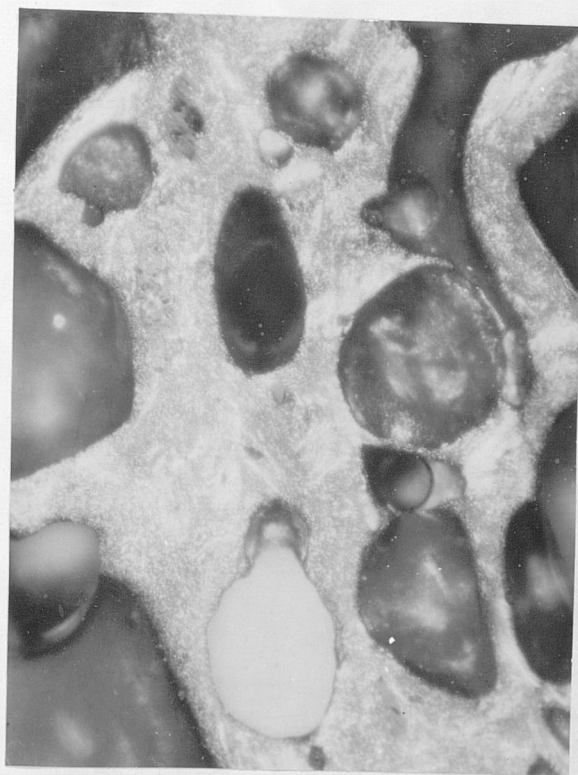


b

Rys.72 Koks z wityrytu węgla gazowo-koksowego z kop. 1 Maja



a



b

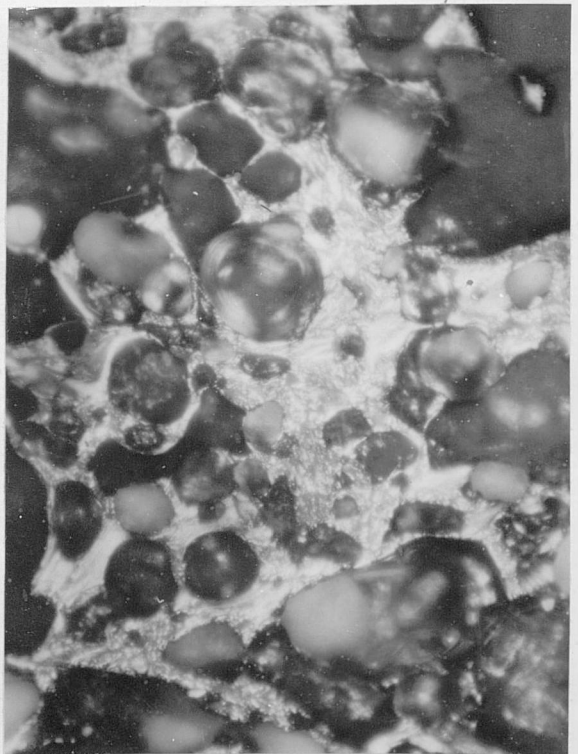
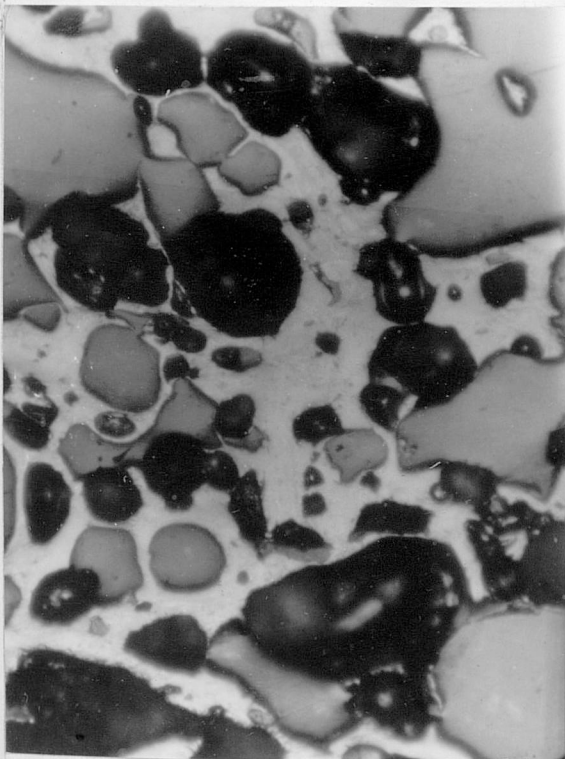
Rys.73 Koks z wityrytu węgla ortokoksowego z kop. Zofiówka



a

b

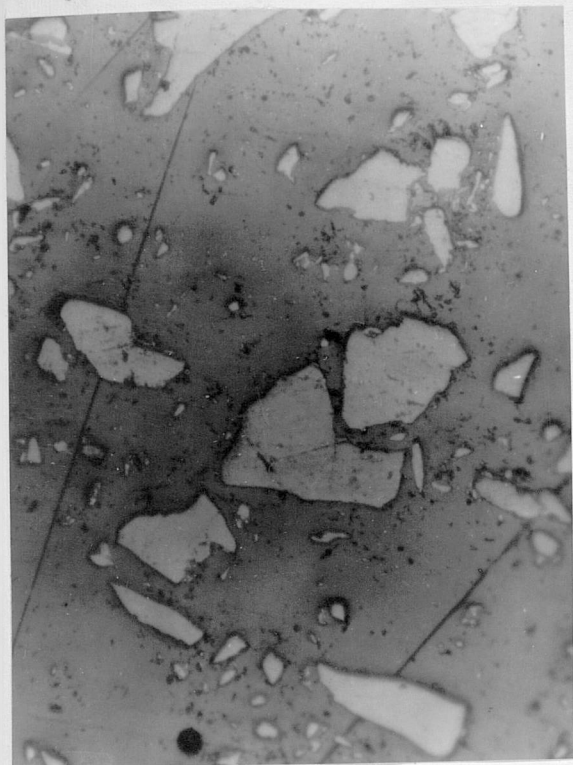
Rys.74 Koks z wityrytu węgla ortokoksowego z kop. Czyżowice



a

b

Rys.75 Koks z wityrytu węgla ortokoksowego Suszec

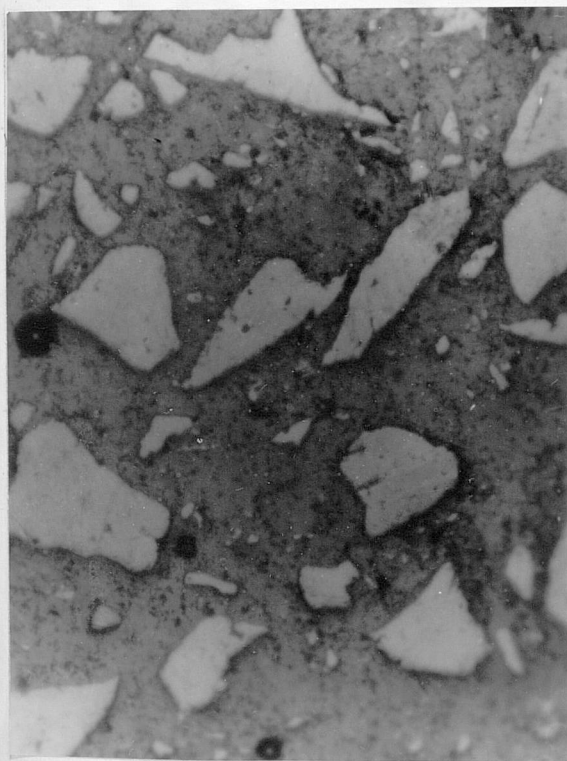


a



b

Rys.76 Koks z witrytu węgla semikoksowego Warszowice

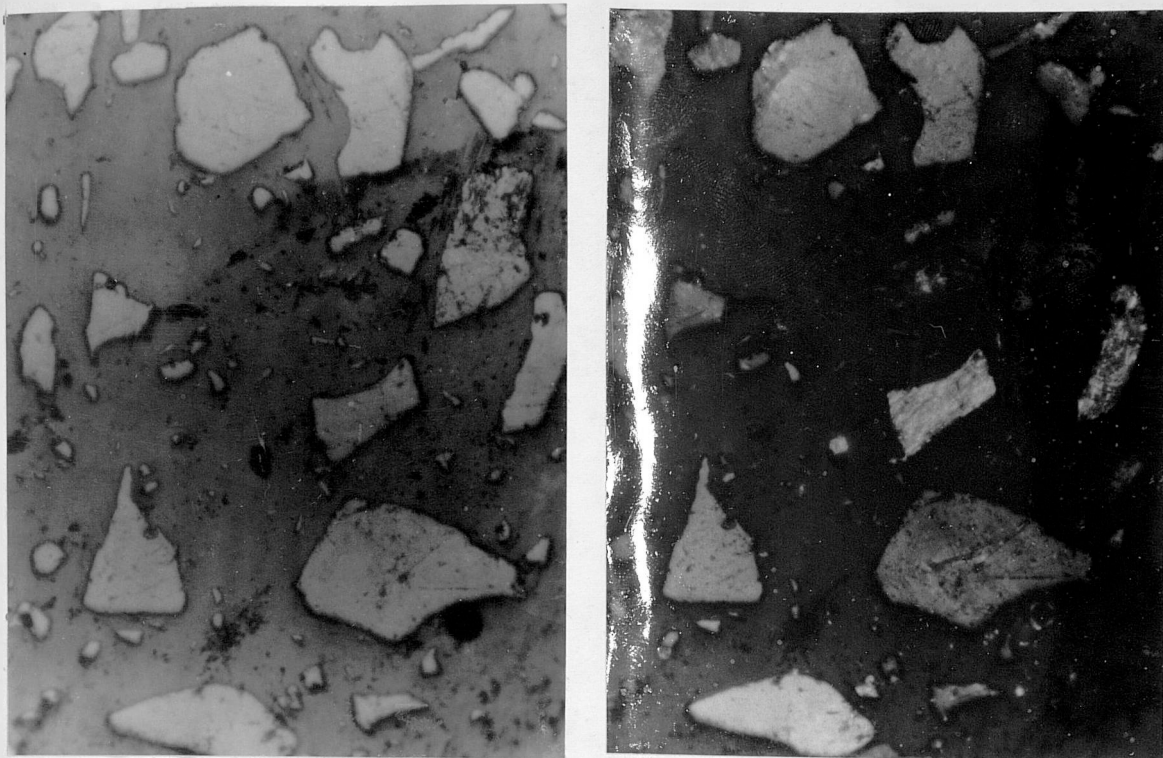


a



b

Rys.77 Koks z witrytu węgla chudego Warszowice



Rys.78 Koks z wityrytu węgla antracytowego Warszowice

4.1.9. Dyskusja wyników badań nad własnościami chemicznymi, technologicznymi i strukturą węgla ROW, wydzielonych wityrytów i otrzymanych z nich koksów.

#### Własności chemiczne.

Badane węgle z Rybnickiego Okręgu Węglowego wykazują w procesie uwęglania charakterystyczne zmiany własności chemicznych, technologicznych i struktury.

Zawartość części lotnych w węglach i wityrytach maleje w miarę postępującego procesu uwęglania. Zawartość wilgoci analitycznej maleje osiągając minimum dla węgla chudych, a następnie dla węgla antracytowych nieznacznie wzrasta.

Wityryty zawierają więcej wodoru i węgla niż węgle wyjściowe.

Wyższą zawartość pierwiastka C dla węgla płomiennego z kopalni Jankowice, gazowo-płomiennego z kopalni Ignacy i ortokoksowego z kopalni Borynia możnaby tłumaczyć dużą zawartością macerałów



inertynitowych w tych próbach. Witryt z węgla płomiennego z kopalni Jankowice i gazowo-płomiennego z kopalni Ignacy zawiera duże ilości egzynitu /witryt z kopalni Jankowice 7,31% egzynitu i 6,17% mikrynit i fuzynitu, a witryt z kopalni Ignacy 2,72% egzynitu przy 0,65% fuzynitu i mikrytu/.

Własności technologiczne.

Własności koksownicze węgla i witrytów z ROW zmieniają się charakterystycznie, osiągając najwyższe wartości dla węgla i witrytów zajmujących środkową pozycję w procesie uwęglania. Temperatury stanu plastycznego i własności dylatometryczne rosną ze wzrostem stopnia uwęglania. Mniejszy zakres plastyczności węgla gazowego z kopalni Anna związany jest prawdopodobnie z niskimi wymiarami wysokości krystalitów /10, 20 Å/ tego węgla. Niższe temperatury początku plastyczności węgla gazowo-koksowego i ortokoksowego z kopalni 1 Maja zostały stwierdzone również przez innych autorów [19,75]. W wypadku węgla gazowo-koksowego z kopalni 1 Maja możnaby to tłumaczyć dużą zawartością wodoru /5,36%/ w węglu i wysokością krystalitów /12,30 Å/ leżącą między wartościami odpowiadającymi węglom gazowo-kosowym i ortokosowym.

Porównując własności witrytu z węgla płomiennego z kopalni Chwałowice pokł. 401 z własnościami pozostałych prób węgla tego typu można stwierdzić, że jest to typowy węgiel płomienny - typ 31, a wysoka zawartość części lotnych w witrycie jest spowodowana prawdopodobnie wysokim udziałem procentowym egzynitu /9,24%/ przy niskim udziale składników inertynitowych /0,43% mikrynit i 0,90% fuzynitu/.

Na uwagę zasługują bardzo dobre własności koksownicze węgla i witrytu gazowo-koksowego z kopalni 1 Maja. Węgiel ten posiada wysoką zawartość części lotnych /35,40%/ i stosunkowo dużą zawar-

tość wodoru /5,36%/ co prawdopodobnie związane jest z niewielkimi wymiarami krystalitów /12,30 Å/ i dużą odległością płaszczyzn sieciowych /3,72 Å/, bardzo wysoką plastyczność /węgiel  $\alpha_{max}$  99 230°/min a wityryt  $\alpha_{max}$  57 250°/min, spiekalność /węgiel ma LR 81, a wityryt 85/, wysoki wskaźnik wolnego wydymania /węgiel 8, a wityryt 8,5/ i dylatację. Charakterystyczne temperatury dylatacji i plastyczności węgla gazowo-koksowego z kopalni 1 Maja są typowe dla węgla ortokoksowych /z wyjątkiem temperatury początku plastyczności.

#### Analiza petrograficzna.

Dominującym składnikiem petrograficznym badanych węgla jest wityrynit /zawartość jego wynosi powyżej 60% z wyjątkiem węgla gazowo-płomiennego z kopalni Jankowice 57,20%/. W węglach niżej uwęglonych /do gazowo-koksowych/ spotyka się komórkową formę wityrynytu - telinit. W miarę postępującego procesu uwęglenia struktura komórkowa staje się coraz mniej widoczna. U węgla wyżej uwęglonych /typ 37, 38 i 41/ występuje spękany wityrynit tak, jakgdyby uległ częściowemu odgazowaniu.

Egzynit występuje we wszystkich węglach /z wyjątkiem antracytowego/ w postaci sporów o różnej wielkości/ z przewagą mikrosporów/, a w węglach niżej uwęglonych spotyka się również kutikule. W miarę wzrostu stopnia uwęglenia refleksyjność egzynitu rośnie i w węglach wyżej uwęglonych /od typu 35.2/ staje się on różnialny po kształtach.

Węgle ROW zawierają dużo fuzynitu jak i semifuzynitu /przeważnie powyżej 10%/. Czasami spotyka się też sklerotynit.

Substancja mineralna to przeważnie węglany wypełniające komórki fuzynitu i semifuzynitu, lub cienkie pasemka przerostów. W niektórych węglach spotyka się wtrącenia pirytu.

Witryty wydzielone z węgla charakteryzują się wyższą zawartością witrynytu i niższą zawartością egzynitu, mikrytu, fuzytytu i substancji mineralnej.

#### Zdolność odbicia światła.

Zdolność odbicia światła witrytów wydzielonych z węgla Rybnickiego Okręgu Węglowego wzrasta charakterystycznie w miarę postępującego procesu uwęglania od 0,64% do 2,36%.

Na podstawie reflektogramów można stwierdzić, że najbardziej jednorodny był węgiel płomienny z kopalni Chwałowice pokł. 356 i gazowo-płomienny z kopalni Jankowice. Stopień niejednorodności rośnie w miarę wzrostu stopnia uwęglania. Zdolność odbicia światła wykazuje korelację ze wskaźnikami zawartości części lotnych, pierwiastka C, zdolnością spiekania, wskaźnikiem wolnego wydymania i logarytmem maksymalnej plastyczności witrytów.

#### Strukturalne badania rentgenograficzne.

Rentgenogramy witrytów i otrzymanych z nich koksów wykazują występowanie pasm interferencyjnych w miejscach odpowiadających najbardziej ostrym prążkom grafitu: I-pasmo 002, II-pasmo 100, III-zarys pasma 004, IV-pasmo pomiędzy prążkami grafitu 110 i 112. Na rentgenogramach witrytów wyraźnie występuje tylko I i II pasmo, a na rentgenogramach koksów uwidaczniają się pozostałe. W miarę wzrostu stopnia uwęglania zmniejsza się odległość płaszczyzn  $d_{002}$  i rośnie wysokość kryształitów.

#### Analiza w podczerwieni.

Spektrofotometryczna analiza w podczerwieni witrytów pozwala stwierdzić, że ze wzrostem stopnia uwęglania rośnie intensywność pasm pochłaniania wywołanych absorpcją grup C-H aromatów o czterech, trzech, dwu i jednym niepodstawionym atomie wodoru, osią-

gając maksimum absorpcji dla węgla koksujących. Stopień aromatycznego podstawiania dla tych węgla jest największy.

Intensywność pochłaniania wywołana przez drgania zginające grup  $\text{CH}_3$  jest w zasadzie słaba, a u węgla wysokowęglonych nie stwierdza się absorpcji w tym zakresie.

Wszystkie próby wykazują silną lub bardzo silną absorpcję w zakresie  $1450$  i  $1600 \text{ cm}^{-1}$  odpowiadającym drganiom  $\text{C}=\text{C}$  skondensowanych struktur aromatycznych. U węgla wysokowęglonych ze względu na dużą wartość pochłaniania ciągłego absorpcja w tym zakresie staje się mniej intensywna, co wcale nie oznacza, że ilość skondensowanych związków aromatycznych w tych próbach maleje. Ze wzrostem stopnia uwęglenia maleje intensywność pochłaniania grup  $\text{CH}$  alifatycznych, grup karboksylowych i hydroksylowych, natomiast rośnie intensywność pochłaniania ciągłego.

Interpretacji widm w podczerwieni nie można traktować jednoznacznie, bo węgiel posiada bardzo skomplikowaną budowę i może tu zachodzić nakładanie się poszczególnych oddziaływań.

#### Proces koksowania.

Wydajności produktów odgazowania w aparacie Gray-Kinga zmieniają się w sposób charakterystyczny w procesie uwęglenia. Wydajność koksu wzrasta, wydajność smoły osiąga maksimum dla węgla gazowych, a następnie maleje, natomiast wydajność wody rozkładowej maleje osiągając minimum dla węgla ortokoksowych, a następnie nieznacznie wzrasta.

#### Struktura koksów.

Na rentgenogramach koksów z witrytów występują pasma interferencyjne w miejscach odpowiadających najbardziej ostrym prążkom grafitu I-002, II-100, III-między 110 i 112 i zarys pasma 004.

Odległość płaszczyzn  $d_{002}$  koksów z wityrytów maleje w miarę postępującego procesu uwęglenia osiągając minimum dla węgla ortokoksowych, a następnie dla węgla wyżej uwęglonych wzrasta. Wysokość i średnica krystalitów koksów z wityrytów rośnie w miarę postępującego uwęglenia osiągając maksimum dla węgla ortokoksowych, a następnie maleje.

Koksy otrzymane z wityrytów węgla płomiennych, gazowo-płomiennych, gazowych, a nawet i koks z węgla gazowo-koksowego z kopalni Dębieńsko są optycznie izotropowe. U wityrytów tych węgla obszary o uporządkowanej strukturze są bardzo małe, a zachodzące w czasie ogrzewania zmiany strukturalne nie prowadzą do powstawania jednostek strukturalnych warunkujących występowanie anizotropii optycznej.

Koks z wityrytu węgla gazowo-koksowego z kopalni 1 Maja wykazuje anizotropię drobnoziarnistą o różnym natężeniu, a koksy z wityrytów węgla ortokoksowych wykazują występowanie anizotropii: drobnoziarnistej o różnym natężeniu, gruboziarnistej i łuskowej /koks z wityrytu węgla ortokoksowego Suszec wykazuje nawet anizotropię kawałkową/. U wityrytów tych węgla obserwuje się występowanie większych obszarów o uporządkowanej strukturze /wityryty te wykazują również dobre własności plastyczne/. W czasie ogrzewania istnieje większa możliwość porządkowania się elementów strukturalnych, a to z kolei warunkuje występowanie optycznej anizotropii.

Koksy z wityrytów węgla semikoksowych, chudych i antracytowych wykazują występowanie różnych rodzajów anizotropii od drobnoziarnistej aż do kawałkowej. Zdarzają się tu również obszary izotropowe. W miarę wzrostu stopnia uwęglenia tych węgla natężenie anizotropii maleje.

#### 4.1.10. Porównanie własności i budowy węgla z Rybnickiego Okręgu Węglowego z węglami innych zagłębi.

Własności chemiczne i technologiczne.

Podstawowym składnikiem petrograficznym węgla występujących w Rybnickim Okręgu Węglowym jest wityrynit, wykazujący znacznie lepsze własności koksownicze od węgla macierzystych. W węglach niżej uwęglonych /od płomiennych do gazowo-koksowych/ wityrynit występuje w postaci telinitu i kolinitu, a w węglach wyżej uwęglonych tylko jako kolinit. Węgla ROW charakteryzują się wyższą zawartością egzynitu w porównaniu z odpowiednimi typami węgla z innych rejonów Zagłębia Górnośląskiego, co niewątpliwie ma wpływ na ich wysoką plastyczność. Zawartość fuzynitu jest w większości niższa w węglach ROW niż w węglach z Dolnośląskiego Zagłębia Węglowego.

Węgla płomienne i gazowo-płomienne ROW wykazują wyższą zawartość części lotnych, podobną zawartość pierwiastka C i wodoru oraz podobne własności koksownicze do tych, jakie wykazują węgle odpowiadających im typów z innych rejonów Zagłębia Górnośląskiego.

Węgla gazowo-koksowe ROW wykazują wyższą zawartość części lotnych i wodoru oraz niższą zawartość pierwiastka C w porównaniu z węglami tego typu z Dolnośląskiego Zagłębia Węglowego.

Węgla ortokoksowe ROW w porównaniu z węglem ortokoksowym z kopalni Gliwice charakteryzują się wyższą zawartością części lotnych i wodoru oraz niższą zawartością pierwiastka C, wykazują w większości wyższą zdolność spiekania, wyższe własności plastyczne i dylatometryczne oraz niższe temperatury początku i maksimum plastyczności. Najbardziej zbliżone własności do

węgla ortokoksowego z kopalni Gliwice posiada węgiel ortokoksowy z kopalni Czyżowice i z odwiertu Suszec.

Węgłe ortokoksowe i wyżej uwęglone ROW wykazują podobną zawartość części lotnych i wodoru jak węgle z Dolnośląskiego Zagłębia Węglowego i podobną zawartość pierwiastka C jak węgle z okręgu wałbrzyskiego, a wyższą niż węgle z okręgu noworudzkiego. Własności dylatometryczne i plastyczność węgla koksujących ROW są wyższe niż węgla z Dolnośląskiego Zagłębia Węglowego.

Węgłe z kopalń ROW, szczególnie węgle ortokoksowe, wykazują niższe zdolności odbicia światła niż węgle tych samych typów z innych zagłębi.

Własności węgla wyżej uwęglonych z ROW i z Dolnośląskiego Zagłębia Węglowego są podobne.

#### Struktura węgla.

Węgłe niżej uwęglone Rybnickiego Okręgu Węglowego wykazują wyższe wielkości kryształitów i większe odległości między lamelami, a węgle ortokoksowe niższe wielkości kryształitów i słabsze upakowanie warstw w porównaniu z odpowiednimi typami z innych rejonów Zagłębia Górnośląskiego. Odległości między lamelami węgla ROW są podobne do tych jakie wykazują węgle z Dolnośląskiego Zagłębia Węglowego. Tylko węgle gazowo-koksowe i ortokoksowe ROW wykazują słabsze upakowanie warstw niż węgle z okręgu wałbrzyskiego. Wysokości kryształitów węgla ROW są podobne do tych jakie wykazują węgle z okręgu noworudzkiego i niższe niż węgla z okręgu wałbrzyskiego.

Porównania parametrów struktury otrzymanych na drodze rentgenograficznej analizy strukturalnej, węgla z Rybnickiego Okręgu

Węglowego i węgla z Dolnośląskiego Zagłębia Węglowego nie można traktować jednoznacznie, gdyż w przypadku węgla ROW badane były witryty, a w przypadku węgla dolnośląskich próby pokładowe o mniejszym stopniu jednorodności.

Węgle ortokoksowe z ROW należy zaliczyć do węgla koksujących niżej uwęglonych.

Węgle ROW od płomiennych do ortokoksowych charakteryzują się dużym stopniem jednorodności, natomiast dla węgla wyżej uwęglonych stopień niejednorodności rośnie w miarę postępującego uwęglenia.

Węgle z Rybnickiego Okręgu Węglowego jako surowiec przemysłu chemicznego.

Węgle koksujące ROW wykazujące przeważnie stosunkowo dużą zawartość egzynitu, wysoką zawartość wodoru, wysoką plastyczność i zdolność spiekania są szeroko stosowane jako podstawowy składnik mieszanek koksowniczych. Wykazują one często nawet korzystniejszy wpływ na własności mieszanek niż węgle koksujące z innych rejonów Zagłębia Górnośląskiego.

Węgle wyżej uwęglone ROW mogą znaleźć zastosowanie jako bardzo dobre składniki schudzające mieszanek koksowniczych. Przeprowadzone badania wykazały bowiem, że koksy otrzymane z węgla semikoksowego i chudego obok anizotropii kawałkowej wykazują anizotropię typową dla węgla orto i metakoksowych /gruboziarnistą i łuskową/, czego nie stwierdzono u węgla podobnych typów z Dolnośląskiego Zagłębia Węglowego.

Ekstrakty otrzymane na drodze głębokiej depolimeryzacji z węgla płomiennych i gazowo-płomiennych charakteryzujących się niską zawartością inertynitu, wysoką zawartością witrynitu



i egzynitu, a także niską zawartością tlenu, mogą być stosowane jako surowiec procesu uwadarniania do otrzymywania tzw. ropy węglowej.

Ekstrakty z węgla gazowych, mogą znaleźć zastosowanie jako lepszycze i jako surowiec do otrzymywania koksu /podobnie jak pak ze smoły wysokotemperaturowej/, natomiast ekstrakty z węgla gazowo-koksowych i ortokoksowych mogą służyć do otrzymywania koksów o własnościach podobnych do koksów naftowych.

#### 4.2. Badania nad naturą węgla koksujących.

Badania te miały na celu głębsze poznanie budowy typowych węgla ortokoksowych i wpływu składników grupowych na własności koksownicze węgla.

Schemat badań przedstawiony jest na rys. 79.

Przedmiotem badań były wityryty wyodrębnione z węgla ortokoksowych; z kopalni 1 Maja i Czyżowice. Wityryt wydzielony z węgla ortokoksowego z kopalni Czyżowice był badany dwukrotnie.

Wityryty po rozdrobnieniu do ziarna 0,2 mm poddano ogrzewaniu do temperatury 410°C i po ochłodzeniu ekstrahowano chloroformem. Przeprowadzono również /w analogicznych warunkach/ ekstrakcję chloroformem wityrytu nieogrzanego, w celu określenia wpływu bituminów na własności wityrytu.

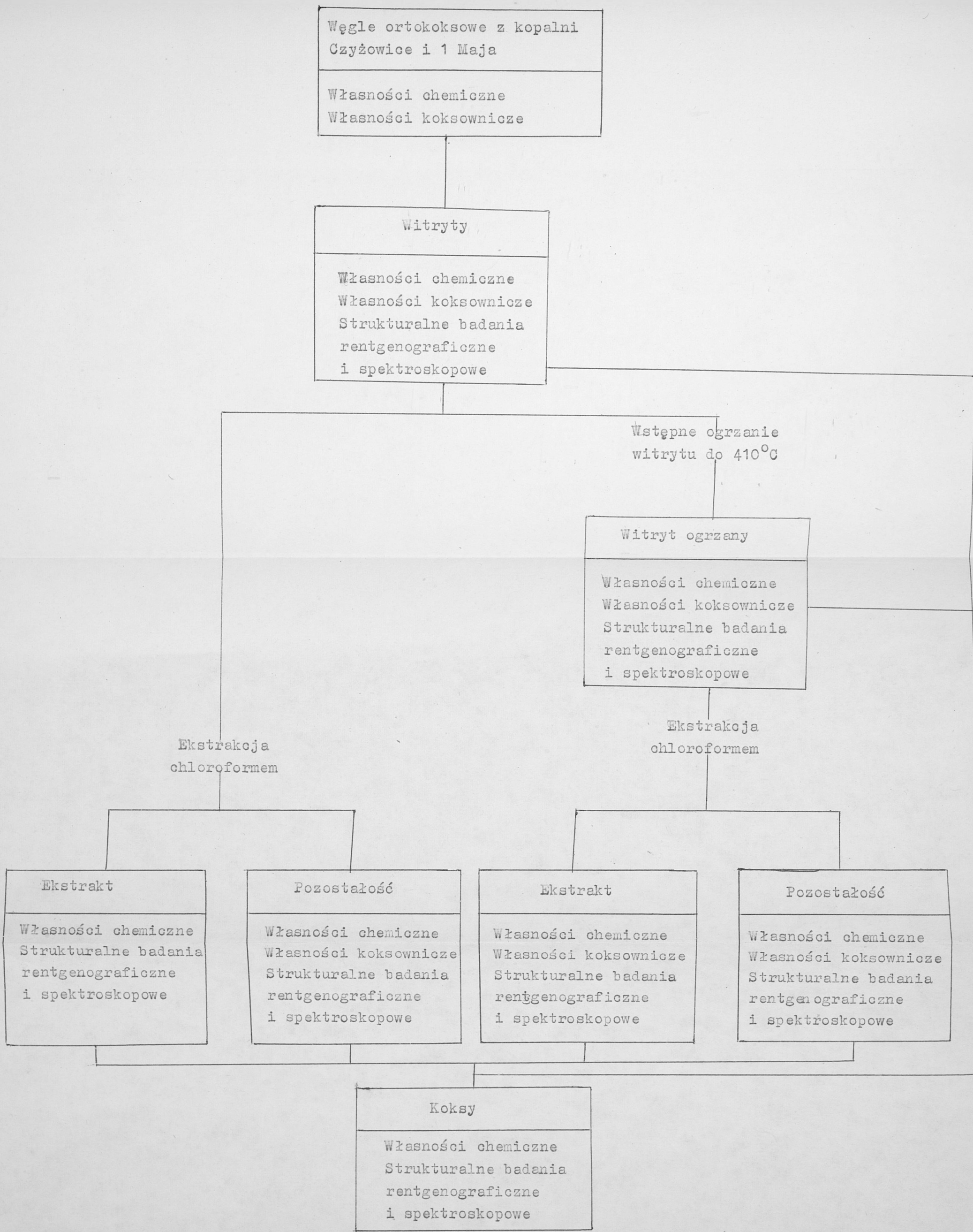
##### 4.2.1. Charakterystyka węgla wyjściowych i wityrytów.

Wyniki analizy technicznej i elementarnej węgla wyjściowych podane są w tablicy 4, a wityrytów w tablicy 19. Własności koksownicze węgla podane są w tablicy 5, a wityrytów w tablicy 20. Na rys. 80 i 81 pokazany jest kształt krzywych dylatometrycznych i krzywych plastyczności węgla i wityrytów.

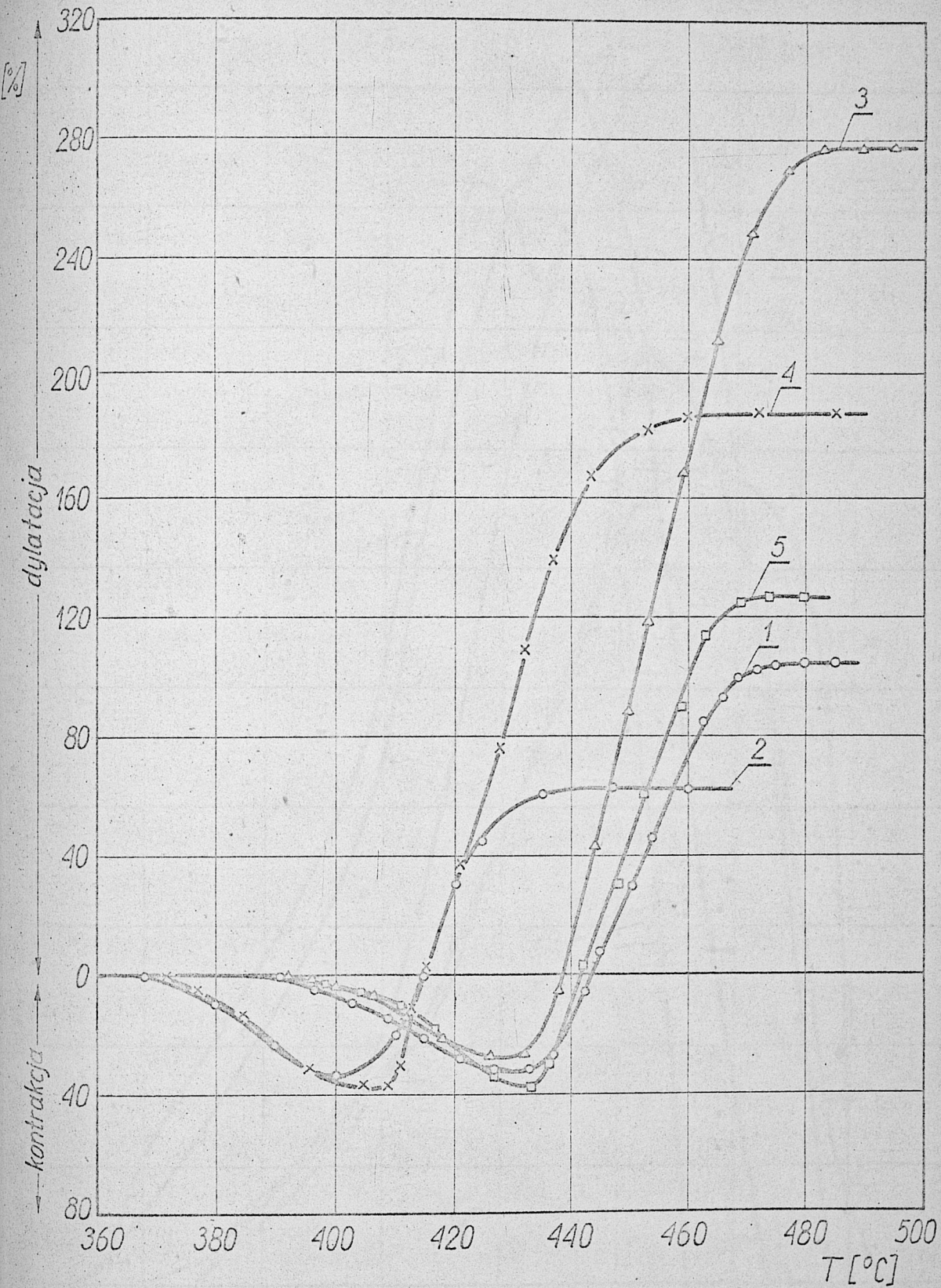
Jak wynika z przytoczonych danych oba węgle, to bardzo dobre węgle ortokoksowe.

Wityryty wykazują lepsze własności koksownicze niż węgle wyjściowe /nawet wityryt z kopalni Czyżowice po dwuletnim przechowywaniu w atmosferze azotu miał jeszcze własności koksownicze lepsze niż węgiel wyjściowy/.

Wyniki strukturalnych badań rentgenograficznych wityrytów Zestawione są w tablicy 21. Krzywe fotometryczne wityrytów

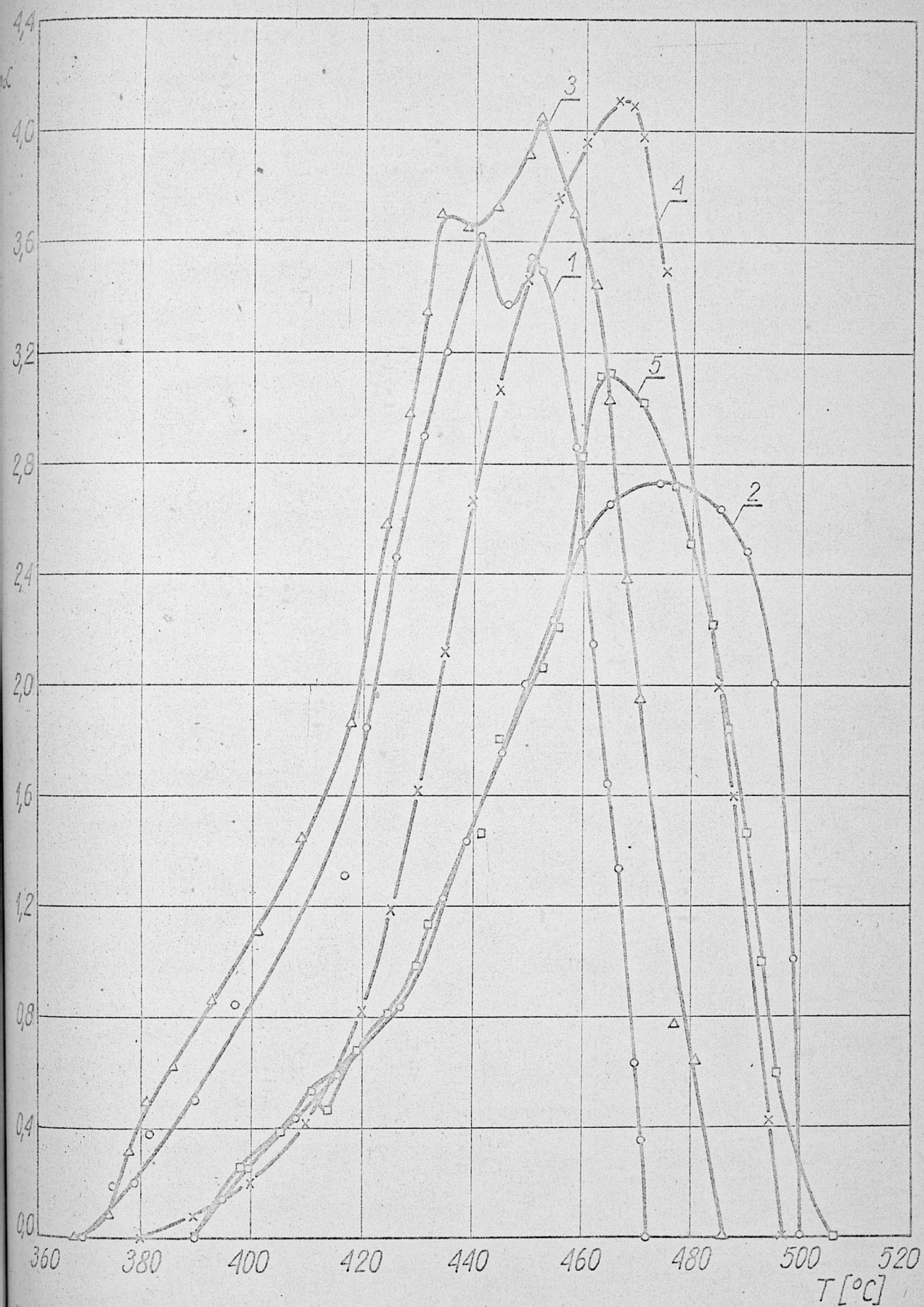


Rys.79 Schemat badań nad naturą węgla koksujących



Rys. 80 Własności dylatometryczne węgli ortokoksowych

- 1. węgiel      3. wityryt z kop. 1 Maja
- 2. węgiel      4. wityryt z kop. Czyżowice /próba I/
- 5. wityryt z kop. Czyżowice /próba II/



Rys. 81 Własności plastyczne węgla ortokoksowych.

- 1. węgiel            3. wityryt z kop. 1 Maja
- 2. węgiel            4. wityryt z kop. Czyżowice /próba I/
- 5. wityryt z kop. Czyżowice /próba II/



W celu uzyskania bardziej równomiernie ogrzanego witrytu postanowiono zastosować inny, podany poniżej sposób ogrzewania. Wyniki badań produktów ekstrakcji witrytu ogrzanego w retorcie Jenknera przytoczono w pracy dla porównania.

Witryt z kopalni Czyżowice /próba II/ i wityt z kopalni 1 Maja w ilości 15 g ogrzewano w retorcie kwarcowej, którą umieszczano w pionowym piecyku wypełnionym mieszaniną soli NaCl i KCl zmieszanych ze sobą w stosunku wagowym 1:1, rozgrzanych do temperatury 300°C. Ogrzewanie prowadzono z szybkością 5°/min do temperatury 410°C. W tej temperaturze próbę przetrzymywano jeszcze 15 min. Po zakończeniu ogrzewania retortę chłodzono w wodzie z lodem. W czasie ogrzewania próbę przedmuchiwano argonem. Dopływ argonu zamknięto z chwilą gdy zaczęły się intensywnie wydzielać produkty rozkładu.

Pomiar temperatury prowadzono przy pomocy termopary PtRh/Pt umieszczonej w środku wsadu. W celu sprawdzenia, czy ogrzewanie jest równomierne, badano również temperaturę soli taką samą termoparą jak temperaturę wsadu. Różnica wskazań obu termoelementów była niewielka /1° + 2°C/.

Wyniki analizy elementarnej i technicznej witytów ogrzanych podane są w tablicy 19, a własności koksowniczych w tablicy 20. Rys. 83 i 82 podaje przebieg własności plastycznych i dylatometrycznych witytów ogrzanych.

Z przytoczonych danych wynika, że największemu termicznemu rozkładowi uległ wityt z węgla ortokoksowego z kopalni Czyżowice /próba I/. Posiadał on najmniejszą zawartość części lotnych i wodoru, największą ilość węgla, wykazywał słabą plastyczność / $\mathcal{L}_{\max} = 18^{\circ}/\text{min}/$ .

Wityty ogrzane miały gorsze własności koksownicze w porównaniu z witytami wyjściowymi.

Tylko witryt ogrzany z kopalni 1 Maja wykazywał wyższą spiekalność /82%/ i taki sam wskaźnik wolnego wydymania /9/ jak witryt wyjściowy /LR - 77%/.

W wyniku ogrzewania zmniejszyła się odległość płaszczyzn sieciowych  $d_{002}$  i średnica krystalitów /La/, natomiast wzrosła wysokość krystalitów /Lc/.

Ekstrakcja witrytu nieogrzanego i ogrzanego do temperatury 410°C.

Witryt ogrzany po rozdrobnieniu do ziarna 0,2 mm umieszczano w gilzach z bibuły /po 50 g w każdej/. Przy ekstrakcji witrytu z kopalni Czyżowice /próba I/ gilzy zabezpieczano przed rozerwaniem koszyczkami z siatki miedzianej, natomiast w przypadku ekstrakcji witrytu z kopalni Czyżowice /próba II/ i 1 Maja stosowano podwójne gilzy. Ekstrakcję prowadzono w aparatach Soxleta, wlewając do kolby 800 ml chloroformu. Kolby, w przypadku witrytu z kopalni Czyżowice /próba I/ ogrzewano na łaźni piaskowej, zaś pozostałe dwie próby za pomocą promienników podczerwieni. Ekstrakcję prowadzono dotąd, aż spływający z Soxleta chloroform był przezroczysty.

Z roztworu ekstraktu usunięto nadmiar rozpuszczalnika przez destylację, a następnie suszono go /ekstrakt z witrytu z kopalni Czyżowice /próba I/ w suszarce pistoletowej ogrzewanej parami toluenu/ o temp. 110°C/, przedmuchując równocześnie przed wsad słaby strumień azotu, a pozostałe próby suszono pod próżnią, przedmuchując je słabym strumieniem argonu, a następnie w suszarce próżniowej w temp. 70°C. Pozostałości suszono w suszarce próżniowej w temp. 40°C.



W celu stwierdzenia wpływu jaki na własności wityrytu wywierają bituminy przeprowadzono również ekstrakcję wityrytu nieogrzanego. Sposób ekstrakcji i warunki suszenia ekstraktu i pozostałości były takie same jak w przypadku wityrytu ogrzanego.

W tablicy 18 podano wydajność ekstraktów z wityrytu nieogrzanego i ogrzanego.

Tablica 18

Wydajność ekstraktu z wityrytu nieogrzanego i ogrzanego

Rodzaj próby	Wydajność ekstraktu	
	wityryt nieogrzanym % <sup>b</sup>	wityryt ogrzany % <sup>b</sup>
Wityryt z węgla ortokoksowego z kopalni Czyżowice /próba pierwsza/	0,97	9,41
Wityryt z węgla ortogazowego z kopalni Czyżowice /próba druga/	-	9,22
Wityryt z węgla ortokoksowego z kopalni 1 Maja	0,54	10,53

Najwyższą wydajność ekstraktu otrzymano z wityrytu węgla ortokoksowego z kopalni 1 Maja ogrzanego do temperatury plastyczności.

Ilość ekstraktu z wityrytu z kopalni Czyżowice /próba I i próba II/ była podobna. Ilość ekstraktu z wityrytu nieogrzanego była niewielka, przy czym z wityrytu Czyżowice /próba I/ otrzymano więcej ekstraktu niż z wityrytu 1 Maja.

Własności chemiczne składników grupowych węgla ortokoksowych

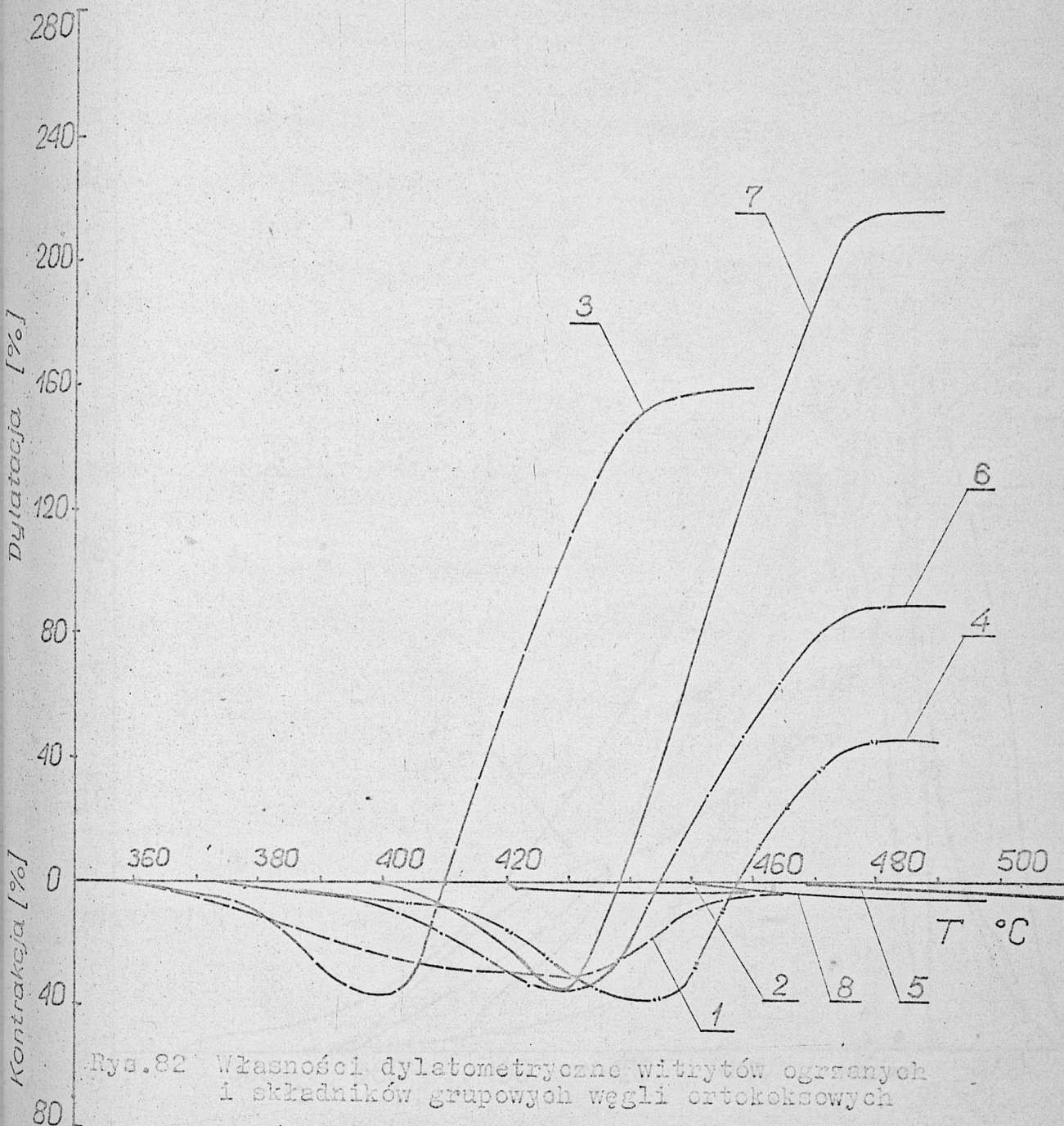
Nazwa oznaczenia		W <sup>a</sup>	A <sup>a</sup>	V <sup>b</sup>	C <sup>b</sup>	H <sup>b</sup>
Rodzaj próby		%	%	%	%	%
Witryt z węgla ortokoksowego z kopalni Czyżowice /próba I/	Witryt	0,93	4,43	25,74	88,12	5,35
	Witryt ogrzany	0,51	4,82	21,46	88,66	4,10
	Ekstrakt z witrytu ogrzanego	2,06	2,02	52,07	83,07	5,56
	Pozostałość po ekstrakcji witrytu ogrzanego	2,18	4,67	20,72	84,56	3,64
	Ekstrakt z witrytu nieogrzanego	2,67	1,31	68,84	73,69	7,43
	Pozostałość po ekstrakcji witrytu nieogrzanego	2,36	4,57	27,74	87,85	4,13
Witryt z węgla ortokoksowego z kopalni Czyżowice /próba II/	Witryt	1,23	4,39	25,99	88,12	5,53
	Witryt ogrzany	1,00	4,55	23,82	87,99	4,70
	Ekstrakt z witrytu ogrzanego	2,12	1,47	58,97	80,35	6,67
	Pozostałość po ekstrakcji witrytu ogrzanego	2,05	4,24	21,98	85,78	4,46
Witryt z węgla ortokoksowego z kopalni 1 Maja	Witryt	1,00	0,90	27,98	88,35	5,02
	Witryt ogrzany	0,63	0,95	26,04	87,94	4,89
	Ekstrakt z witrytu ogrzanego	1,00	0,52	59,14	84,38	6,28
	Pozostałość po ekstrakcji witrytu ogrzanego	1,77	1,08	23,31	84,65	4,80
	Ekstrakt z witrytu nieogrzanego	1,87	2,18	70,90	67,12	7,46
	Pozostałość po ekstrakcji witrytu nieogrzanego	1,88	0,88	29,60	86,84	4,88

186-

Tablica 20

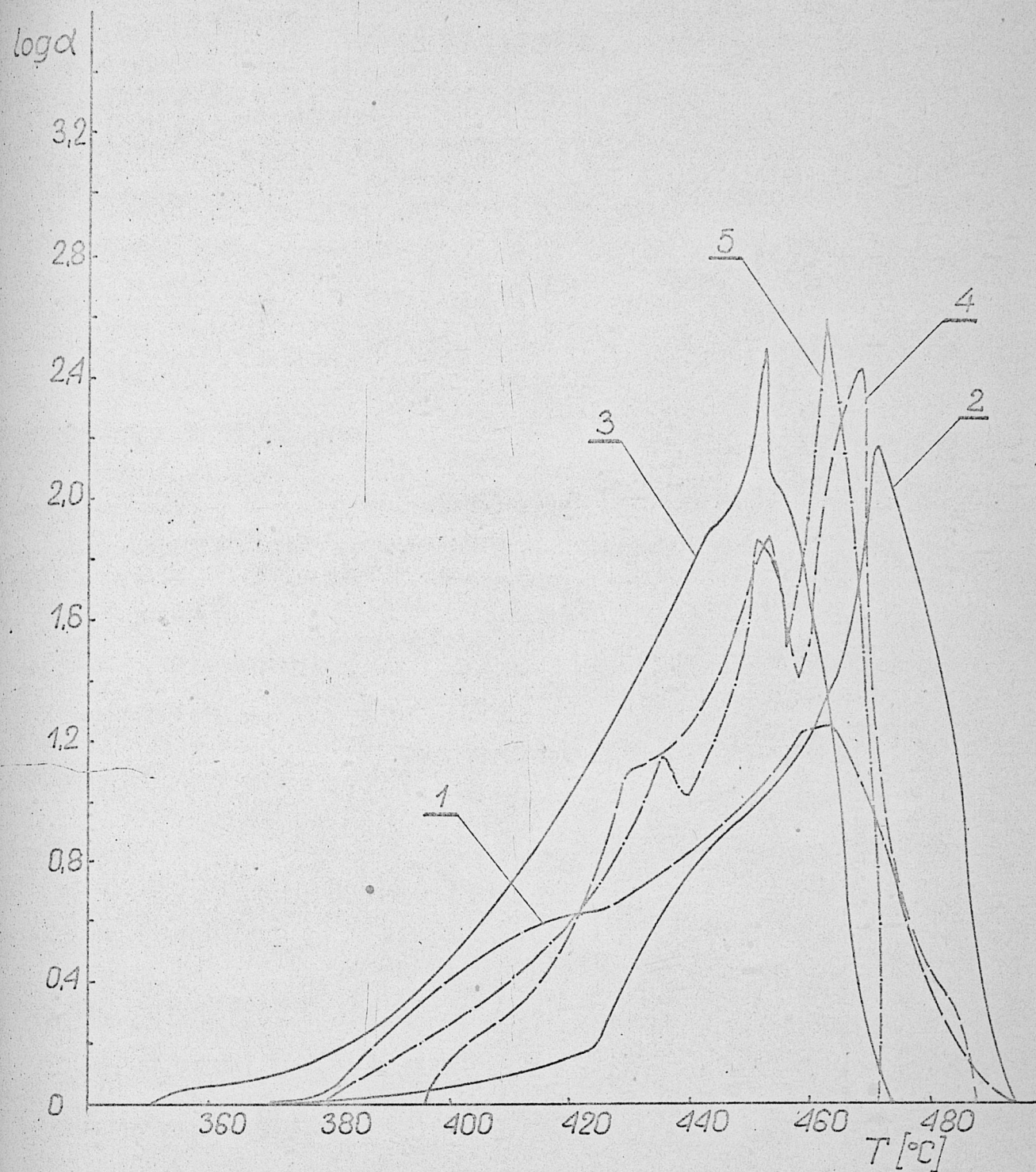
## Własności kokseownicze składników grupowych węgla ortokoksowych

Rodzaj próby	Jednostka	Symbol	Witryt /próba pierwsza/ z węgla ortokoksowego z kop. Czyżowice					Witryt /próba druga/ z węgla ortokoksowego z kop. Czyżowice					Witryt z węgla ortokoksowego z kop. 1 Maja				
			Witryt	Witryt ogrzany	Ekstrakt z witrytu ogrzanego	Pozostałość po ekstrakcji witrytu ogrzanego	Pozostałość po ekstrakcji witrytu nieogrzanego	Witryt	Witryt ogrzany	Ekstrakt z witrytu ogrzanego	Pozostałość po ekstrakcji witrytu ogrzanego	Witryt	Witryt ogrzany	Ekstrakt z witrytu ogrzanego	Pozostałość po ekstrakcji witrytu ogrzanego	Pozostałość po ekstrakcji witrytu nieogrzanego	
Nazwa oznaczenia																	
Zdolność spiekania oznaczona metodą Rogi	-	LR	92	74	86	0	79	76	68	60	0	77	82	60	0	67	
Wskaźnik wolnego wydymania	-	WW	9	6	nietypowy	nieaglomerujący	8,5	9	8,5	nietypowy	0	9	9	nietypowy	nieaglomerujący	9	
Własności dylatometryczne oznaczone metodą Arnu-Audiberta	°C	T <sub>1</sub>	372	357	-	420	360	392	374	-	472	394	375	-	449	398	
	°C	T <sub>2</sub>	409	429	-	468	400	433	440	-	504	427	426	-	494	428	
	°C	T <sub>3</sub>	474	464	-	-	431	473	481	-	-	483	480	-	-	479	
	%	a	-37	-31	-	-5	-36	-38	-37	-	-4	-28	-34	-	-7	-35	
	%	b	186	-5	-	-	160	127	46	-	-	278	90	-	-	218	
Własności plastyczne oznaczone metodą Gieselera	°C	T <sub>p</sub>	380	368	-	-	396	390	368	-	-	368	350	-	-	379	
	°C	T <sub>max</sub>	466	464	-	nie wykazuje własności plastycznych	468	464	471	-	nie wykazuje własności plastycznych	452	452	-	nie wykazuje własności plastycznych	462	
	°C	T <sub>K</sub>	497	494	-	-	488	506	494	-	-	486	474	-	-	472	
	°/min	max	13284	18	-	-	262	1390	150	-	-	9920	315	-	-	391	
Typ kosku wg Gray-Kinga	-	-	G <sub>2</sub>	G	nietypowy	A	G <sub>1</sub>	G <sub>1</sub>	F/G	nietypowy	A/B	G <sub>3</sub>	G <sub>1</sub>	nietypowy	A/B	G <sub>2</sub> /G <sub>3</sub>	



Rys.82 Własności dylatometryczne witratów ogrzanych i składników grupowych węgla ortokoksowych

- |   |   |
|---|---|
| 1. witrąt ogrzany z kop. Czyżowice /próba I/                                | 6. witrąt ogrzany z kop. 1 Maja                                 |
| 2. pozostałość po ekstrakcji witrátu ogrzanego z kop. Czyżowice /próba I/   | 7. pozostałość po ekstrakcji witrátu nieogrzanego z kop. 1 Maja |
| 3. pozostałość po ekstrakcji witrátu nieogrzanego z kop. Czyżowice          | 8. pozostałość po ekstrakcji witrátu ogrzanego z kop. 1 Maja    |
| 4. witrąt ogrzany z kop. Czyżowice /próba II/                               |   |
| 5. pozostałość po ekstrakcji witrátu ogrzanego z kop. Czyżowice /próba II/. |   |



Rys. 83 Własności plastyczne wityrytów ogrzanych i składników grupowych węgla ortokoksowych

1. wityryt ogrzany z kop. Czyżowice /próba I/
2. wityryt ogrzany z kop. Czyżowice /próba II/
3. wityryt ogrzany z kop. 1 Maja
4. pozostałość po ekstrakcji wityrytu nieograniczonego z kop. Czyżowice
5. pozostałość po ekstrakcji wityrytu nieograniczonego z kop. 1 Maja

#### 4.2.3. Własności chemiczne i koksownicze składników grupowych węgla ortokoksowych.

Wyniki analizy technicznej i elementarnej składników grupowych węgla ortokoksowych podane są w tablicy 19, a wyniki własności koksowniczych w tablicy 20. Wykresy krzywych dylatometrycznych przedstawiono na rys. 82, a krzywe plastyczności na rys. 83.

##### Własności chemiczne.

Najwyższą zawartość części lotnych i wodoru oraz najniższą zawartość pierwiastka C wykazują ekstrakty z witrytu nieogrzanego. Nieco mniej części lotnych i wodoru zawierają ekstrakty z witrytów ogrzanych, przy czym najmniej części lotnych zawiera ekstrakt z witrytu ogrzanego z kopalni Czyżowice /próba I/.

Wyekstrahowanie bituminów powoduje wzrost, zaś wyekstrahowanie termobituminów spadek zawartości części lotnych w pozostałości. W obu przypadkach stwierdza się obniżenie zawartości wodoru.

##### Własności koksownicze.

Ekstrakty z witrytów ogrzanych charakteryzują się wysoką spiekalnością, przy czym najwyższą posiadał ekstrakt z witrytu ogrzanego Czyżowice /próba I/. Koksik z ekstraktu witrytu ogrzanego Czyżowice /próba I/ wypełniał całą objętość tygielka i składał się z dużych, bardzo błyszczących blaszek, zaś koksiki z dwóch pozostałych ekstraktów były niewydęte i zbudowane z bardziej matowych łusek.

Pozostałości po wyekstrahowaniu termobituminów nie wykazują spiekalności, własności plastycznych i dylatacji.

Wyekstrahowanie bituminów powoduje obniżenie spiekalności, plastyczności i własności dylatometrycznych. Na krzywej plastyczności pozostałości po ekstrakcji wityrytu nieogrzanego przed maksimum głównym pojawiają się dodatkowe maksima - u pozostałości wityrytu z kopalni 1 Maja w temp. 435 i 451°C. Pozostałości po wyekstrahowaniu bituminów z kopalni Czyżowice w zakresie 430°C ma punkt przegięcia, a w temperaturze 453°C dodatkowe maksimum.

#### 4.2.4. Badania rentgenograficzne składników grupowych węgla koksujących.

Krzywe fotometryczne rentgenogramów wityrytów, wityrytów ogrzanych i składników grupowych wydzielonych z wityrytów węgla ortokoksowego przedstawione są na rys. 84, 85 i 86, a obliczone na podstawie tych krzywych parametry strukturalne zestawione są w tabelicy 21.

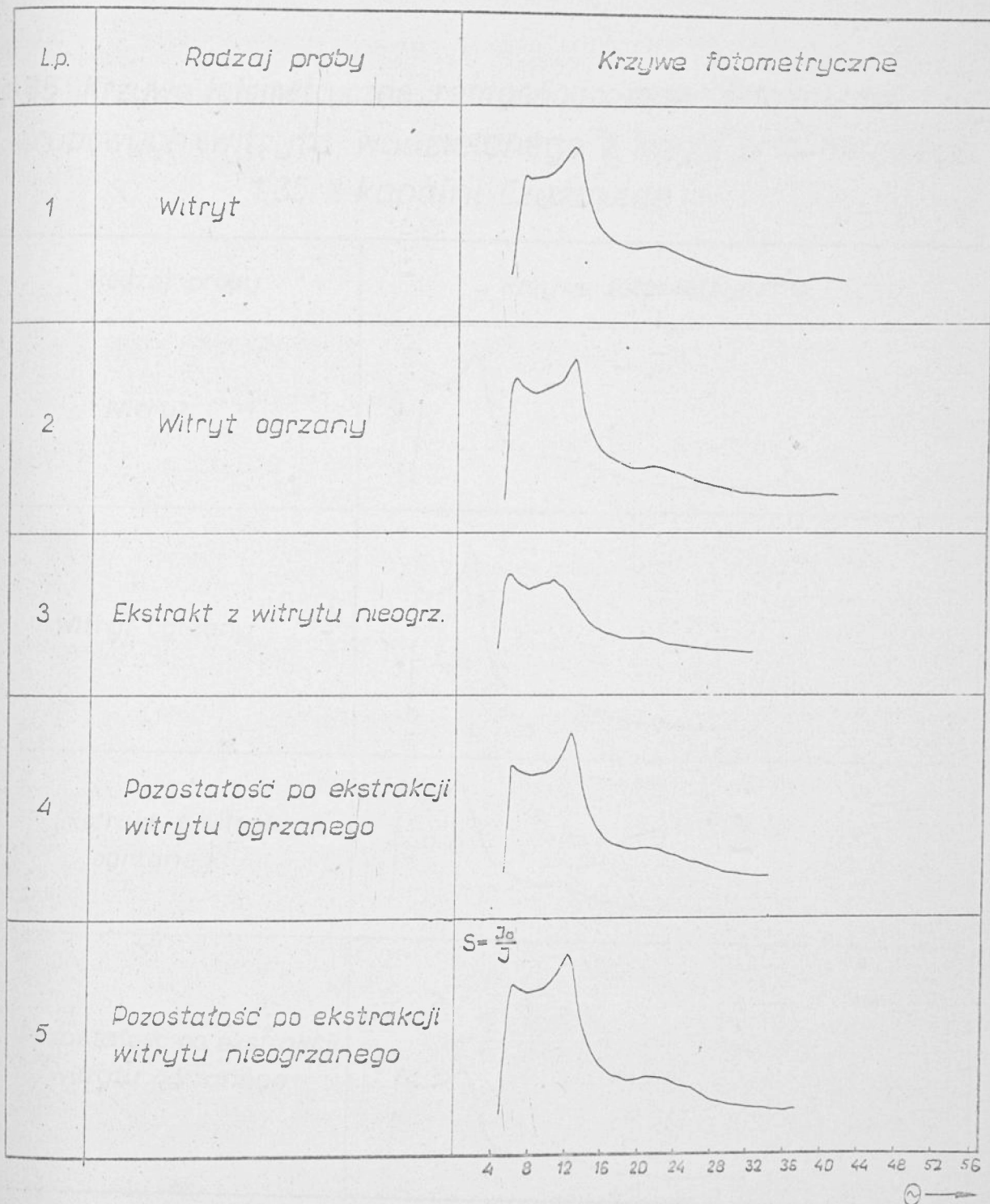
Krzywe fotometryczne rentgenogramów ekstraktów wykazują nieco odmienny kształt od rentgenogramów wityrytów, wityrytów ogrzanych i pozostałości. Pasma I /002/ jest u ekstraktów znacznie poszerzone, a ponadto stwierdza się występowanie na tym paśmie /u ekstraktów z wityrytu nieogrzanego/ wyraźnych prążków, którym odpowiada  $d_{002} \sim 4,25 \text{ \AA}$ . U ekstraktów występuje tylko zarys pasma 100.

Wyekstrahowanie bituminów powoduje nieznaczny wzrost odległości płaszczyzn / $d_{002}$ /, a wyekstrahowanie termobituminów praktycznie nie wpływa na zmianę tej odległości.

Najniższe wysokości kryształitów posiada ekstrakt z wityrytu nieogrzanego, a nieco wyższe /podobne jak pozostałość po ekstrakcji wityrytu ogrzanego/ ekstrakt z wityrytu ogrzanego.

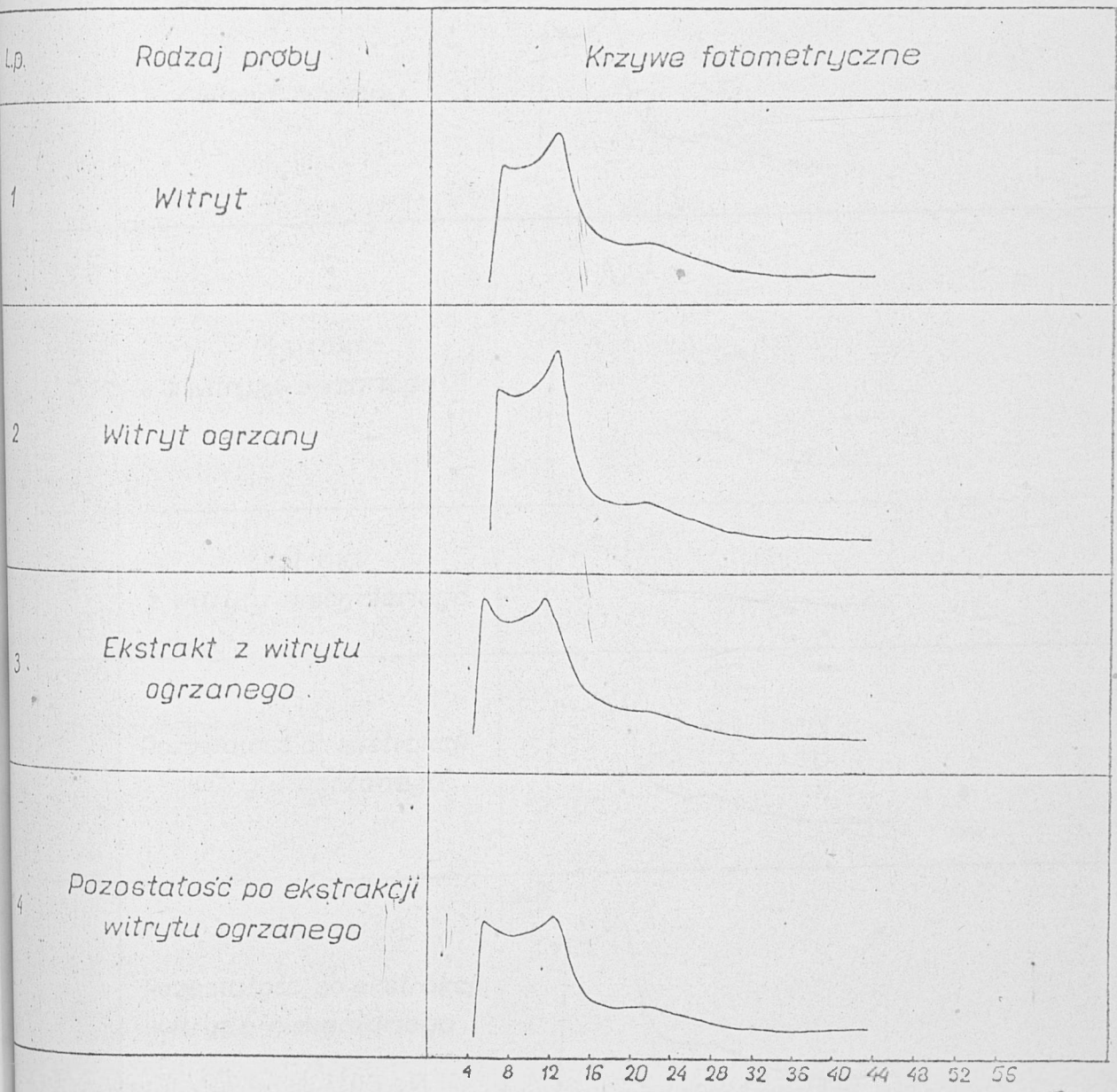
Rys 84

Krzywe fotometryczne rentgenogramów składników grupowych wityrytu wydzielonego z węgla ortokoksowego t.35 z kop. Czyżowice

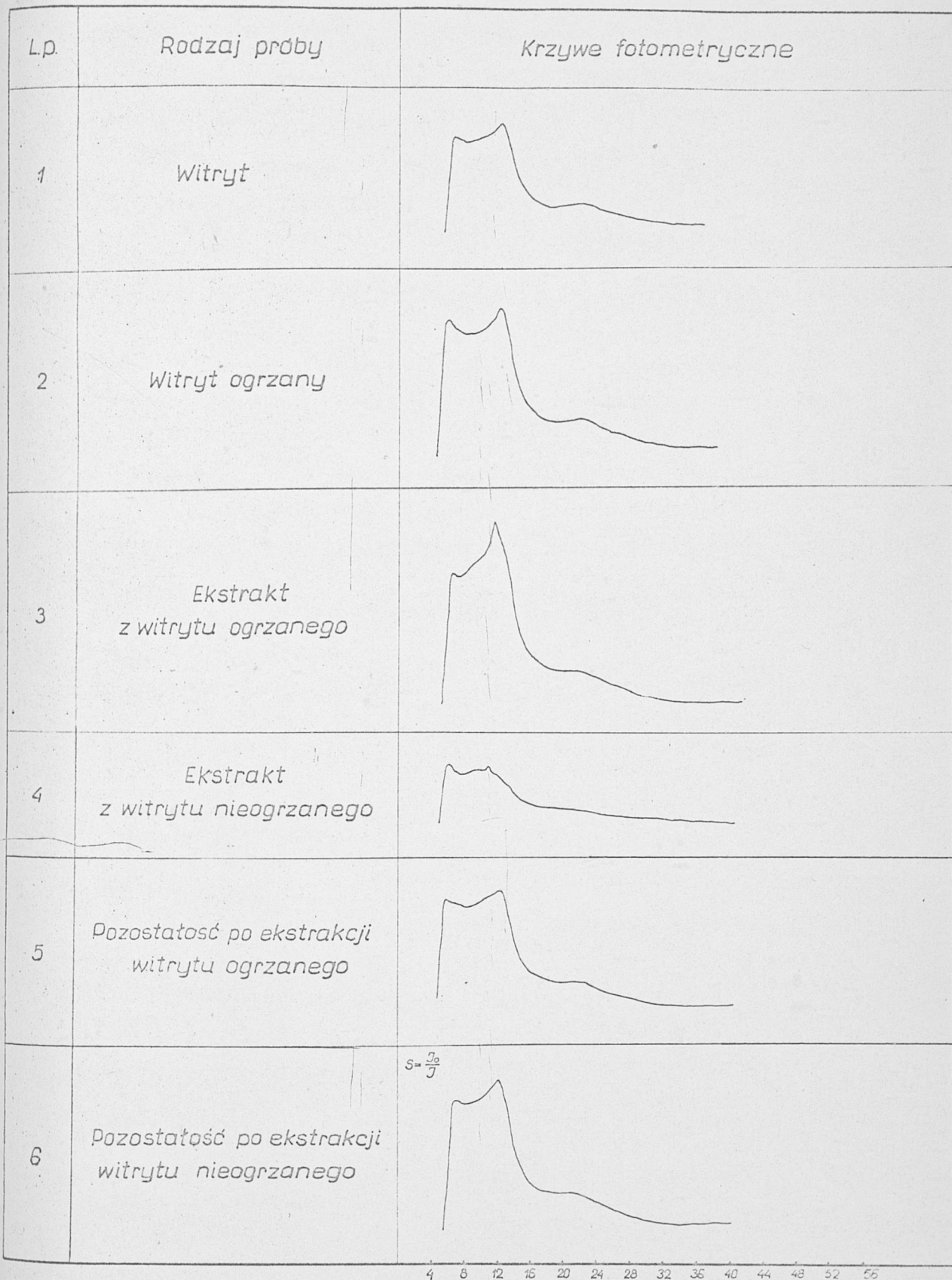




Rys 85 Krzywe fotometryczne rentgenogramów składników grupowych wityrytu wydzielonego z węgla ortokoksowego t.35 z kopalni Czyżowice



Rys 65 Krzywe fotometryczne rentgenogramów składników grupowych wityrytu wydzielonego z węgla ortokoksowego t. 35 z kop. 1 Maja



4 8 12 16 20 24 28 32 36 40 44 48 52 56

Tablica 21

## Strukturalne badania rentgenograficzne składników grupowych węgla ortokoksowych

Rodzaj próby Nazwa oznaczenia		Witryt I z węgla ortokoksowego z kopalni Czyżowice						Witryt II z węgla ortokoksowego z kopalni Czyżowice				Witryt z węgla ortokoksowego z kopalni 1 Maja					
		Witryt	Witryt ogrza- ny	Ekstrakt z wity- tu ogrza- nego	Pozostałość po ekstrak- cji witytu ogrzanego	Ekstrakt z wity- tu nieog- rzanego	Pozostałość po ekstrak- cji witytu nieogrzanego	Witryt	Witryt ogrza- ny	Ekstrakt z wity- tu ogrza- nego	Pozostałość po ekstrak- cji witytu ogrzanego	Witryt	Witryt ogrza- ny	Ekstrakt z wity- tu ogrza- nego	Pozostałość po ekstrak- cji witytu ogrzanego	Ekstrakt z wity- tu nieog- rzanego	Pozostałość po ekstrakcji witytu nie- ogrzanego
Pasma 002	Kąt odbicia $\theta_{002}$ w °	12°23'	12°34'	-	12°34'	10°30' 11°05'	12°14'	12°23'	12°26'	11°28'	12°28'	12°17'	12°24'	11°25'	12°26'	10°26' 11°00'	12°14'
	Odległość między warstwicami $d_{002}$ w Å	3,60	3,54	-	3,54	4,23 4,02	3,64	3,60	3,58	3,88	3,57	3,63	3,59	3,90	3,58	4,26 4,04	3,64
	Półkowa szerokość pasma $\theta_{002}$ w mm	4,08	3,91	-	4,28	5,71	4,29	4,07	4,00	4,84	4,89	4,51	4,21	4,83	5,36	6,70	4,65
	Wysokość krystalitów $L_c$ w Å	16,67	17,40	-	15,90	11,86	15,87	16,63	17,00	14,02	13,95	15,10	16,16	13,98	13,05	10,11	14,64
Pasma 100	Kąt odbicia $\theta_{100}$ w °	22°14'	22°13'	-	22°13'	-	21°57'	22°07'	21°43'	-	22°21'	21°47'	22°11'	-	22°17'	-	21°31'
	Odległość między warstwicami $d_{100}$ w Å	2,03	2,04	-	2,04	-	2,06	2,05	2,08	-	2,03	2,08	2,05	-	2,03	-	2,12
	Półkowa szerokość pasma $\theta_{100}$ w mm	6,37	7,28	-	7,48	-	5,74	6,28	6,60	-	7,16	5,95	6,69	-	7,28	-	5,17
	Średnica krystalitów $L_a$ w Å	20,73	18,14	-	17,65	-	23,06	19,50	20,00	-	18,47	22,37	19,25	-	18,14	-	25,38

Zakres widma $\text{cm}^{-1}$	Rodzaj próby	Witryt	Witryt ogrzany	Ekstrakt z witrytu ogrzanego	Pozostałość po ekstrakcji witrytu ogrzanego	Ekstrakt z witrytu nieogrzanego	Pozostałość po ekstrakcji witrytu nieogrzanego
	Grupa funkcyjna	Intensywność absorpcji					
700	C-H drgania zginające aromatów o pięciu sąsiadujących atomach wodoru	b.słaba	b.słaba	słaba	brak	słaba	brak
750	C-H drgania zginające aromatów o czterech i trzech sąsiadujących atomach wodoru	średnia	średnia	silna	średnia	silna	średnia
820	C-H drgania zginające o dwóch sąsiadujących atomach wodoru	średnia	średnia	średnia	słaba	b.silna	średnia
879	C-H drgania zginające o jednym atomie wodoru	średnia	średnia	średnia	słaba	średnia	średnia
1030	C=O /albo C-O-C/ drgania rozciągające	średnia	średnia	silna	słaba	b.silna	średnia
1100	O-H drgania zginające II rzędowych alkoholi	brak	brak	b.słaba	brak	silna	brak
1260-1350	O-H drgania zginające alkoholi I rzędowych	poszerzone pasmo absorpcji bez wyraźnego maksimum				1180 $\text{cm}^{-1}$ absorpcja	poszerzone pasmo absorpcji
1270	C-O drgania zginające alkoholi I rzędowych O-H drgania zginające II rzędowych alkoholi					b.słaba	
1380	C-H drgania zginające w grupie $\text{CH}_3$	słaba	b.słaba	średnia	b.słaba	średnia	b.słaba
1430-1470	1. C-H drgania zginające w grupie $\text{CH}_3$ w alkanach	średnia	średnia	silna	średnia	silna	średnia
1450	2. C=C drgania szkieletowe struktur aromatycznych						
1600	1. szkieletowe drgania w płaszczyźnie C=C aromatów 2. drgania pochodzące od struktur hydroksychinoidowych połączonych silnymi wiązaniami helatacyjnymi	silna	silna	b.silna	silna	silna	silna
1660-1680	1. drgania rozciągające grupy C=O alifatycznych aldehydów nienasyconych 2. C=O w ketonach nienasyconych 3. drgania rozciągające grupy C=O alifatycznych ketonów nienasyconych 4. drgania rozciągające grupy C=O 1,4 chinonów	poszerzone pasmo absorpcji z maksimum przy 1600 $\text{cm}^{-1}$					
1700	1. drgania rozciągające karbonylu laktanów cyklicznych, występujących w dużym rozcieńczeniu 2. drgania rozciągające karbonylu imidów cyklicznych w pierścieniu pięcioczłonowym	brak	brak	słaba	brak	słaba	brak
2820-2880	C-H drgania zginające aldehydów	słaba	b.słaba	średnia	b.słaba	średnia	b.słaba
2865	C-H drgania rozciągające alifatów						
2925	C-H drgania rozciągające alifatów	średnia	średnia	silna	c.słaba	silna	średnia
3200-3650	O-H drgania rozciągające	b.słaba	b.słaba	średnia	b.słaba	średnia	b.słaba

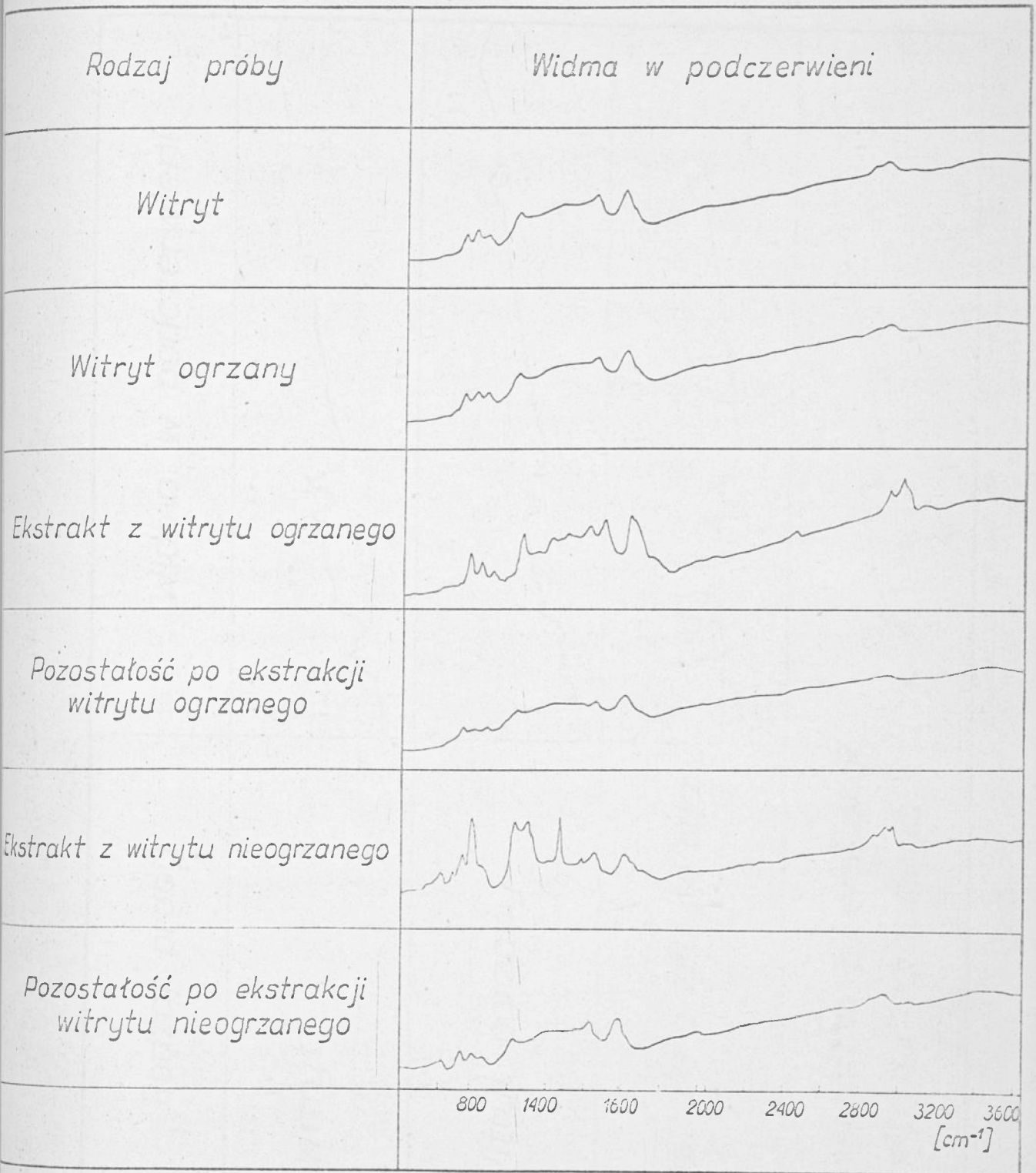
Tablica 23

Analiza spektralna w podczerwieni produktów ekstrakcji witrytu z kop.  
Czyżowice /próba II/

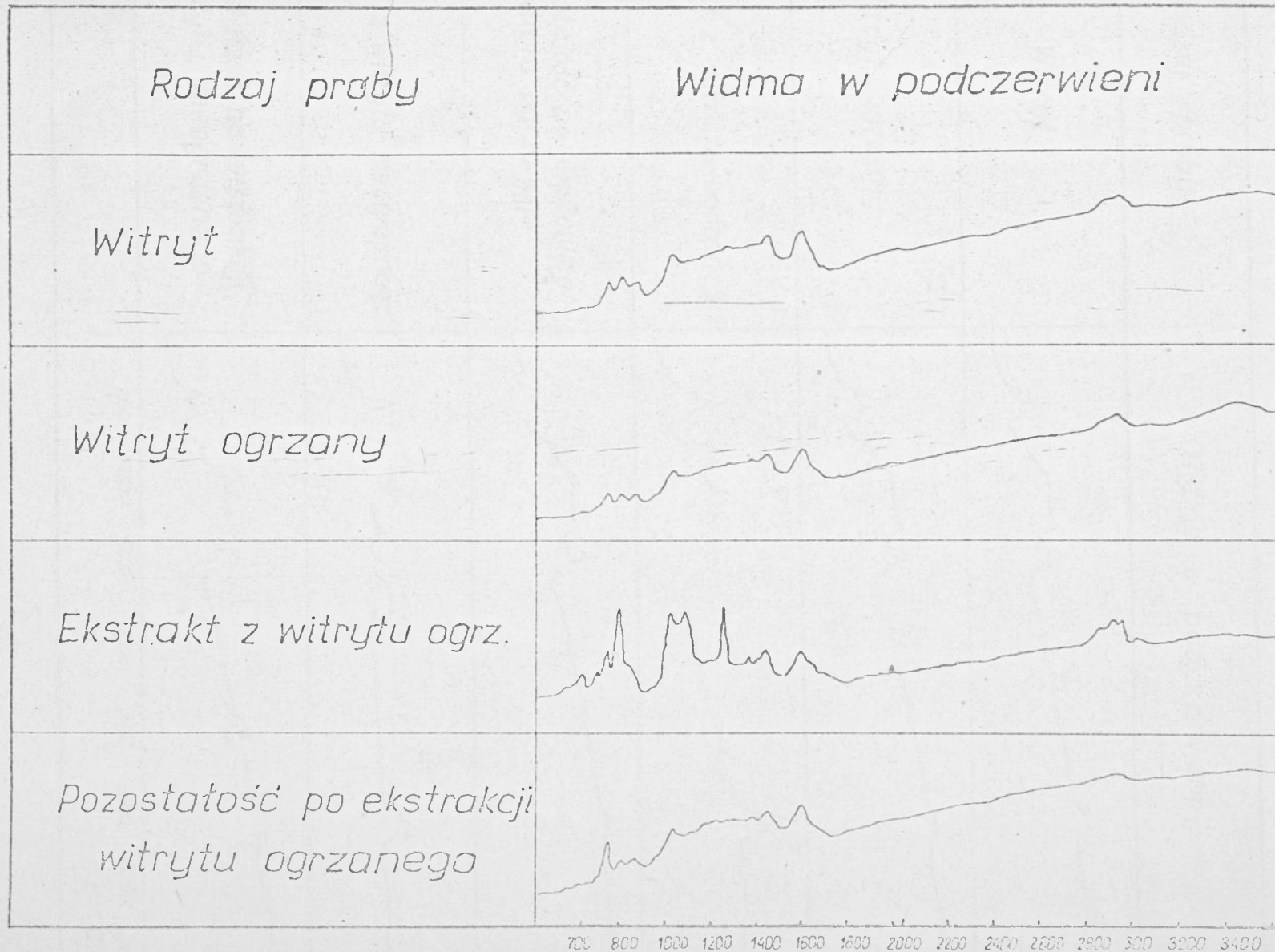
Zakres widma $\text{cm}^{-1}$	Rodzaj próby	Witryt	Witryt ogrzany	Ekstrakt z witrytu ogrzanego	Pozostałość po ekstrakcji witrytu ogrzanego
	Grupy funkcyjna	Intensywność absorpcji			
700	C-H drgania zginające aromatów o pięciu sąsiadujących atomach wodoru	b.słaba	b.słaba	średnia	b.słaba
750	C-H drgania zginające aromatów o czterech i trzech sąsiadujących atomach wodoru	średnia	średnia	średnia	silna
820	C-H drgania zginające o dwóch sąsiadujących atomach wodoru	średnia	średnia	b.silna	średnia
870	C-H drgania zginające aromatów o jednym atomie wodoru	średnia	średnia	słaba	średnia
1030	C=O /albo C-O-C/ drgania rozciągające	średnia	średnia	b.silna	średnia
1100	O-H drgania zginające II rzędowych alkoholi	brak	brak	b.silna	brak
1260-1350 1270	O-H drgania zginające alkoholi I rzędowych C-O alkoholi pierszorzędowych O-H drgania zginające II rzędowych alkoholi	poszerzone pasmo absorpcji	poszerzone pasmo absorpcji	1265 $\text{cm}^{-1}$ maksimum o b.silnym natężeniu	poszerzone pasmo absorpcji
1380	C-H drgania zginające w grupie $\text{CH}_3$	b.słaba	b.słaba	średnia	słaba
1430-1470	1. C-H drgania zginające w grupie $\text{CH}_2$ w alkanach 2. C=C drgania szkieletowe struktur aromatycznych	średnia	średnia	średnia	średnia
1600	1. szkieletowe drgania w płaszczyźnie wiązań C=C aromatów 2. drgania pochodzące od struktur hydroksychynoidowych połączonych silnymi wiązaniami helatacyjnymi	silna	silna	silna	silna
1660-1680	1. drgania rozciągające grupy C=C alifatycznych aldehydów nienasyconych 2. drgania rozciągające grupy C=C w ketonach nienasyconych 3. drgania rozciągające grupy C=C alifatycznych ketonów nienasyconych 4. drgania rozciągające grupy C=C 1,4 chinonów	poszerzone pasmo absorpcji z maksimum przy 1600 $\text{cm}^{-1}$		słaba	poszerzone pasmo absorpcji
1700	1. drgania rozciągające karbonylu laktanów cyklicznych występujących w dużym rozcieńczeniu 2. drgania rozciągające karbonylu imidów cyklicznych w pierścieniu pięcioczłonowym	słaba	słaba	średnia	słaba
2820-2880 2865	C-H drgania zginające aldehydów C-H drgania rozciągające alifatów	słaba	słaba	średnia	b.słaba
2925 2955	C-H drgania rozciągające alifatów	średnia	średnia	średnia	b.słaba
3200-3650	O-H drgania rozciągające	słaba	średnia	b.słaba	brak

Zakres widma w $\text{cm}^{-1}$	Rodzaj próby	Witryt	Witryt ogrzany	Ekstrakt z witrytu ogrzanego	Pozostałość po ekstrakcji witrytu ogrzanego	Ekstrakt z witrytu nieogrzanego	Pozostałość po ekstrakcji witrytu nieogrzanego
		Intensywność absorpcji					
700	C-H drgania zginające aromatów o pięciu sąsiadujących atomach wodoru	brak	brak	słaba	brak	b.słaba	brak
750	C-H drgania zginające aromatów o czterech i trzech sąsiadujących atomach wodoru	średnia	średnia	silna	silna	średnia	silna
820	C-H drgania zginające aromatów o dwóch sąsiadujących atomach wodoru	średnia	średnia	b.silna	średnia	b.silna	średnia
870	C-H drgania zginające aromatów o jednym atomie wodoru	średnia	średnia	średnia	średnia	średnia	średnia
1030	C=O /albo C-O-C/ drgania rozciągające	słaba	słaba	silna	słaba	silna	średnia
1100	O-H drgania zginające II rzędowych alkoholi	brak	brak	średnia	brak	silna	brak
1260-1350	O-H drgania zginające alkoholi I rzędowych	poszerzone pasmo absorpcji bez wyraźnego maksimum		silna	poszerzone pasmo absorpcji	1170 $\text{cm}^{-1}$	poszerzone pasmo absorpcji
1270	C-O drgania zginające alkoholi I rzędowych					średnia absorpcja	
1270	O-H drgania zginające II rzędowych alkoholi					1270 $\text{cm}^{-1}$	
1380	C-H drgania zginające w grupie $\text{CH}_3$	słaba	słaba	średnia	słaba	średnia	b.słaba
1430-1470	1. C-H drgania zginające w grupie $\text{CH}_3$ w alkanach	średnia	średnia	silna	średnia	silna	średnia
1450	2. C=C drgania szkieletowe struktur aromatycznych						
1600	1. szkieletowe drgania w płaszczyźnie wiązań C=C aromatów 2. drgania pochodzące od struktur hydroksychinoidowych połączonych silnymi wiązaniami helatacyjnymi	silna	silna	silna	silna	średnia	silna
1600-1680	1. drgania rozciągające grupy C=O alifatycznych aldehydów nienasyconych 2. drgania rozciągające grupy C=O w ketonach nienasyconych 3. drgania rozciągające grupy C=O w ketonach nienasyconych /alifatycznych/ 4. drgania rozciągające grupy C=O 1,4 chinonów	poszerzone pasmo absorpcji z maksimum przy 1600 $\text{cm}^{-1}$				brak	poszerzone pasmo absorpcji z maksimum przy 1600 $\text{cm}^{-1}$
1700	1. drgania rozciągające karbonylu laktanów cyklicznych występujących w dużym rozcieńczeniu 2. drgania rozciągające karbonylu imidów cyklicznych w pierścieniu pięciocząłowym	brak	brak	słaba	brak	brak	brak
2820-2880	C-H drgania zginające aldehydów	słaba	słaba	średnia	słaba	średnia	b.słaba
2865	C-H drgania rozciągające alifatów						
2925 2955	C-H drgania rozciągające alifatów	średnia	średnia	silna	średnia	silna	słaba
3200-3650	O-H drgania rozciągające	słaba	b.słaba	b.słaba	b.słaba	b.słaba	b.słaba

Rys 87 Widma w podczerwieni składników grupowych wityrytu wydzielonego z węgla ortokoksowego z kop. Czyżowice

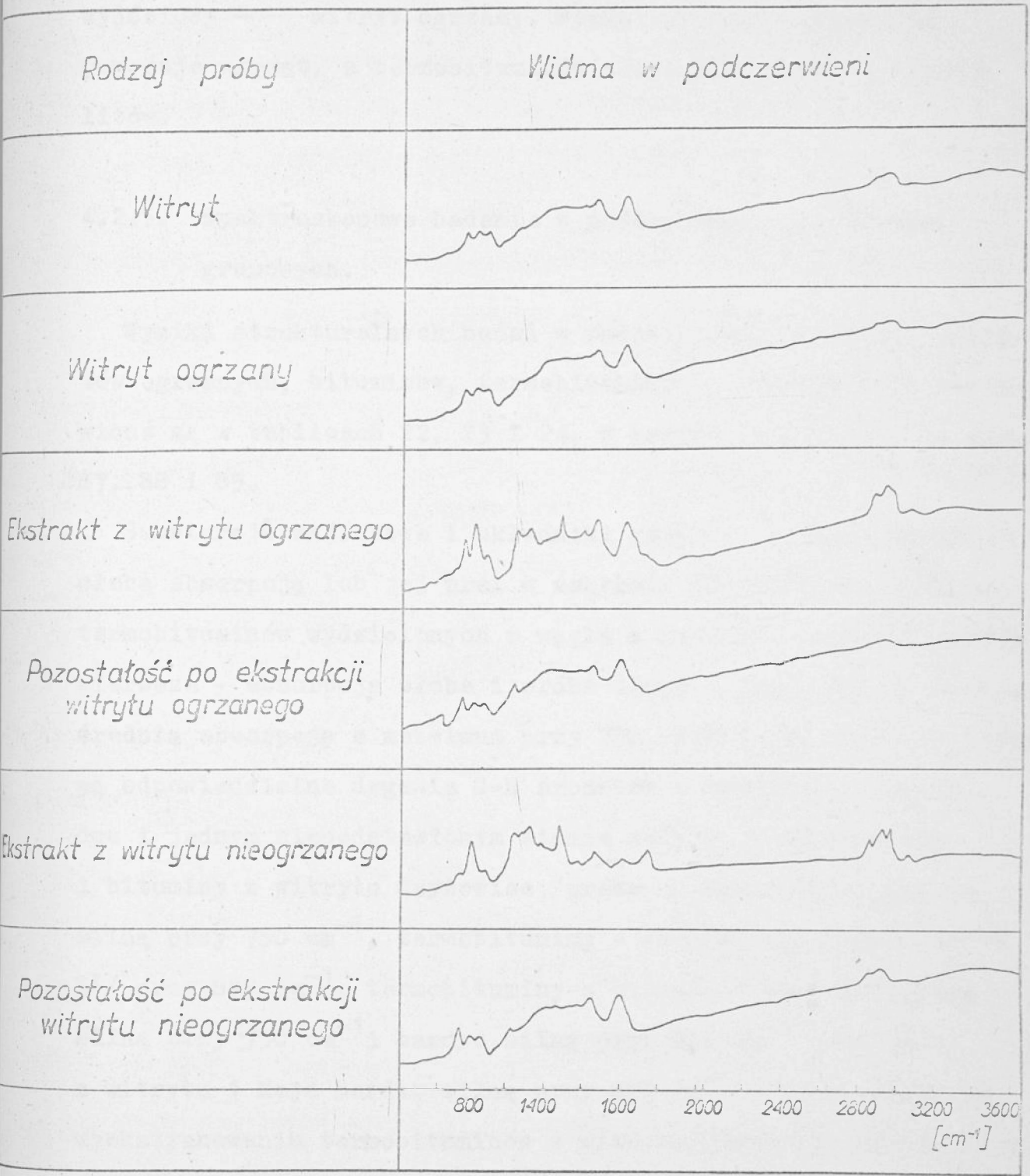


Rys 88 Widma w podczerwieni składników grupowych  
witrytu wydzielonego z węgla ortoksoowego z kop. Czyżowice





Rys 89 Widma w podczerwieni składników grupowych wityrytu wydzielonego z węgla ortokoksowego z kop. 1 Maja



Dla pozostałych prób wysokości krystalitów rosną w kierunku: pozostałość po ekstrakcji witrytu nieogrzanego — witryt wyjściowy — witryt ogrzany. Wyekstrahowanie bituminów powoduje wzrost, a termobituminów obniżanie średnicy krystalitów.

#### 4.2.5. Spektroskopowe badania w podczerwieni składników grupowych.

Wyniki strukturalnych badań w podczerwieni witrytów, witrytów ogrzanych, bituminów, termobituminów i pozostałości zestawione są w tablicach 22, 23 i 24, a krzywe absorpcyjne na rys. 87, 88 i 89.

Substancje wyjściowe i składniki grupowe wykazują bardzo słabą absorpcję lub jej brak w zakresie  $700\text{ cm}^{-1}$  z wyjątkiem termobituminów wydzielonych z węgla z kopalni Czyżowice /próba pierwsza - absorpcja słaba i próba druga - absorpcja średnia/, średnią absorpcję z maksimum przy  $750, 820$  i  $870\text{ cm}^{-1}$ , za którą są odpowiedzialne drgania C-H aromatów o czterech i trzech, dwu i jednym niepodstawionym atomie wodoru. Termobituminy i bituminy z witrytu Czyżowice /próba I/ wykazują absorpcję silną przy  $750\text{ cm}^{-1}$ , termobituminy z witrytu Czyżowice /próba II/ przy  $820\text{ cm}^{-1}$ , termobituminy z witrytu 1 Maja absorpcję silną przy  $750\text{ cm}^{-1}$  i bardzo silną przy  $820\text{ cm}^{-1}$  i bituminy z witrytu 1 Maja bardzo silną przy  $820\text{ cm}^{-1}$ . Pozostałości po wyekstrahowaniu termobituminów z witrytu Czyżowice /próba I/ i 1 Maja wykazują silną absorpcję przy  $750\text{ cm}^{-1}$ .

Na krzywych absorpcji w podczerwieni wszystkich badanych prób obserwuje się występowanie pasma z maksimum przy  $1030\text{ cm}^{-1}$

odpowiadającego drganiom C=O lub C-O-C /w przypadku prób z witrytu z kopalni Czyżowice - próba I i II, przeważnie o średnim natężeniu, a w przypadku prób z witrytu 1 Maja o słabym natężeniu/. Termobituminy i bituminy wyodrębnione ze wszystkich trzech witrytów wykazują w tym zakresie silną lub bardzo silną absorpcję.

W zakresie od 1050 do 1350  $\text{cm}^{-1}$  u większości badanych prób występuje poszerzone pasmo. W próbach termobituminów obserwuje się występowanie dwóch pasm absorpcji z maksimum przy 1100 i 1265  $\text{cm}^{-1}$  /w zakresie tym absorbują drgania OH alkoholi II-rzędowych i I-rzędowych/. Na krzywych absorpcyjnych bituminów oprócz tych dwóch pasm występuje jeszcze dodatkowe pasmo z maksimum przy 1170 - 1180  $\text{cm}^{-1}$ .

Wszystkie badane próby wykazują słabą lub bardzo słabą absorpcję przy 1380  $\text{cm}^{-1}$  z wyjątkiem ekstraktów, które w tym zakresie wykazują średnią absorpcję.

W przypadku widm spektrofotometrycznych badanych prób obserwuje się występowanie dwóch pasm absorpcji o silnym natężeniu w zakresie 1390-1530  $\text{cm}^{-1}$  z maksimum przy 1450  $\text{cm}^{-1}$  w zakresie 1500-1680 z maksimum przy 1600  $\text{cm}^{-1}$ . U ekstraktu z witrytu nieogrzanego z kopalni Czyżowice w zakresie 1530 - 1680  $\text{cm}^{-1}$  występuje poszerzone pasmo absorpcji z wyraźnie zaznaczonymi maksimumami przy 1590 i 1615  $\text{cm}^{-1}$ .

Wszystkie badane próby wykazują brak lub słabą absorpcję w zakresie odpowiadającym drganiom grupy karboksylowej /1700  $\text{cm}^{-1}$ /. Najsilniej absorbują w tym zakresie ekstrakty.

Bituminy z witrytu z kopalni 1 Maja wykazują silną absorpcję z maksimum przy 1730 - 1740  $\text{cm}^{-1}$  /za absorpcję w tym zakresie odpowiedzialne są drgania rozciągające karbonylu imidów cyklicznych nienasyconych o pierścieniu sześcioczkłomowym.

W zakresie 2800-3000  $\text{cm}^{-1}$  występuje szerokie pasmo absorpcji z dwoma maksimami /przy 2860 i 2940  $\text{cm}^{-1}$ /, za które odpowiedzialne są drgania C-H różnych ugrupowań węglowodorowych.

Większość prób wykazuje słabą absorpcję w zakresie 2860-2880  $\text{cm}^{-1}$  /ekstrakty wykazują absorpcję średnią/ i średnią absorpcję w zakresie 2925-2955  $\text{cm}^{-1}$  /ekstrakty wykazują absorpcję silną, a pozostałości po wyekstrahowaniu bituminów słabą/.

W zakresie 3200-3650  $\text{cm}^{-1}$  absorbują grupy OH. Wszystkie próby wykazują w tym zakresie słabą lub bardzo słabą absorpcję z wyjątkiem ekstraktów /absorpcja silna/.

#### 4.2.6. Proces koksowania składników grupowych w aparacie Gray-Kinga.

Do koksowania stosowano naważki 10 g /w przypadku ekstraktów 5 g, ze względu na małą ilość otrzymanego ekstraktu/. Koksowanie ekstraktu z witrytu nieogrzanego przeprowadzano w małej kwarcowej łódeczce. W końcowej części retorty kwarcowej umieszczano 5 g pozostałości po ekstrakcji witrytu ogrzanego, by koksowanie ekstraktu przebiegało w takiej samej atmosferze jak pozostałych składników. Ilości produktów koksowania bituminów nie oznaczono. Zbadano tylko strukturę koksu.

W tablicy 25 podane są wydajności produktów koksowania witrytów, witrytów ogrzanych i ich składników grupowych.

Witryty ogrzane dają więcej koksu i gazu, a mniej smoły i wody rozkładowej niż witryty wyjściowe.

Z obu pozostałości /po ekstrakcji witrytu nieogrzanego i ogrzanego /otrzymano niższą wydajność koksu i smoły niż z substancji wyjściowych /witrytu i witrytu ogrzanego/.

Tablica 25

Wydajności procesu koksowania wityrów i składników grupowych w aparacie Gray-Kinga

Rodzaj próby	Wityr z węgla ortokoksowego z kop. Czyżowice /próba I/					Wityr z węgla ortokoksowego z kop. Czyżowice /próba II/				Wityr z węgla ortokoksowego z kop. 1 Maja				
	Wityr	Wityr ogrzany	Ekstrakt z wityrytu ogrzane-go	Pozosta-łość po ekstrakcji wityrytu ogrzane-go	Pozosta-łość po ekstrakcji wityrytu nieogrza-nego	Wityr	Wityr ogrzany	Ekstrakt z wityrytu ogrzane-go	Pozosta-łość po ekstrakcji wityrytu ogrzane-go	Wityr	Wityr ogrzany	Ekstrakt z wityrytu ogrzane-go	Pozosta-łość po ekstrakcji wityrytu ogrzane-go	Pozosta-łość po ekstrakcji wityrytu nieogrza-go
Nazwa oznaczenia														
Koks K <sup>o</sup> - %	78,00	80,20	67,60	76,90	77,00	78,40	80,02	62,00	77,60	75,10	77,40	41,67	74,60	73,70
Smoka T <sup>a</sup> - %	8,40	4,10	15,60	3,60	7,30	4,20	3,91	30,50	2,20	10,70	7,50	41,67	4,00	12,50
Woda rozkładowa W <sub>rk</sub> - %	2,27	1,63	2,94	3,23	0,44	3,97	2,23	0,37	3,45	1,50	1,90	0,67	2,73	0,30
Gaz + straty G <sup>a</sup> - %	10,40	13,20	11,80	11,60	12,90	12,20	12,84	5,01	14,70	11,70	12,60	14,99	16,90	12,30

Z ekstraktu witrytu ogrzanego uzyskano najmniejszą wydajność koksu /rośnie ona w następującym kierunku: ekstrakt z witrytu ogrzanego 1 Maja → ekstrakt z witrytu ogrzanego Czyżowice /próba I/ → ekstrakt z witrytu ogrzanego Czyżowice /próba II/, największą wydajność smoły ze wszystkich składników /rośnie w kierunku: ekstrakt Czyżowice /próba I/ → ekstrakt Czyżowice /próba II/ ↔ ekstrakt 1 Maja/ oraz małą wydajność wody rozkładowej /wyjątek ekstrakt Czyżowice - próba I/.

#### 4.2.7. Badanie własności i struktury koksów otrzymanych ze składników grupowych.

##### Własności chemiczne.

Wyniki oznaczeń własności chemicznych koksów podane są w tablicy 26.

Wilgoć w kokсах zmienia się w granicach od 0,38% dla koksu z pozostałości po ekstrakcji witrytu ogrzanego 1 Maja. Koksy z pozostałości po wyekstrahowaniu termobituminów z witrytu Czyżowice - próba II/i 1 Maja mają znacznie wyższą zawartość wilgoci - 5,33 i 5,70% w porównaniu z koksem z pozostałości po ekstrakcji witrytu ogrzanego Czyżowice /próba I/ - 0,90%.

Zawartość popiołu w kokсах jest różna i zależy od zawartości popiołu w próbce wyjściowej. Części lotne w kokсах zmieniają się od 0,98% /koks z witrytu ogrzanego Czyżowice - próba I/ do 2,64% /koks z ekstraktu witrytu ogrzanego Czyżowice - próba I/, zawartość pierwiastka C<sup>b</sup> od 95,07 do 97,97%, a wodoru od 0,67 do 1,15%.


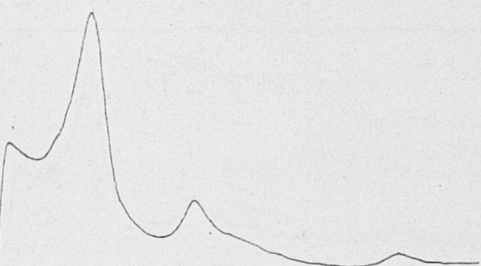



Koksy z witrytów ogrzanych wykazują najmniejszą zawartość wilgoci i wodoru oraz najwyższą zawartość pierwiastka C<sup>b</sup>.

Tablica 26

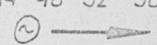
Własności chemiczne koksów otrzymanych ze składników grupowych węgla ortokoksowych

Rodzaj próby Nazwa oznaczenia	Witryt z węgla ortokoksowego z kop. Czyżowice /próba I/				Witryt z węgla ortokoksowego z kop. Czyżowice /próba II/			Witryt z węgla ortokoksowego z kop. 1 Maja			
	Witryt ogrzany	Ekstrakt z witrytu ogrzanego	Pozostałość po ekstrakcji witrytu	Pozostałość po ekstrakcji witrytu nieogrzanego	Witryt ogrzany	Ekstrakt z witrytu ogrzanego	Pozostałość po ekstrakcji witrytu	Witryt ogrzany	Ekstrakt z witrytu ogrzanego	Pozostałość po ekstrakcji witrytu	Pozostałość po ekstrakcji witrytu nieogrzanego
W <sup>a</sup> %	0,44	0,89	0,90	0,90	0,38	1,95	5,33	0,69	1,16	5,70	0,58
A <sup>a</sup> %	5,98	3,50	6,14	3,08	5,96	3,75	5,44	1,27	1,37	1,27	1,12
V <sup>b</sup> %	0,98	2,64	1,56	2,03	1,53	2,58	1,41	1,00	2,37	2,14	0,99
C <sup>b</sup> %	97,97	95,43	96,19	96,41	97,58	95,00	94,22	96,85	95,62	95,07	96,43
H <sup>b</sup> %	0,67	0,97	1,05	0,70	0,69	1,15	0,98	0,64	0,96	0,68	0,88

Krzywe fotometryczne rentgenogramów kokсів ze składników grupowych wityrytu wydzielonego z węgla orłokoks. t.35 z kop. Czyżowice


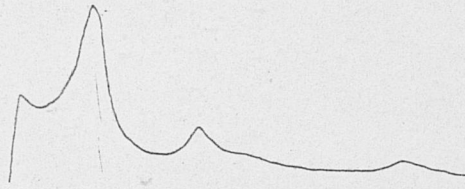


Lp.	Rodzaj próby	Krzywe fotometryczne
1	Koks z wityrytu	
2	Koks z wityrytu ogrzanego	
3	Koks z ekstraktu wityrytu ogrzanego	
4	Koks z pozostałości po ekstrakcji wityrytu ogrz.	
5	Koks z pozostałości po ekstrakcji wityrytu nieogr.	

4 8 12 16 20 24 28 32 36 40 44 48 52 56





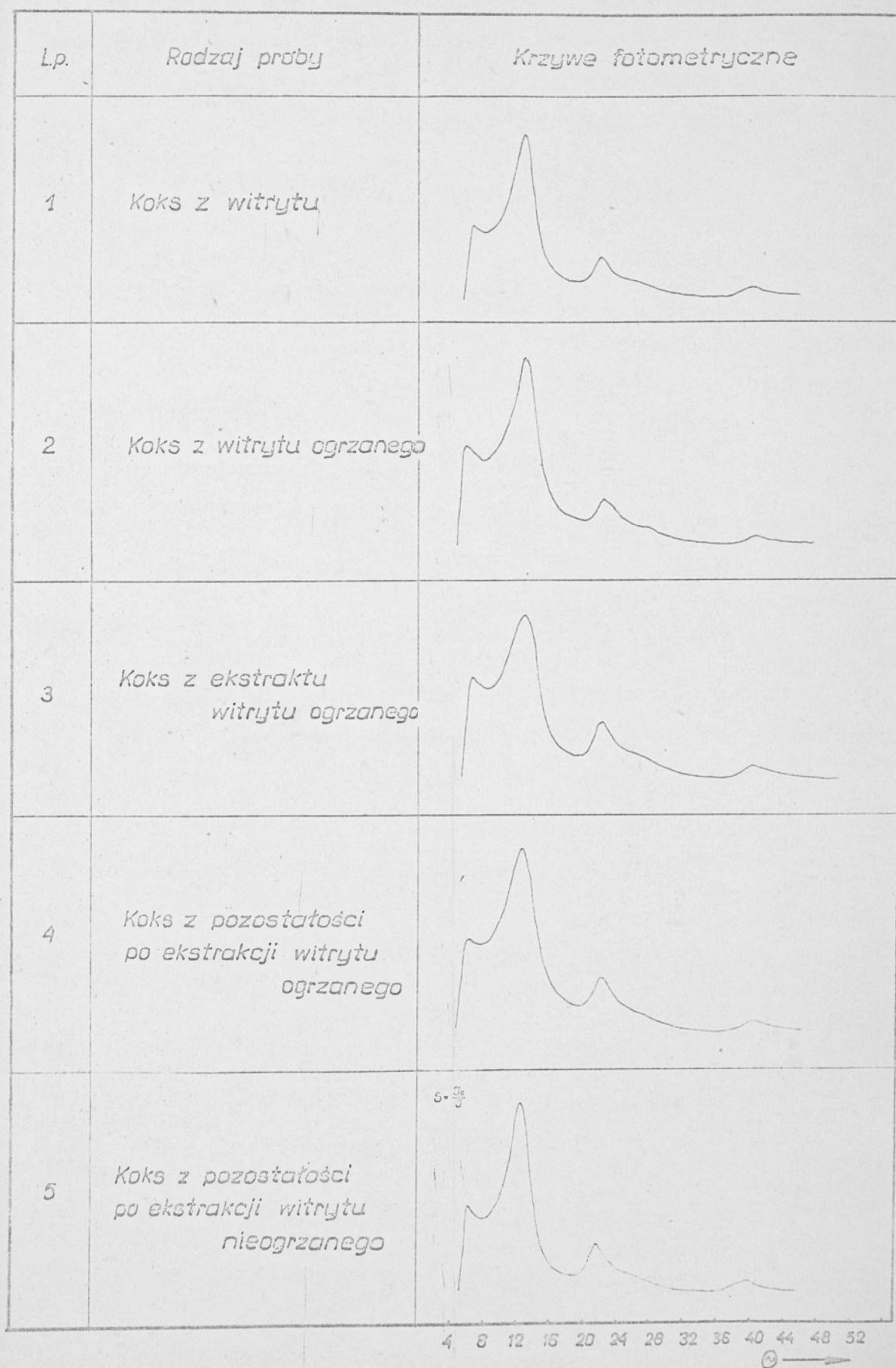
Rys 91  
Krzywe fotometryczne rentgenogramów koksu ze składników grupowych wityrytu wydzielonego z węgla ortokoks. t 35 z kop. Czyżowice

Lp.	Rodzaj próby	Krzywe fotometryczne
1	Koks z wityrytu	
2	Koks z wityrytu ogrzanego	
3	Koks z ekstraktu wityrytu ogrzanego	
4	Koks z pozostałości po ekstrakcji wityrytu ogrzanego	

4 8 12 16 20 24 28 32 36 40 44 48 52 56

⊙ →

Krzywe fotometryczne rentgenogramów koksov ze składników grupowych wityrytu wydzielonego z węgla ortokoks. t.35 z kop. 1 Maja



Tablica 27

Strukturalne badania rentgenograficzne koksów otrzymanych ze składników grupowych węgla ortokoksowych

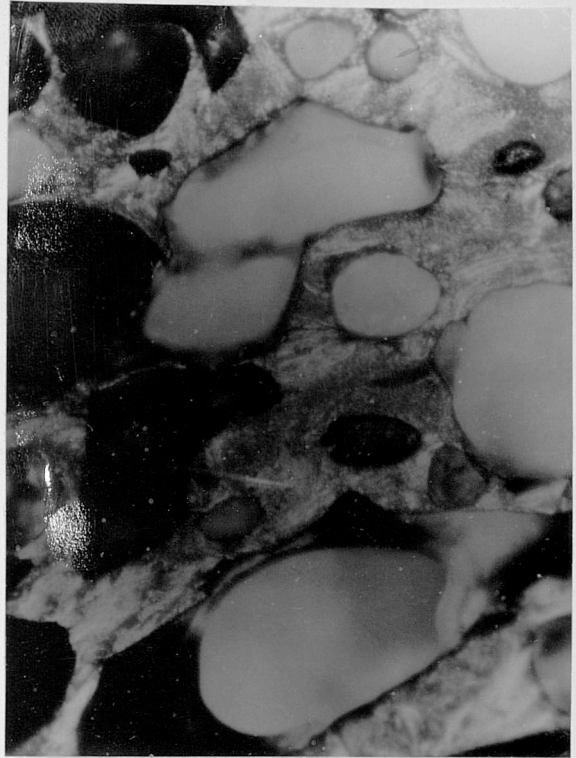
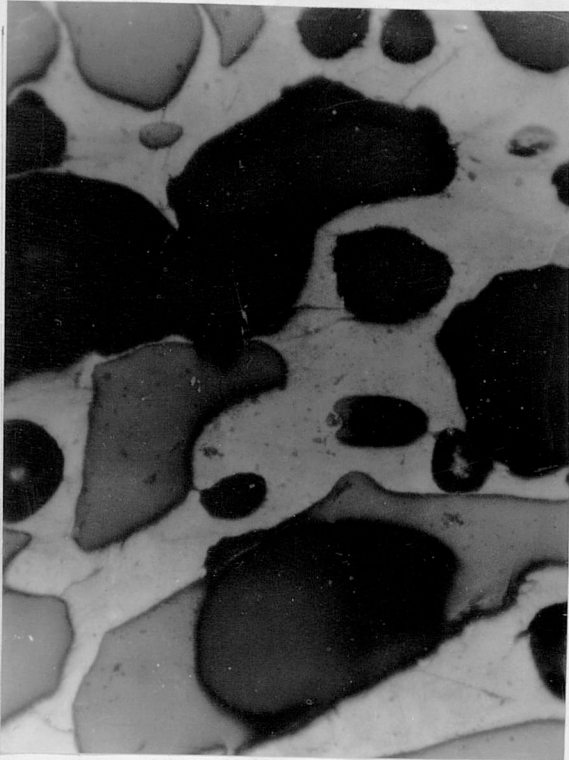
Rodzaj próby		Witryt z węgla ortokoksowego z kop. Czyżowice /próba I/					Witryt z węgla ortokoksowego z kop. Czyżowice /próba II/				Witryt z węgla ortokoksowego z kop. 1 Maja				
		Witryt	Witryt ogrzany	Ekstrakt z witrytu ogrzanego	Pozostałość po ekstrakcji witrytu ogrzanego	Pozostałość po ekstrakcji witrytu nieogrzanego	Witryt	Witryt ogrzany	Ekstrakt z witrytu ogrzanego	Pozostałość po ekstrakcji witrytu ogrzanego	Witryt	Witryt ogrzany	Ekstrakt z witrytu ogrzanego	Pozostałość po ekstrakcji witrytu ogrzanego	Pozostałość po ekstrakcji witrytu nieogrzanego
Nazwa oznaczenia															
Pasma 002	Kąt odbicia $\theta_{002}$ w °	12°38'	12°40'	12°28'	12°28'	12°30'	12°36'	12°36'	12°31'	12°19'	12°36'	12°44'	12°30'	12°19'	12°31'
	Odległość między warstwicami $d_{002}$ w Å	3,53	3,52	3,57	3,57	3,56	3,54	3,54	3,56	3,61	3,54	3,50	3,56	3,61	3,56
	Półkowa szerokość pasma 002 $h_{002}$ w mm	3,87	3,90	4,50	4,63	3,88	3,70	3,74	4,10	5,03	3,78	4,07	4,52	4,81	3,98
	Wysokość krystalitów $L_c$ w Å	17,59	17,46	15,20	14,70	17,53	18,40	18,20	16,62	13,53	18,04	16,74	15,22	14,14	17,08
Pasma 100	Kąt odbicia $\theta_{100}$ w °	21°41'	21°47'	21°43'	21°41'	21°33'	21°33'	21°39'	21°36'	21°43'	21°33'	21°55'	21°35'	21°45'	21°41'
	Odległość między warstwicami 100 $d_{100}$ w Å	2,08	2,08	2,08	2,08	2,10	2,10	2,09	2,10	2,08	2,10	2,07	2,10	2,08	2,08
	Półkowa szerokość pasma 100 $h_{100}$ w mm	2,46	3,01	2,80	3,14	2,34	2,11	2,60	2,60	3,12	2,62	2,99	2,76	3,22	2,57
	Średnica krystalitów $L_c$ w Å	53,48	43,75	46,27	41,90	56,17	62,36	51,19	51,92	42,22	50,48	44,09	47,73	40,87	51,15
Pasma 100	Kąt odbicia $\theta_{100}$ w °	39°39'	39°19'	39°21'	39°35'	39°31'	39°21'	39°21'	39°35'	39°21'	39°27'	39°43'	39°21'	39°39'	39°37'
	Odległość między warstwicami 110 $d_{110}$ w Å	1,21	1,22	1,22	1,21	1,21	1,22	1,22	1,21	1,22	1,22	1,21	1,22	1,21	1,21

Tablica 28

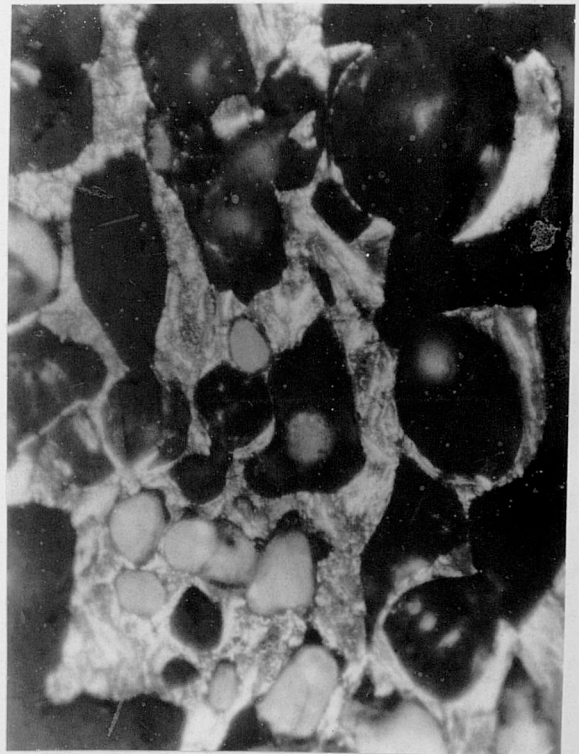
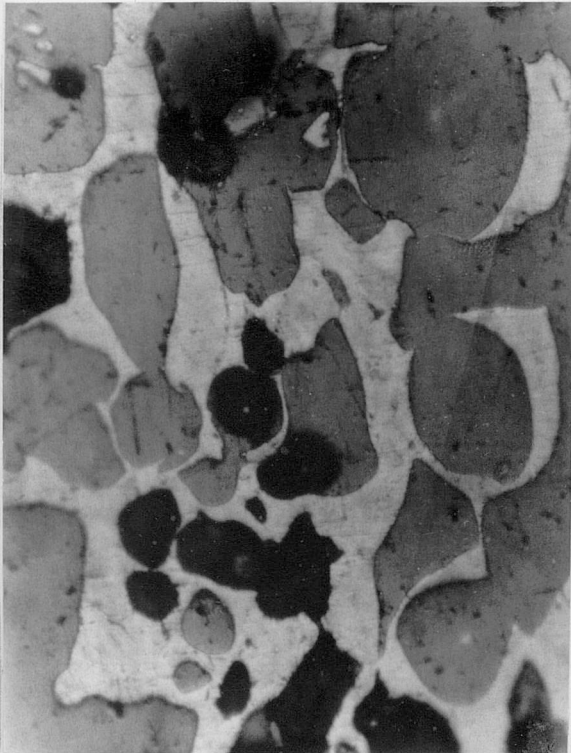
Obserwacje mikroskopowe koksów otrzymanych ze składników grupowych węgla koksujących

Rodzaj próby	Obserwacje		
Przedmiot badań	Witryt z węgla ortokoksowego Czyżowice /próba pierwsza/	Witryt z węgla ortokoksowego Czyżowice /próba druga/	Witryt z węgla ortokoksowego 1 Maja
Koks z witrytu	<p>Obserwuje się występowanie fazy zwartej i por. Pory są dużych wymiarów o cienkich ściankach. Faza zwarta wykazuje występowanie następujących rodzajów anizotropii: drobnoziarnistej o różnym natężeniu, gruboziarnistej i w postaci małych łusek. Przeważa anizotropia gruboziarnista.</p>	<p>Składa się z fazy zwartej i porów /przeważnie kulistych o cienkich ściankach/. Faza zwarta wykazuje optyczną anizotropię drobnoziarnistą, gruboziarnistą i łuskową - w postaci bardzo małych łusek.</p>	<p>Występuje faza zwarta, pory o ściankach cienkich. Faza zwarta wykazuje anizotropię grubo i drobnoziarnistą. Obszary wykazujące anizotropię gruboziarnistą są ułożone warstwowo. Miejscami obserwuje się przechodzenie anizotropii gruboziarnistej w łuskową.</p>
Koks z witrytu wstępnie ogrzanego		<p>Występuje faza zwarta i pory. Faza zwarta ma charakterystyczną formę plackowo - ziarna substancji koksowej mają owalne kształty. Faza zwarta jest optycznie anizotropowa, wykazuje anizotropię drobnoziarnistą /w mniejszej ilości/, a gruboziarnistą i łuskową w większej ilości niż koks z witrytu wyjściowego.</p>	<p>Obserwuje się występowanie fazy zwartej i porów przeważnie podłużnego kształtu. Faza zwarta wykazuje optyczną anizotropię różnych postaci, drobną i gruboziarnistą oraz łuskową. Przeważa postać anizotropii łuskowej typowej dla koksów z węgla metakoksowych.</p>
Koks z ekstraktu witrytu ogrzanego	<p>Obserwuje się występowanie fazy zwartej i por. Faza zwarta jest optycznie anizotropowa. Anizotropia drobnoziarnista o słabym, średnim i silnym natężeniu oraz gruboziarnista. Przeważa anizotropia drobnoziarnista, o średnim natężeniu. W przekroju łusek koksu występują mikropory o średnich wymiarach.</p>	<p>Koks o dużych cienkich łuskach, bardzo porowaty. Faza zwarta jest bardzo niejednorodna, optycznie anizotropowa. Wykazuje anizotropię drobnoziarnistą o silnym natężeniu.</p>	<p>Koks ten wykazuje łuskową budowę. Składa się z fazy zwartej i porów. Łuski fazy zwartej wykazują stosunkowo mało porów. Faza zwarta optycznie anizotropowa. Występuje bardzo równomiernie rozmieszczona anizotropia gruboziarnista o grubych ziarnach.</p>
Koks z ekstraktu witrytu nieogrzanego	<p>Składa się z fazy zwartej i por. W układzie por występują mikro i makropory z przewagą mikropor. Wzajemne powiązanie ziarn koksu jest słabe /ziarna występują przeważnie oddzielnie/. Faza zwarta jest optycznie izotropowa.</p>		<p>Występuje faza zwarta i pory. Pory o małych wymiarach, płasko ułożone. Faza zwarta optycznie izotropowa.</p>
Pozostałość po ekstrakcji witrytu ogrzanego	<p>Koks składa się z pojedynczych niezlepionych ziarn, w których występują spękania i drobne mikropory. Faza zwarta optycznie izotropowa.</p>	<p>Występuje w formie luźnych ziarn o popękanych brzegach. Faza zwarta jest optycznie izotropowa. Czasami spotyka się ziarna witrytu niewyekstrahowanego o zachowanej strukturze.</p>	<p>Próba koksu składa się z oddzielnych ziarn. W ziarnach występuje faza zwarta i mała ilość porów. Faza zwarta spękana, optycznie izotropowa.</p>
Pozostałość po ekstrakcji witrytu nieogrzanego	<p>W strukturze koksu występuje faza zwarta i pory. Faza zwarta jest silnie poprzerkana przez pory. Faza zwarta jest anizotropowa. Występują następujące formy anizotropii: gruboziarnista i w postaci małych i średnich łusek. Przeważa anizotropia w postaci łusek. Pory duże, średnie i małe z przewagą por średnich o cienkich ściankach.</p>		<p>Występuje faza zwarta i pory. Substancja silnie porowata, pory średnich wymiarów bardzo równomiernie ułożone. Faza zwarta bardzo równomiernie ułożona. Występuje anizotropia drobno i gruboziarnista. Anizotropia gruboziarnista łączy się tworząc łuskową.</p>

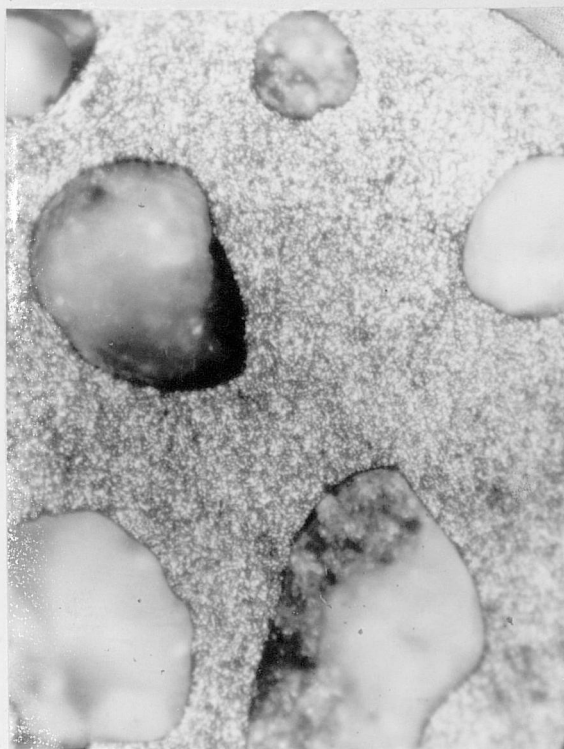
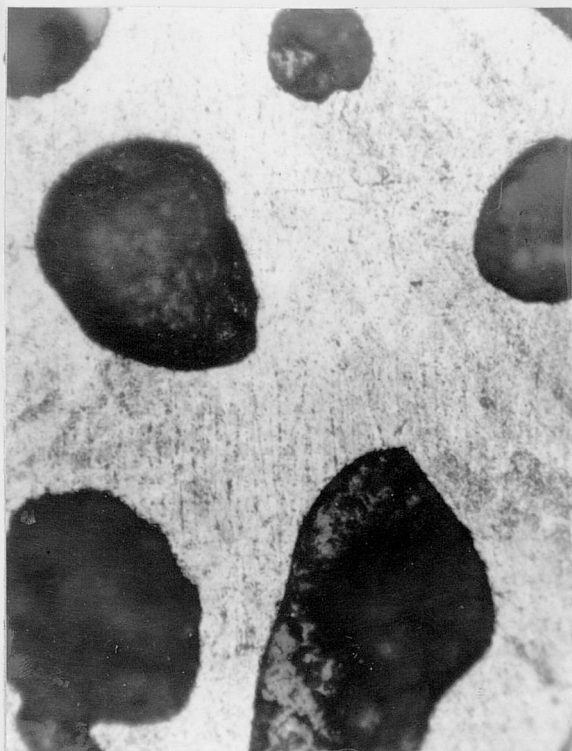
Zdjęcia mikroskopowe charakterystycznych obszarów obserwacji koksów otrzymanych ze składników grupowych wityrytu z węgla ortokoksowego z kop. 1 Maja



Rys.93 Koks z wityrytu



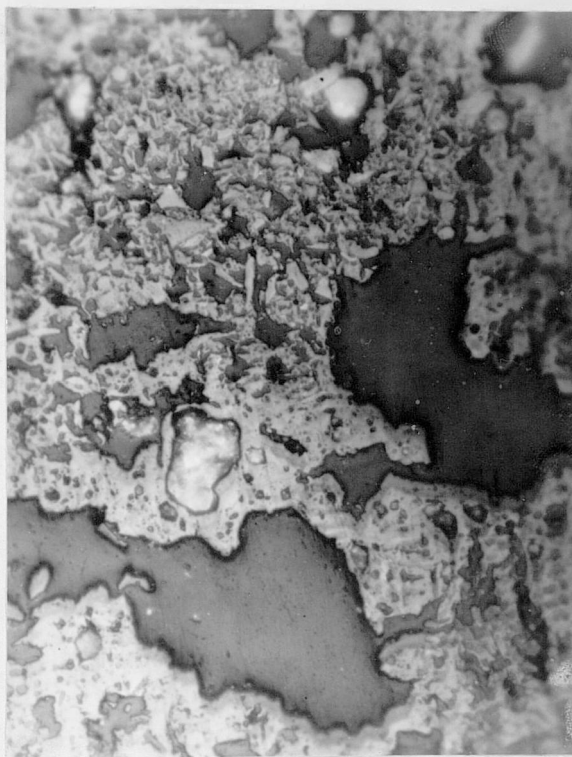
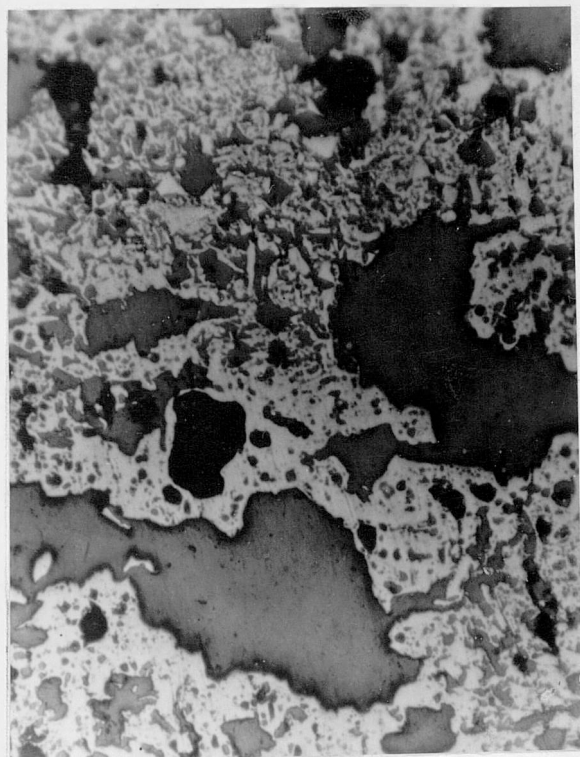
Rys.94 Koks z wityrytu ogrzanego



Rys.95 Koks z ekstraktu wityrytu ogrzanego



Rys.96 Koks z pozostałości po ekstrakcji wityrytu ogrzanego



Rys.97 Koks z ekstraktu wityrytu nieogrzanego



Rys.98 Koks z pozostałości po ekstrakcji wityrytu nieogrzanego

### Strukturalne badania rentgenograficzne.

Krzywe fotometryczne rentgenogramów koksów otrzymanych ze składników grupowych węgla ortokoksowych przedstawione są na rys. 90, 91, 92, a wyniki strukturalnych badań rentgenograficznych podane są w tablicy 27. Opis struktury koksów, składników grupowych podany jest w tablicy 28, a zdjęcia mikroskopowe charakterystycznych obszarów obserwacji pokazane są na rys. 93, 94, 95, 96, 97, 98.

Na rentgenogramach koksów otrzymanych ze składników grupowych występują pasma interferencyjne w miejscach odpowiadających najbardziej ostrym prążkom grafitu; I-002, II-100, III- między 110 i 112 i zarys pasma 004.

Koksy z wityrytów ogrzanych mają nieco mniejsze odległości płaszczyzn  $d_{002}$  niż koksy z wityrytów, natomiast wszystkie składniki grupowe mają większe odległości płaszczyzn  $d_{002}$  niż koksy z wityrytów. Koksy z wityrytów ogrzanych i ze składników grupowych posiadają mniejsze wymiary krystalitów niż koksy z wityrytów wyjściowych, przy czym wysokości krystalitów koksów  $/L_c/$  rosną w kierunku:

pozostałość po ekstrakcji wityrytu ogrzanego  $\longrightarrow$  ekstrakt z wityrytu ogrzanego. Koksy z wityrytu ogrzanego z pozostałości po ekstrakcji wityrytu nieogrzanego i z wityrytu wyjściowego mają podobne wysokości krystalitów.

Średnice krystalitów koksów  $/L_a/$  rosną w kierunku: pozostałość po ekstrakcji wityrytu ogrzanego  $\longrightarrow$  wityryt ogrzany  $\longrightarrow$  ekstrakt z wityrytu ogrzanego. Koksy z wityrytu wyjściowego i pozostałości po ekstrakcji wityrytu nieogrzanego mają podobne średnice krystalitów.



#### 4.2.8. Omówienie i dyskusja wyników

Własności węgla i wityrytu pozwalają zaliczyć obie próby węgla do grupy węgla ortokoksowych. Węgiel z kopalni Czyżowice w porównaniu z węglem z kopalni 1 Maja zawiera mniej części lotnych, więcej wodoru, wilgoci higroskopijnej i pierwiastka C.

Wydzielone wityryty miały lepsze własności niż węgle macierzyste, wyższą zdolność spiekania, wskaźnik wolnego wydymania, wyższą dylatację i plastyczność. Tylko wityryt z węgla z kopalni 1 Maja miał niższą zdolność spiekania 77 i niższą kontrakcję niż węgiel wyjściowy, co prawdopodobnie spowodowane było wysoką plastycznością wityrytu  $\alpha_{\max}$  węgla  $4990^{\circ}/\text{min}$ , a  $\alpha_{\max}$  wityrytu  $= 9920^{\circ}/\text{min}$ .  $K_{\text{Oksy}}$  z węgla i wityrytu z kopalni Czyżowice były mniej wydęte niż z kopalni 1 Maja.

Wityryt z kopalni 1 Maja posiadał większe odległości płaszczyzn  $d_{\text{Oo2}}$  i mniejsze wysokości krystalitów niż wityryt z kopalni Czyżowice. Można więc stwierdzić, że węgiel z kopalni 1 Maja jest niżej uwęglonym węglem ortokoksowym w porównaniu z węglem z kopalni Czyżowice.

Przechowywanie wityrytu sprawiło, że po dwóch latach nieznacznie wzrosła zawartość wilgoci, zawartość części lotnych, zawartość wodoru i zdolność odbicia światła, zmniejszyła się natomiast zdolność spiekania /LR znalazła z 92 do 76/, dylatacja /ze 186% do 127%/ i plastyczność  $\alpha_{\max}$  zmieniła się z 13284 do  $1390^{\circ}/\text{min}$ .

Proces ogrzewania wityrytu spowodował obniżenie zawartości wilgoci, części lotnych i wodoru, nieznaczny wzrost zawartości pierwiastka C i znaczny spadek własności koksowniczych /tylko wityryt ogrzany z kopalni 1 Maja wykazywał wyższą spiekalność i kontrakcję i taki sam wskaźnik wolnego wydymania jak wityryt

wyjściowy/.

Większy stopień rozkładu termicznego wityrytu z kopalni Czyżowice /próba I/ niż pozostałych dwu prób spowodowany był prawdopodobnie dłuższym sumarycznym czasem ogrzewania tej próby. Również szybkość ogrzewania /do 300°/ w przypadku tej próby była mała, zaś w przypadku dwu pozostałych prób bardzo duża i to prawdopodobnie spowodowało, że wityrt ogrzany Czyżowice /próba I/ posiadał najniższą zawartość części lotnych i wodoru, najwyższą zawartość pierwiastka C, spadek spiekalności był również najwyższy /wynosił 11 jednostek RL/, wykazywał słabą plastyczność i ujemną dylatację. Odległość płaszczyzn  $d_{002}$  w wyniku ogrzewania tego węgla zmalała z 3,60 Å do 3,54 Å. Przy powolnym ogrzewaniu przebiegają głównie reakcje kondensacji w wyniku których odszczepiają się niskocząsteczkowe produkty, tworzą się poprzeczne wiązania mostkowe między liniowymi polimerami [144] i następuje częściowe usztywnienie struktury./Przy ogrzewaniu wityrytu Czyżowice - próba I, oprócz wody rozkładowej i gazu wydzielala się również smoła/. Własności koksownicze wityrytu po obróbce termicznej będą znacznie niższe w porównaniu z wityrtem wyjściowym.

W procesie szybkiego ogrzewania węgla reakcje depolimeryzacji zachodzą, alw reakcje kondensacji nie zdążą zajść na skutek zbyt krótkiego czasu /przy drugim sposobie ogrzewania nie zaobserwowano wydzielania się smoły/, a własności koksownicze zmieniają się w mniejszym stopniu.

Porównując ten sam sposób ogrzewania /drugi/ można stwierdzić, że spadek dylatacji i plastyczności, spowodowany ogrzewaniem, był wyższy w przypadku wityrytu z węgla ortokoksowego kopalni 1 Maja, niż w przypadku wityrytu z kopalni Czyżowice.

Można więc sądzić, że wityryt z kopalni Czyżowice wykazywał wyższą odporność termiczną.

Z wityrytu ogrzanego otrzymano znacznie więcej ekstraktu niż z nieogrzanego /najwięcej ekstraktu uzyskano z wityrytu ogrzanego z kopalni 1 Maja/.

Wyodrębnione w czasie ekstrakcji składniki grupowe /bituminy i termobituminy/ charakteryzują się wysoką zawartością części lotnych /bituminy około 70,00% V<sup>b</sup>, termobituminy od 52,07% do 59,14%/, co świadczy o ich węglowodorowym charakterze.

Zawartość wodoru w ekstraktach była wyższa niż w pozostałościach, a zawartość węgla - niższa.

W procesie koksowania termobituminy dają małą wydajność koksu i dużą wydajność smoły, co wskazuje na ich smołotwórczy charakter.

Otrzymany w aparacie Gray-Kinga koks i koksik ze WW z termobituminów z wityrytu Czyżowice /próba I/ był wydęty, składał się z dużych błyszczących łusek i zajmował całą objętość retorty lub tygielka, natomiast z dwóch pozostałych prób termobituminów był spieczony ale niewydęty, a łuski były mniejsze i bardziej matowe. Prawdopodobnie w takim interwale temperatur jaki był wywołany przegrzaniem wityrytu w retorcie Jenknera /powyżej 410°C, a poniżej temperatury resolidacji/ tworzą się lub są uwalniane w wyniku reakcji termicznego rozkładu i kondensacji substancje o większych rozmiarach cząsteczek, odpowiedzialne za wydymanie.

W pozostałości po ekstrakcji wityrytu nieogrzanego nastąpił wzrost zawartości części lotnych w porównaniu z wityrytem. Może to być spowodowane rozkładem skondensowanych jednostek substancji organicznej wityrytu na jednostki o budowie prostszej

ale nie tak małe, aby mogły być wyekstrahowane chloroformem. Potwierdzeniem tego poglądu jest wygląd krzywej plastyczności, która w przypadku pozostałości po ekstrakcji wityrytu nieogrzanego z kopalni 1 Maja wykazuje występowanie trzech maksimów, a w przypadku pozostałości po wyekstrahowaniu bituminów wityrytu z kopalni Czyżowice /w podobnych temperaturach/ dwóch maksimów i punktu przegięcia. Pozostałości po wyekstrahowaniu termobituminów nie wykazują spiekalności, własności plastycznych i dylatacji.

Na rentgenogramach bituminów w obrębie szerokiego pasma 002 pojawia się wyraźny prążek, któremu odpowiada  $d \sim 4,23 \text{ \AA}$  /dla węgla z kopalni Czyżowice/ i  $4,26 \text{ \AA}$  dla węgla z kopalni 1 Maja. Prawdopodobnie w bituminach występuje znaczna zawartość związków organicznych o uprzywilejowanej odległości płaszczyzn wynoszącej  $\sim 4,25 \text{ \AA}$ .

Na krzywych fotometrycznych rentgenogramów termobituminów widać, że pasmo 002 jest ostrzejsze niż w przypadku bituminów ale jeszcze znacznie poszerzone. Występuje tu tylko zarys pasma 100.

Pozostałości po wyekstrahowaniu bituminów w porównaniu z wityrytami mają nieznacznie wyższe odległości płaszczyzn sieciowych  $d_{002}$  i niższe wymiary krystalitów, zaś pozostałości po wyekstrahowaniu termobituminów niższe odległości płaszczyzn i wysokości krystalitów niż substancje wyjściowe /wityryt i wityryt ogrzany. Tylko pozostałość po ekstrakcji wityrytu ogrzanego z kopalni Czyżowice /próba I/ ma wyjątkowo dużą wysokość krystalitów /15,90/ - prawie równą wysokości krystalitów pozostałości po ekstrakcji wityrytu nieogrzanego. Można chyba sądzić, że szybkość ogrzewania miała wpływ nie tylko na wielkość cząste-

czek termobituminów, ale i pozostałości. Można przypuszczać, że proces ekstrakcji chloroformem witrytu ogrzanego powoduje jakgdyby rozszczepienie skondensowanych systemów aromatycznych na jednostki mniejsze.

Widma w podczerwieni poszczególnych składników grupowych nie wykazywały większego zróżnicowania. Stwierdzono występowanie skondensowanych pierścieni aromatycznych, grup OH alkoholi I-rzędowych /w widmach ekstraktów występują też pasma absorpcji odpowiadające drganiom grupy O-H alkoholi II-rzędowych/ i alifatycznych grup  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ , i  $\text{CH}$ . U wszystkich składników grupowych występują pasma odpowiadające drganiom C-H aromatycznym oraz zarys pasma odpowiadającego drganiom rozciągającym grup OH alkoholi. U ekstraktów występuje wyraźne pasmo odpowiadające drganiom C=O / $1700\text{ cm}^{-1}$  i  $1380\text{ cm}^{-1}$ /. W pozostałych przypadkach intensywność absorpcji pasma  $1380\text{ cm}^{-1}$  jest słabsza, a pasma  $1700\text{ cm}^{-1}$  brak. Fakt, że u ekstraktów stwierdzono występowanie silniejszej absorpcji pasm odpowiadających alkoholom I i II-rzędowym oraz grupom karbonylowym niż w pozostałościach pozwala przypuszczać, że w ekstraktach występuje więcej tlenu niż w pozostałościach. Tlen zawarty jest głównie w grupach funkcyjnych hydroksylowych i karbonylowych.

Mniejsza intensywność pasm absorpcji przy  $750$ ,  $820$  i  $870\text{ cm}^{-1}$  u witrytu ogrzanego niż u witrytu wyjściowego i silniejsza absorpcja ciągła, jest potwierdzeniem hipotezy, że proces ogrzewania spowodował jakby przesunięcie witrytu w stronę węgla wyżej uwęglonych. Silna absorpcja w zakresie  $750$  i  $800\text{ cm}^{-1}$  składników grupowych /tak ekstraktów jak i pozostałości/ może być wywołana niezbyt dokładnym usunięciem chloroformu /drganie C-CL powodują absorpcję w zakresie  $600$ - $800\text{ cm}^{-1}$ /.

Bituminy wykazują silną absorpcję w zakresie odpowiadającym drganiom CH alifatów i słabą absorpcję w zakresie odpowiadającym drganiom skondensowanych wiązań aromatycznych C=C. Pozwala to przypuszczać, że składają się one przeważnie ze związków alifatycznych.

Widmo w podczerwieni bituminów z wityrytu węgla ortokoksowego z kopalni 1 Maja wykazuje większe zróżnicowanie pasm absorpcyjnych i słabszą absorpcję w zakresie  $1600\text{ cm}^{-1}$  niż bituminy z kopalni Czyżowice. Pozwala to sądzić, że bituminy z wityrytu z kopalni Czyżowice składają się z połączeń aromatycznych o wyższym stopniu aromatyzacji. Potwierdzają to również wyniki analizy technicznej i elementarnej /bituminy z wityrytu z kopalni Czyżowice zawierają 68,85% części lotnych i 73,69% pierwiastka C, a bituminy z wityrytu z kopalni 1 Maja 70,90% części lotnych i 67,12% pierwiastka węgla/.

Ekstrakty z wityrytów ogrzanych wykazują silną absorpcję w zakresie odpowiadającym drganiom C=C skondensowanych wiązań aromatycznych, średnią w zakresie odpowiadającym drganiom CH w grupie  $\text{CH}_3$  w alkanach i średnią lub silną /ale słabszą niż u bituminów/ absorpcję w zakresie odpowiadającym drganiom CH alifatów. Świadczy to o tym, że termobituminy składają się z większej ilości węglowodorów aromatycznych niż bituminy.

Koksy z wityrytów i wityrytów wstępnie ogrzanych wykazują anizotropię optyczną, drobnoziarnistą o różnym natężeniu, gruboziarnistą i łuskową. U kokсів z wityrytów przeważa anizotropia drobnoziarnista i gruboziarnista, a u kokсів z wityrytów ogrzanych gruboziarnista i łuskowa.

Koksy z bituminów są izotropowe, co wskazuje na słabe uporządkowanie ich struktury w przeciwieństwie do pozostałości /koksy

z pozostałości mają charakter anizotropowy/. Potwierdza to pogląd, że węgiel zbudowany jest z obszarów struktury bardziej i mniej uporządkowanej.

W czasie ekstrakcji witrytu nieogranzonego wyekstrahowano właśnie ten materiał o słabym uporządkowaniu struktury.

Koksy z pozostałości po wyekstrahowaniu termobituminów są niespieczone i optycznie izotropowe. Występują tu jednak pewne ziarna wykazujące anizotropię z czego wynika, że bituminy nie zostały całkowicie wyekstrahowane.

Koksy z pozostałości po wyekstrahowaniu termobituminów wykazują większe odległości między lamelami i mniejsze wysokości krystalitów, a koksy z witrytów, witrytów wstępnie ogrzanych, z termobituminów i pozostałości po wyekstrahowaniu bituminów większe wymiary krystalitów i mniejsze odległości między lamelami niż substancje z których zostały otrzymane.

Z przeprowadzonych badań wynika, że termobituminy wyodrębnione z węgla koksujących mają istotny wpływ na tworzenie się jednorodnej i spieczonej struktury koksów, a otrzymane z nich koksy zaliczyć należy do substancji grafityzujących.

## WNIOSKI

### Własności i budowa węgla z ROW.

Własności chemiczne i koksownicze węgla i wityrów z Rybnickiego Okręgu Węglowego zmieniają się w sposób charakterystyczny w miarę postępującego procesu uwęglania: zawartość części lotnych maleje, zawartość wilgoci również maleje /od węgla płomiennych do ortokoksowych/, a następnie nieznacznie <sup>wzrasta</sup> zawartość pierwiastka C, a zawartość wodoru maleje. Charakterystyczne temperatury stanu plastycznego i dylatacji rosną w miarę postępującego procesu uwęglania. Węgla i wityry zajmujące środkową pozycję w szeregu uwęglania wykazują optimum własności koksowniczych /spiekalność, wskaźnik wolnego wydymania, plastyczność i dylatację/.

Głównym składnikiem petrograficznym badanych węgla i wityrów jest wityrynit. W miarę postępującego procesu uwęglania zanika budowa komórkowa wityrynytu, wzrasta zdolność odbicia światła poszczególnych składników petrograficznych, przez co coraz trudniej odróżnić je od wityrynytu. Wzrosł również stopień niejednorodności węgla.

Na podstawie obserwacji widm w podczerwieni stwierdzono, że w węglach występują alifatyczne grupy CH, CH<sub>2</sub> i CH<sub>3</sub>, aromatyczne grupy CH, układy pierścieni aromatycznych o różnym stopniu skondensowania, wiązania C-O-, C-O-C, i C=O oraz wiązania OH. W miarę postępującego procesu uwęglania stopień kondensacji pierścieni aromatycznych rośnie. Ciągła absorpcja w zakresie podczerwieni w miarę wzrostu stopnia uwęglania rośnie powodując coraz mniejsze zróżnicowanie pasm.



W miarę postępującego uwęglenia zachodzi wzrost wymiarów warstw złożonych ze skondensowanych systemów aromatycznych ułożonych prawie równolegle w grupach, wzrost stopnia uporządkowania w kierunku prostopadłym do warstw i stopnia upakowania warstw. Odległości płaszczyzn sieciowych maleją w miarę postępującego uwęglenia.

Wydajności produktów odgazowania w temperaturze 900°C ze wzrostem stopnia uwęglenia dla węgla i wityrów zmieniają się następująco:

- a/ wydajność koksu wzrasta,
- b/ wydajność smoły osiąga maksymalne wartości dla węgla gazowych, a następnie maleje,
- c/ ilość wody rozkładowej maleje osiągając minimum dla węgla ortokoksowych, a następnie nieznacznie wzrasta.

Z rentgenogramów koksów wynika, że pod wpływem temperatury zachodzi przestrzenne porządkowanie struktury, wzrost wymiarów i ilości warstw złożonych ze skondensowanych systemów aromatycznych i stopnia ich uporządkowania w kierunku prostopadłym do warstw. Odległości płaszczyzn sieciowych  $d_{002}$  przyjmują najmniejsze, a wysokości krystalitów  $L_c$  największe wartości dla koksów otrzymanych z wityrów węgla ortokoksowych.

Koksy otrzymane z wityrów węgla płomiennych, gazowo-płomiennych i gazowych są optycznie izotropowe. Koksy z wityrów węgla gazowo-koksowych wykazują ślady anizotropii drobnoziarnistej, a koks z wityrtu węgla gazowo-koksowego z kopalni 1 Maja wykazuje nawet głównie anizotropię drobnoziarnistą o różnym natężeniu. Koksy z wityrów węgla ortokoksowych wykazują anizotropię drobnoziarnistą o różnym natężeniu, gruboziarnistą i łuskową z przewagą anizotropii drobnoziarnistej.

Koksy z witrytów węgla semikoksowego, chudego i antracytowego wykazują różne rodzaje anizotropii, z przewagą anizotropii na całych ziarnach. W miarę wzrostu stopnia uwęglenia tych węgla natężenie anizotropii maleje.

Własności węgla niskouwęglonych z Rybnickiego Okręgu Węglowego są zbliżone do własności węgla tych samych typów z innych rejonów Górnośląskiego Zagłębia Węglowego. Wysokie ciepło spalania tych węgla i niezbyt wysoka zawartość popiołu sprawia, że są one dobrym surowcem energetycznym. Węgla niżej uwęglone, charakteryzujące się niską zawartością inertynitu oraz wysoką zawartością witrynitów i egzynitu, a także niską zawartością tlenu, mogą być wykorzystane do otrzymywania paliw płynnych.

Węgla koksujące ROW należy zaliczyć do niżej uwęglonych węgla w porównaniu z odpowiednimi typami węgla górno i dolnośląskich. Wysoka zawartość wodoru, stosunkowo duża zawartość egzynitu, wysoka plastyczność i zdolność spiekania tych węgla sprawia, że są one dobrymi składnikami mieszanek koksowniczych. Koksy otrzymane z mieszanek, których podstawowym składnikiem jest węgiel ortokoksowy ROW wykazują często lepsze własności niż koksy otrzymane z mieszanek, których podstawowym składnikiem jest węgiel ortokoksowy z kopalni Gliwice.

Koksy otrzymane z ekstraktów węgla płomiennych i gazowo-płomiennych wykazują w procesie grafityzacji duże podobieństwo do koksów pakowych, a koksy z ekstraktów węgla od gazowych do ortokoksowych - do koksów naftowych i mogą znaleźć zastosowanie w przemyśle węgla uszlachetnionych.

Wysokouwęglone węgle ROW są jeszcze słabo poznane i trudno jednoznacznie określić perspektywę ich wykorzystania.

Na podstawie badań mikroskopowych koksów otrzymanych z tych węgla można sądzić, że będą one bardzo dobrym środkiem schudzającym.

Natura węgla koksujących.

Węgla ortokoksowe zbudowane są z obszarów struktury bardziej i mniej uporządkowanych. Materiał o słabym uporządkowaniu struktury można wyekstrahować z węgla nieogrzanego chloroformem.

Proces ogrzewania, bez dostępu powietrza do temperatury bliskiej stanu plastycznego, węgla ortokoksowych wpływa ujemnie na właściwości plastyczne i dylatometryczne wityrytu. Ogrzewanie wityrytu powoduje wzrost wydajności ekstraktu chloroformowego. Związane jest to prawdopodobnie z tworzeniem się lub uwalnianiem dodatkowej ilości substancji rozpuszczalnej w chloroformie /termobituminów/.

Usunięcie z wityrytów węgla ortokoksowych poprzez ekstrakcję chloroformem bituminów powoduje znaczny spadek ich właściwości koksowniczych, natomiast wyekstrahowanie termobituminów całkowity zanik tych właściwości. Właściwości koksownicze wszystkich wydzielonych frakcji z wityrytu są słabsze niż wityrytu. Jest to potwierdzeniem poglądu, że cały system węglowy jest odpowiedzialny za właściwości koksownicze.

Ze strukturalnych badań rentgenograficznych wynika, że bituminy wykazują słabszy stopień uporządkowania struktury niż termobituminy. Wyekstrahowanie termobituminów powoduje zmniejszenie odległości między lamelami i zmniejszenie wysokości kryształitów.

W czasie ekstrakcji chloroformem wityrytu ogrzanego zachodzi prawdopodobnie rozrywanie obszarów struktury bardziej uporząd-

kowanych na jednostki mniejsze i wysokość krystalitów pozostałości po ekstrakcji wityrytu ogrzanego jest jakgdyby wypadkową wysokości różnych typów struktur.

We wszystkich badanych składnikach występują podobne pasma odpowiedzialne za absorpcję określonych grup funkcyjnych, ale różnią się one intensywnością absorpcji, co prawdopodobnie związane jest z różnym ich składem ilościowym. Na podstawie własności chemicznych i intensywności widm w podczerwieni można przypuszczać, że ekstrakt z wityrytu nieogrzanego składa się głównie z węglowodorów alifatycznych i prostych aromatów, natomiast ekstrakt z wityrytu ogrzanego ma charakter bardziej złożony /oprócz związków alifatycznych występuje tu więcej związków aromatycznych skondensowanych/.

Z badań mikroskopowych i rentgenowskich wynika, że termobituminy mają istotny wpływ na tworzenie się jednorodnej i spieczonej struktury koksu. Koksy z termobituminów wykazują występowanie anizotropii drobnoziarnistej i gruboziarnistej, a koksy z bituminów są optycznie izotropowe.

Koksy z pozostałości po wyekstrahowaniu termobituminów wykazują większe odległości między lamelami i mniejsze wysokości krystalitów, a koksy z wityrytów, wityrytów wstępnie ogrzanych, z termobituminów i pozostałości po wyekstrahowaniu bituminów wykazują większe wymiary krystalitów i mniejsze odległości między lamelami niż substancje z których zostały otrzymane.

Bardzo dziękuję Panu Prof. dr hab. inż. Stefanowi Jasińce za wskazanie tematu pracy oraz za udzielone mi cenne rady i wskazówki związane z prowadzonym kierunkiem badań.

Dyrekcji Rybnickiego Zjednoczenia Przemysłu Węglowego bardzo dziękuję za wyrażenie zgody i umożliwienie otrzymania prób do badań.

Serdecznie dziękuję Dyrektorowi d/s Jakości Produkcji i Zbytu E. Luksie i mgr M. Szeji za zainteresowanie pracą i pomoc w otrzymywaniu prób, a mgr inż. . Baniakowi za informacje i pomoc dotyczącą wytypowania prób węgla do badań.

Dyrekcji kopalni RZPW dziękuję za pomoc w pobraniu prób, a Przedsiębiorstwu Geologicznemu w Katowicach za udostępnienie prób węgla wyżej uwzglonnych występujących w ROW.

LITERATURA CYTOWANA

- [1] Kompleksowy plan koncepcyjny rozwoju górnictwa w Rybnickim Okręgu Węglowym, opracowany przez Rybnickie Zjednoczenie Przemysłu Węglowego, Rybnik, czerwiec 1963; praca zbiorowa, ustalenie koncepcji i szczegółowych wytycznych oraz koordynacja ogólna; mgr inż. J. Kucharczyk.
- [2] Zarys budowy geologicznej ROW - Materiały Rybnickiego Zjednoczenia Węglowego.
- [3] J. Kuhl, Koks geologiczny /naturalny/ z kopalni Jastrzębie-Moszczenica w Górnośląskim Zagłębiu Węglowym. Przegląd Górniczy 19, 40-47 /1963/.
- [4] J. Borowski, Problem uwęglenia pokładów i pochodzenie metanu na tle wulkanizmu w południowej części Zagłębia Górnośląskiego. Przegląd Górniczy 24, 165-172 /1968/.
- [5] J. Tarnowski, Warunki występowania gazu w południowej części Niecki Jajkowickiej, Przegląd Górniczy 25, 172-183 /1969/.
- [6] J. Borowski, Z. Trela, Występowanie metanu na tle obrazu uwęglenia pokładów w południowo zachodniej części Górnośląskiego Zagłębia Węglowego, Przegląd Górniczy 21, 318-326 /1965/.
- [7] Cz. Poborski, W sprawie pochodzenia metanu w karbonie południowej części ROW, Przegląd Górniczy 16, 360-369 /1960/.
- [8] K. Chmura, Z. Kucytowski, R. Słota, Dotychczasowe badania nad gazem związanym ze złożem węgla w Rybnickim Okręgu Węglowym i możliwości jego wykorzystania, Przegląd Górniczy 21, 431-436 /1965/.
- [9] J. Borowski, Możliwości występowania wyrzutów metanu i węgla w kopalniach Okręgu Rybnickiego w świetle doświadczeń rejonu Ostrawskiego, Przegląd Górniczy 27, 565-570 /1971/.

- [10] W. Cybulski, Badanie spadku gazonośności pokładów węgla w kopalniach ROW z biegiem czasu, Przegląd Górniczy 24, 444-450 /1968/.
- [11] P. Krystalik, J. Sobola, Sympozjum naukowe na temat: Zwalczanie zagrożenia wybuchem metanu i pyłu węglowego, Przegląd Górniczy 27, 223-235 /1971/.
- [12] J. Borowski, Wydzielanie się metanu do wyrobisk ścianowych w kopalni 1 Maja /ROW/, Przegląd Górniczy 22, 160-165 /1966/.
- [13] J. Tarnowski, Występowanie metanu w złożu w południowej części Rybnickiego Okręgu Węglowego, Praca GIG, Komunikat Nr 541, Katowice 1971.
- [14] J. Łojas, H. Bystron, J. Sobola, XV Międzynarodowa Konferencja Bezpieczeństwa Pracy w Górnictwie, Przegląd Górniczy 30, 125-134 /1974/.
- [15] B. Roga, J. Kulczycka, A. Rusin, Charakterystyka chemiczna i technologiczna węgla z nowych kopalń. Praca GIG XVII/1a, Katowice 1964.
- [16] B. Roga, J. Kulczycka, A. Rusin, Charakterystyka chemiczna i technologiczna węgla z nowych kopalń ROW. Praca GIG A-XVII/1a, Katowice 1963.
- [17] B. Roga, J. Kulczycka, A. Rusin, Ocena przydatności technologicznej węgla pokładowych Zagłębia Górnośląskiego ze szczególnym uwzględnieniem kopalń ROW-u, Praca GIG A-XVII/2.1, Katowice 1962.
- [18] B. Roga, J. Kulczycka, A. Rusin, J. Salwiński, Charakterystyka chemiczna i technologiczna węgla z kopalń ROW, Praca GIG, XVII/1a, Katowice 1965.
- [19] S. Jasieńko, Badania fizykochemiczne własności oraz struktury węgla koksujących i otrzymanych z nich koksów. Zeszyty Naukowe Politechniki Wrocławskiej. Chemia XI, 102, Wrocław 1965.

- [20] K. Krasnodębski, O. Miłaszewicz, A. Młynarski, J. Nadziankiewicz, Rybnicki Okręg Węglowy - nadzieja koksownictwa, Koks Smoła Gaz 4, 65\_68 /1959/.
- [21] A. Szpilewicz, Technologiczna ocena węgla obszaru Czyżowice na tle innych węgli koksowych, praca niepublikowana, Warszawa 1967.
- [22] M. Ihnatowicz, S. Jasieńko, H. Kidawa, J. Kulczycka, K. Leśniewski, I. Przybyła, A. Rusin, Porównanie własności fizyko-chemicznych węgla z kopalni 1 Maja z węglem kopalni Gliwice, Praca GIG A-XVII/1b Katowice 1963.
- [23] Cz. Havel, Skład chemiczny, własności koksownicze i struktura węgla koksujących z nowych kopalń ROW-Borynia i Czyżowice oraz otrzymanych z nich koksów. Praca dyplomowa, Katedra Technologii Chemicznej Węgla Politechniki Wrocławskiej/1967/.
- [24] J. Chodziński, Własności i struktura węgla średniouwęglonych z kopalń ROW. Praca dyplomowa. Instytut Chemii i Technologii Nafty i Węgla Politechniki Wrocławskiej /1971/.
- [25] T. Muzyk, Własności chemiczne i technologiczne węgla niskouwęglonych występujących w Rybnickim Okręgu Węglowym, Praca dyplomowa. Instytut Chemii i Technologii Nafty i Węgla Politechniki Wrocławskiej /1971/.
- [26] K. Diering, S. Heilpern, J. Zarembińska, Ocena węgla z kopalń ROW w oparciu o badania laboratoryjne, referat wygłoszony na sympozjum "Zagadnienia gospodarki węglem w koksownictwie krajowym na tle rozwoju wydobycia węgla ROW" Zabrze 1973.
- [27] W. Gabzdyl, Charakterystyka petrograficzna węgla koksowych z kopalni Jastrzębie /ROW/, Przegląd Górniczy 23, 377-382 /1967/.
- [28] M. Łojek, M. Miłaszewicz, Rozwój wydobycia węgla ROW i wynikające stąd możliwości rekonstrukcji i rozbudowy koksownictwa. Referat wygłoszony na sympozjum "Zagadnienia gospodarki węglem w koksownictwie krajowym na tle



rozwoju wydobycia węgla ROW" IChPW Zabrze 1973.

- [29] F. Byrtus, I. Kaziszyn, Wpływ dodatków schudzających na własności koksotwórcze i przebieg odgazowania węgla typów 35.1, 34 i 33, Koks Smoła Gaz 17, 241-251 /1972/.
- [30] A. Pilawa, Własności i struktura węgla kamiennych z Dolnośląskiego Zagłębia Węglowego. Praca doktorska, Politechnika Wrocławska, Wrocław 1973.
- [31] J.M. Magdziarz, O. Miłaszewicz, J. Morawski, Badania nad właściwym wykorzystaniem węgla z kopalni 1 Maja, Koks Smoła Gaz 11, 81-90 /1966/.
- [32] J. Salcewicz, P. Wasilewski, E. Kabel-Najzarek, Badania nad możliwością zastąpienia niektórych składników mieszanek węglowych koksem naftowym, Koks Smoła Gaz 17, 133-139 /1972/.
- [33] I. Kaziszyn, F. Byrtus, Efektywność schudzania węgla w warunkach wsadu zasypowego, Koks Smoła Gaz 17, 315-322 /1972/.
- [34] S. Szpilewicz, Ocena krajowego zużycia węgla ROW w perspektywie 1966-1975, praca niepublikowana, Warszawa 1967.
- [35] B. Roga, J. Kulczycka, A. Rusin, Zmiany własności technologicznych węgla podczas składowania. Sprawozdanie etapowe za rok 1961, Ch/S-2/61.
- [36] K. Chmura, S. Kempa, Ł. Łukwiński, Właściwości cieplne węgla ROW, Przegląd Górniczy 28, 57-64 /1972/.
- [37] B. Kozłowski, J. Sobola, Sprawozdanie z sympozjum naukowego Komitetu Górnictwa PAN na temat: Zwalczanie wybuchów metanu i pyłu węglowego w górnictwie, Przegląd Górniczy 29, 156-161 /1973/.
- [38] T. Kapała, R. Lot, M. Łojek, M. Magdziarz, O. Miłaszewicz, Z badań nad wpływem różnych dodatków na jakość koksu z węgla z kopalni 1 Maja, Koks Smoła Gaz 10, 216-221 /1965/.
- [39] B. Roga, K. Tomków, Chemiczna technologia węgla, WNT Warszawa 1971.

- [40] T. Mielecki, J. Kulczycka, Charakterystyka chemiczna próbek pokładowych /bruzdowych/ węgla Zjednoczenia Rybnickiego, Praca GIG. Komunikat nr 275a Katowice 1961.
- [41] A. Polańska, K. Smulikowski, Geochemia, PWN. Warszawa 1969.
- [42] B. Kwiecińska, Węgle skoksowane z Zagłębia Wałbrzyskiego, Prace Mineralogiczne 9, Wyd. Geol. Warszawa 1967.
- [43] J.D. Brooks, G.H. Taylor, The Formation of Some Graphitizing Carbons, Chemistry and Physics of Carbon. Edited P.L. Walker Jr, Vol. 4, 243-285, Marcel Dekker Inc. New York 1968.
- [44] C.E. Marshall, Fuel 24, 120 /1945/ cyt. wg 43.
- [45] A.S. Strugow, O wlijanii kontaktowego metamorfizma na kaczestwo kamiennego uгля jugo-wostocznoj czasci tunguskogo basena, Chimija Twierdogo Topliwa 6, 24-28 /1969/.
- [46] S.A. Toporec, O niekotorych woprosach eksperimentalnogo izuczenija procesow mietamorficznych izmienenij uglej, Chimija Twierdogo Topliwa 5, 3-8 /1970/.
- [47] W.I. Gorszkow, Temperaturny stadijnogo preobrazowanija uglej w niedrach, Chimija Twierdogo Topliwa 5, 3-14 /1972/.
- [48] N.Z. Lewiencztein, W. sb "Geologija miestorożdzenij uгля i goriuczich słancew ZSRR", 1. Gosgietiechizdat M. 1963. cyt. wg 47.
- [49] H. Damberger, Ein Nachweis der Abhängigkeit der Inkohlung von der Temperatur, Brennstoff-Chemie 49, 73-74 /1968/.
- [50] I.A. Ignatzenko, Izmienenije poristosti kamiennyh uglej i gazoobrazowanije w processie regionalnogo metamorfizma, Chimija Twierdogo Topliwa 6, 119-122 /1969/.
- [51] A.Z. Mirakow, W. kni: Geologija miestorożdzenij uгля i goriuczich słancew ZSRR t.1 Gosgietiechizdat. 1963 cyt. wg 50.

- [52] W.S. Popow, Donieckij Basiejn, Encykłopedicz. Sprawocznik. Ugletiechizdat 1957 cyt. wg 50.
- [53] I.O. Pietrienko, Miechanizm i eniergietyka, cyklizacja i aromatizacja goriuczich iskopajemych w procesach mieta-morfizma i termicznej piererabotki, Chimija Twierdого Topliwa 4, 99-107 /1969/.
- [54] Von G. Huck i J. Karweit, Phisicalish chemische Probleme der Inkohlung, Brennstoff Chemie 36, 5-11 /1955/.
- [55] I.W. Jeremin, O važnosti ucžeta geolożo-pietrografi-czeskich danych pri rassmotrenii strukturnych prewraszczenij organiczeskich wieszczestw w procesie mietamorfizma, Chimija Twierdого Topliwa 4- 136-142 /1969/.
- [56] M.M. Lifszyc, K woprosu obrazowanija mietana w użolnych płaastach i roli wody w procesie uglefikacji, Chimija Twierdого Topliwa 2, 24-32 /1973/.
- [57] J.T. Mc Cartney, M. Teichmüller, Classification of Coals According to Degree of Coalification by Reflectance of the Vitrinite Component, Fuel 51, 64-68 /1972/.
- [58] K. Patteisky, M. Teichmüller, Brennstoff-Chemie 41, 79, 97, 133 /1960/ cyt. wg 57.
- [59] P.K. Finkelsztejn, P.W. Babienko, Srawnienije mietodow ocenki mietamorfizma kamiennych uglej, Koks i Chimija 10, 11-13 /1970/.
- [60] H.A. W de Vries, P.J. Habets, C. Bokhoven, Das Reflexionsvermögen von Steinköhle I. Beschreibung der Kohlenanafil-fherstellung der Reflexions messapparatur und der Eichung der Apparatur, Brennstoff-Chemie 49, 15-21 /1968/.
- [61] H.A. W de Vries, P.J. Habets, C. Brokhoven, Das Reflexionsvermögen von Steinköhle. II Die Reflexionsanisotropie, Brannstoff-Chemie 49, 47-53 /1968/.
- [62] I.I. Ammosow, B.G. Babuszkin, Promyszliennogenieticzeskaja kłassifikacija uglej. ZSRR, Izdacielstwo Nauka, Moskwa 1964 cyt wg 76.

- [63] I.I. Ammosow, I.W. Jeremin, Rascziet szicht dla kokso-  
wanija na osnowie pietrograficznych osobiennostiej  
uglej, Koks i Chemija 12, 9-12 /1957/.
- [64] I. Fatkulin, I.I. Giebljer, A.N. Rieszetko, O statisti-  
czeskich swiazach mieżdu otryażacielnoj sposobnostiu  
witrinita i kaczestwom uglej Ażdanu-Czulmanskogo rajona,  
Chimija Twierdogo Topliwa 3, 141-143 /1970/.
- [65] A.S. Stankiewicz, G.N. Podbielskij, M.W. Romanowskaja,  
Zawisimost chimiko-tiechnologiczeskich swojstw spieka-  
juszczichsia uglej ot osnownych pietrograficznych  
osobiennostiej, Chimija Twierdogo Topliwa 3, 147-150  
/1970/.
- [66] F.J. Huntiens, D.W van Krevelen, Chemical Structure and  
Properties of Coal. III Reflectance, Fuel 33, 88-103  
/1954/.
- [67] H.R. Brown, G.H. Taylor, A.C. Cook, Production of Coke  
Strenght from the Rank Petrographic Composition of  
Australian Coals, Fuel 43, 43-55 /1964/.
- [68] N. Schapino, Proc..Blast Furnace Coke Oven and Raw  
Materials Conference 1961-ref., Fuel 43, 33-38 /1964/.
- [69] A. Szpilewicz, Refleksyjność witrinitu i skład petro-  
graficzny jako miernik struktury uwęglenia i koksowal-  
ności polskich węgli koksowych, Przegląd Górniczy 28,  
144-149 /1972/.
- [70] M.Th. Mackowsky, W. Simonis, Glückauf Forschungshefte 30,  
25-37 /1969/.
- [71] E. Grandry, Annales des Mines de Belgique 11, 1107-1132  
/1962/ cyt. wg 76.
- [72] V. Holubar, Freiburger Forschungshefte A.338, 192-311  
/1967/.
- [73] J. Zarembińska, Badanie zdolności odbicia światła witriny-  
nitów polskich węgli, Koks Smoła Gaz 9, 225-230 /1971/.

- [74] K. Diering, A. Słowik, J. Zarembińska, Badania węgla i mieszanek wsadowych dla potrzeb przemysłu koksowniczego, Sprawozdanie z prac IChPW Zabrze 1969.
- [75] J. Zarembińska, Zdolność odbicia światła - nowy wskaźnik oceny jakości węgla, Referat przedstawiony na zebraniu naukowym w IChPW w Zabrzu 1971.
- [76] J. Zarembińska, Mikroskopowe badania węgla i ich zróżnicowanie genetyczne a przydatność technologiczna, Praca doktorska, Politechnika Śląska, Gliwice 1972.
- [77] I.I. Ammosow, I. Tan-sin, Stadii izmienenija uglej paramagneticzeskoje odnoszenije goriuczich iskopejemych, Izdatielstwo Akademii Nauk ZSRR, Moskwa 1961 cyt. wg 19.
- [78] J.A. Harrison, Effect of Moisture Content on Reflectance of Coal, Fuel 44, 225-228 /1965/.
- [79] J.A. Harrison, J. Thomes, Relation between Moisture Content Reflectance and Internal Surface area of Coal, Fuel 45, 501-503 /1966/.
- [80] O.W.F. Dobronrawow, Otrazacielnaja sposobnosc witrinita i jeje swiaz s mietamorfizmom i swojstwami uglej, Chimija Twierdogo Topliva 5, 119-124 /1968/.
- [81] B. Roga, L. Wnękowska, A. Innatowicz, Chemia Węgla, PWT Warszawa 1955.
- [82] H.H. Oelert, Untersuchungen zum chemischen Aufbau von Steinkohlen und Maceralen, Brennstoff-Chemie 48, 331-340 /1967/.
- [83] W.J. Kasatoczkin, Strukturnaja Chimija Ugleroda i Ugla, Wyd. Naukowe Moskwa 1969 /235-248/.
- [84] H.H. Oelert, Zur Molecularstruktur von Steinkohlen, Brennstoff-Chemie 50, 178-181 /1969/.
- [85] G. Kölling, D. Hausigk, Neuer Ergebnisse zur Strukturalmittlung von Steinkohle mit chemischen Methoden, Brennstoff-Chemie 50, 65-68 /1969/.

- [86] H.H. Oelert, E.A. Hemmer, Neue Ergebnisse der Ermittlung von Steinkohlen durch spektroskopische Methoden II, Massenspektroskopie, magnetische Kern- und Elektronenspinresonanzspektroskopie, Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochemie vereinigt mit Brennstoff-Chemie 231, 163-168 /1970/.
- [87] D. van Krevelen, Brennstoff-Chemie 35, 257-289 /1954/ cyt. wg 192.
- [88] W.I. Kasatoczkin, Dokł. A.N. ZSRR t. 86 Nr 4, 759 /1952/ cyt. wg 91.
- [89] Ch. Aleksanian, P. Morel, Chemie anal. 8, 401-404 /1964/ cyt. wg Przeglądu Dokumentacyjnego 8 /1965/.
- [90] W. Ruland, V. Santor, Structural Parameters of Macerals and Helium Density Methods, Fuel 44, 39-44 /1965/.
- [91] L.L. Niestierienko, Sostojanije znanij o molekularnoj strukturie wieszczestw iskopojenych uglej i metody jeje izuczenija, Chemija Twierdogo Topliwa 4, 6-33 /1969/.
- [92] C. Kröger, Der Aufbau der Kohlemacerale aus drei Grundkomplexen und die daraus ableitbaren Eigenschaften, Brennstoff-Chemie 49, 171-175 /1968/.
- [93] S. Jasięko, Z badań fizyko-chemicznych nad zmianami struktury oraz własności węgla w procesach uwęglania i karbonizacji, Zeszyty Naukowe Politechniki Wrocławskiej, Chemia VI, 31, 39-113 /1963/.
- [94] H.A.G. Chermin, D.W. van Krevelen, Fuel 36, 217 /1957/ cyt. wg 191.
- [95] P.B. Hirsch, Proc. Roy. Soc. A. 226, 143 /1953/ cyt. wg 93.
- [96] R. Diamond, Ph. D. dysertacje, University of Cambridge 1956, cyt. wg 19.
- [97] J.R. Dyer, Spektroskopia absorcyjna w chemii organicznej, PWN Warszawa 1967.
- [98] H.H. Oelert, Neue Ergebnisse der Ermittlung der Struktur von Steinkohlen durch spektroskopische Methoden. Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochemie vereinigt mit Brennstoff-Chemie 23, 87-91 /1970/.

- [99] S. Fuji, H. Tsuboi, The absorption band at  $1600\text{ cm}^{-1}$  in the Infra-red, Spectra of Coal-Molecular Approach, Fuel 45, 369-374 /1966/.
- [100] R.A. Durie, Y. Shewchuk, R.A. Friedel, The Effect of mild Heating on the  $1600\text{ cm}^{-1}$  Region in the Infrared Spectrum of Coals, Fuel 46, 53-58 /1967/.
- [101] I.R. Spectra and Chemical Structure of Coals and Chars, Coal. Res. SCIRO 34, 13-15 /1968/ cyt. wg Przegląd Dokumentacyjny 8, 139 /1968/.
- [102] A. Rusin, A. Tobiczuk, Z badań spektroskopowych nad strukturą węgla. Część I. Spektroskopia w podczerwieni i nadfiolecie, Koks Smoła Gaz 17, 51-55 /1972/.
- [103] J.K. Brown, Journal Chemistry Society 745, 752 /1955/ cyt. wg 102.
- [104] N. Zubkova, R.W. Kuczer, A.W. Rukosujewa, Izuczenije donieckich uglej raznoj stadii metamorfizma metodom infrakrasnoj spektroskopii /IKS/, Chimija Twierdogo Topliwa 5, 125-129 /1968/.
- [105] H.H. Oelert, Erdöl und Kohle 18, 876 /1965/ cyt. wg 102.
- [106] R.A. Geguczadze, Woprosy kinietiki processa formirowanija płasticzeskoj ugodnoj massy, Chimija Twierdogo Topliwa 1, 149-151 /1970/.
- [107] A. Moczarow, E. Griaznow, Issledowanije kinietiki i mēchanizma processa termiczeskogo prewraszczenija uglej, Chimija Twierdogo Topliwa 4, 94-99 /1969/.
- [108] K.P. Miedwiediew, O roli kołloidno-chimicznych processow w spiekaniu uglej i szicht, Koks i Chimija 6, 16-20 /1962/.
- [109] K.A. Biełow, W. Biriukow, L.L. Niestierienko, Razdiele-nije ugodnoj płasticzeskoj massy na židkopodwiżnuju i twierduju czaść, Koks i Chimija 9, 9-13 /1965/.
- [110] K. Petrik, Woprosy teorii formirowanija płasticzeskoj massy i spiekanije uglej, Koks i Chimija 5, 1-6 /1964/.

- [111] A. Protasienije, M. Obuchowski, F.Z. Elenski, A. Czer-  
nyszew, A.A. Pedan, Issledowanie zawisimosti spiekanija  
uglej ot stepeni ich izmielezenija, Chimija Twierdogo  
Topliwa 4, 57-63 /1971/.
- [112] R.A. Geguczadze, Płasticeskoje sostojanije uglej i ich  
reologičeskaja charakterystika, Chimija Twierdogo  
Topliwa 3, 60-71 /1971/.
- [113] W.I. Kasatoczkin, Problema molekularnogo strojenija i  
strukturnaja chimija prirodnych uglej, Chimija Twierdogo  
Topliwa 4, 17-21 /1969/.
- [114] N.A. Kekin, A.M. Miroszniczenko, Issledowanie infrakras-  
nych spiektrow pogłaszczenijs twierdych ostatkow termi-  
czeskoj obrabotki żirnogo ugla, Chimija Twierdogo Topliwa  
2, 134-141 /1971/.
- [115] D.F. Fitzgerald, Trans-Farady 52, 362 /1965/ cyt. wg 19.
- [116] D.W. van Krevelen, Neue Einsichten in die Verkokungs-  
vorgänge, Brennstoff-Chemie 37, 101-106 /1965/.
- [117] I. Kostikow, I.M. Gluszczenko, Z.N. Sajluk, A. Melniczuk,  
G. Cerr, A.W. Chemiczenko, Issledowanie processa spie-  
kanija razlicznych uglej i ich petrografičeskich ingre-  
dientow s pomoszczju radioaktiwnych izotopow, Chimija  
Twierdogo Topliwa 2, 24-30 /1971/.
- [118] J. Ziółkowski, Własności koksownicze macerałów węgla  
humusowych, Praca GIG, Komunikat Nr 237 Katowice /1959/.
- [119] R.B. Geguczadze, Niekotoryje woprosy fiziko-chimii formi-  
rowanija płasticeskoj ugołnoj massy, Chimija Twierdogo  
Topliwa 2, 40-44 /1971/.
- [120] A.P. Bronsztejn, G.N. Makarow, S.S. Gitis, W.W. Płatonow,  
Wlijanije skorosti nagrewa na termochimiczeskije prewrasz-  
czenije kuźnieckich żirnych uglej, Chimija Twierdogo  
Topliwa 4, 50-57 /1971/.
- [121] Bennet, The Reflectance and Coking Behaviour of Vitrini-  
te-Semifusinite Transition Material, Fuel 47, 51-63  
/1968/.



- [122] M.T. Mackowsky, Die Veränderungen in der Maceralkonzeption in den letzten 15 Jahren, Brennstoff-Chemie 50, 143-147 /1969/.
- [123] S. Jasiońko, Badania fizykochemiczne i strukturalne nad wityrytami węgla kamiennych i ich stałymi produktami odgazowania. II Proces odgazowania wityrytów, skład chemiczny i struktura otrzymanych koksów, Chemia Stosowana 7, 135-155 /1963/.
- [124] S. Heilpern, P. Wasilewski, Badania własności optycznych koksu, Koks Smoła Gaz 16, 181-190 /1971/.
- [125] M. Ihnatowicz, P. Chiche, J. Deduit, S. Pregermain, R. Tournant, Carbon 4, 41 /1966/ cyt. wg 127.
- [126] A.S. Fijałkow, P.A. Pszeniszkin, L.C. Tjan, B.N. Smirnow, N.A. Mielnikowa, Formirowaniye struktury pri niskotemperaturnoj karbonizacji kamiennougolnogo pieka. Chimija Twierdого Topliwa 1, 167-170 /1971/.
- [127] H. Marsh, P.H. Stadler, A Review of Structural of the Carbonization of Coals, Fuel 47, 351-360 /1967/.
- [128] G.H. Taylor, Development of Optical Properties of Coke during Carbonization, Fuel 40, 465-472 /1961/.
- [129] P.L. Walker, Carbon and Old but New Material, Carbon 10, 369-382 /1972/.
- [130] V. Holubar, Freiburger Forschungshefte A. 271 /1963/ cyt. wg 124
- [131] Hidheiko Sugimura, Mitsuteru Kumagaya, Journal of the Fuel Society of Japan 12, 920 /2969/ cyt. wg 124.
- [132] S. Jasiońko, H. Zakrawacz, Zmiany strukturalne węgla niespiekających i węgla koksujących pod wpływem działania temperatury, Chemia Stosowana 4, 679-701 /1963/.
- [133] W. Ruland, X-ray Diffraction Studies on Carbon and Graphite, Chemistry and Physics of Carbon, Edited by PL, Walker Ir. Vol. 4.60 M. Dekker INC. New York 1968.

- [134] R. Diamond, X-Ray Studies of Some Carbonized Coal, Philosophical Transaction of the Royal Society of London. Ser. A, nr 1008, Vol. 252, 193-223 /1960/ cyt. wg 19.
- [135] M.F. Kessler, V. Vecerikova, Einige Beziehungen der Qualitätsparameter von Koks, Brennstoff-Chemie 41, 369-374 /1960/cyt. wg 19.
- [136] M.I. Gagarina, W.I. Kasatoczkin, I.W. Soczniewa, E.M. Tajc, K.T. Czerkinskaja, Wlijanije skorosti nagrewa uglej na strukturnyje preobrazowanije i miechaniczeskije swojstwa koksa, Chimija Twierdogo Topliwa 6, 54-58 /1968/.
- [137] R.E. Franklin, Proc. Roy, Soc. 209, 218 /1951/, Brennstoff Chemie 34, 359 /1953/ cyt. wg 19.
- [138] S. Jasieńko, Badania fizykochemiczne i strukturalne nad witrytami węgla kamiennych i ich stałymi produktami odgazowania Cz.I. Skład elementarny, własności koksownicze i struktura witrytów, Chemia Stosowana VI, 475-511 /1962/.
- [139] K. Diering, Badania węgla i mieszanek wsadowych dla potrzeb przemysłu koksowniczego, Sprawozdanie z wykonanej pracy IChPW, 1.1.1 /1969/.
- [140] B. Roga, Z badań fizyko-chemicznych nad różnymi typami węgla koksujących. Praca doktorska, Wydanie Akademii Nauk 1931.
- [141] P.L. Walker, X-Ray Studies of Carbon, Chemistry and Physics of Carbon, Edit P.L. Walker Jr. vol. 3, 282-286, Marcel Dekker, Inc. New York 1968.
- [142] J.T. Mc. Cartney and S. Ergun, Nature 205, 962 /1965/ cyt. wg 141
- [143] M. Menster, M.J. o`Donnell, S. Ergun, Development of Threedimensional Crystallinity in Natural Graphitic Materials. Proceedings of the Fifth Conference on Carbon Edit P.L. Walker Jr. vol.2, 493-497, Marcel Dekker, Inc. New York 1962.

- [144] M.D. Szapiro, L.S. Alterman, Issledowanije uglej s uczetom ich makromolekularnogo strojenija, Chimija Twierdogo Topliva 3, 12-19 /1971/.
- [145] A. Termitina, Sbornik Naucznych Trudow 22, 3-10 /1969/ cyt. wg Referatiwnyj Žurnał Chimija 6/II 1970.
- [146] A.P. Oele, W.J. Waterman, H.L. Goedkop, D.W. van Krevelen, Fuel 30, 169 /1951/, cyt. wg 19.
- [147] A. Kijewska, J. Salcewicz, Badania własności węgla drogą ekstrakcji i wytlewania, Koks Smoła Gaz 13, 1-6 /1968.
- [148] H.R. Brown, P.L. Waters, The Function of Solvent Extraction Products in the Coking Process / Yields, Properties and Mode of Release or Chloroform/, Fuel 45, 17-37 /1966/.
- [149] W. Kotowski, N. Paterok, Z. Nowak, Ekstrakcja krajowego węgla kamiennego, Koks Smoła Gaz 15, 9-11 /1970/.
- [150] J. Rauk, A. Rutkowski, M. Rutkowski, Wpływ uziarnienia węgla i metod rozdziału na zawartość popiołu w ekstraktach węglowych, Koks Smoła Gaz 16, 279-283 /1971/.
- [151] E. Muthmann, Über den Einfluss von Korngröße und Mahlart auf Menge und Art der Extrakte, Brennstoff-Chemie 48, 124-128 /1967/.
- [152] E. Kwiatkowski, Zarys technologii chemicznej węgla kamiennego, PWT Warszawa 1954.
- [153] E. Rusin, Rozwój i aktualny stan badań nad ekstrakcją węgla kamiennego Cz.I. Badania niemieckie i amerykańskie, Koks Smoła Gaz 16, 209-216 /1967/.
- [154] E. Rusin, Rozwój i aktualny stan badań nad ekstrakcją węgla kamiennego, Koks Smoła Gaz 16, 243-245 /1971/.
- [155] L. Lazarow, G. Angelowa, Origin of Chloroform-Extractable Material in Bituminous Coal, Fuel 47, 342-351 /1968/.
- [156] L. Lazarew, E. Zgurowska and G. Angelowa, Chloroform Extractable Material from Bituminous Coals, Fuel 50, 338-344 /1971/.

- [157] T.A. Kucharienko, Chimija i genezis iskopajemych uglej Gostiechnizdat, Moskwa-Leningrad 1960 cyt. wg 147.
- [158] M. Chorąży, Przemysł Chemiczny 15, 233-257 /1931/, 18, 354 /1934/ cyt. wg 19.
- [159] R. Brückner, Abbquedes Lösens von Kohle referat na Vth Conference on Coal Science; Chettenham, Anglia 1963, cyt. wg 19.
- [160] J. Rauk, A. Rutkowski, M. Rutkowski, Wpływ stopnia uwodornienia czynników ekstrahujących na wydajność i jakość ekstraktów węglowych, Koks Smoła Gaz 16, 308-311 /1971/.
- [161] M. Ihnatowicz, K. Leśniewski, Charakterystyka chemiczna ekstraktów chloroformowych z węgla koksującego i ich wpływ na spiekalność, Praca GIG, Komunikat 393, Katowice 1966.
- [162] R. Illingworth, J. Soc. Chem. Ind 23, 389 /1914/; 39, 111 /1920/ cyt. wg 161.
- [163] J.G.C. Dryden, K.S. Pankhurst, Plastic Softening of Coking Coals on Heating, Fuel 34, 363-366 /1955/.
- [164] W. Hertog, N. Berkowitz, The Infra-red Spectra of Coal and Some Coal Derivatives, Fuel 37, 253-271 /1958/.
- [165] G.K. Oxley, G.J. Pitt, Fuel 37, 361 /1958/, Fuel 37, 19 /1958/ cyt. wg 19.
- [166] A. Miroszniczenko, L.P. Kaszirskaia, J.I. Czerniajew, L.L. Niestierienko, N.E. Szliachowa, K woprosu o razliczji swojst twierdych ostatkow termicznej destrukcji spiekajuszczichsia uglej i twierdoj czasti ugolnoj plastycznej massy, Koks i Chimija 7, 12-17 /1964/.
- [167] T. Yoshii and F. Yoshimura, Variaton in Extraction Yields from Coal Caused by Preheating, Fuel 50, 122-133 /1971/.
- [168] T. Yoshii and F. Yoshimura, Kinetics of Chloroform Extraction of Coal and its Chars, Fuel 16, 229-235 /1969/.

- [169] K. Ouchi, The Effect of Preheating on the Yield of Chloroform Extracts from Coals, Fuel 40, 485-490 /1961/.
- [170] J.G.C. Dryden, W.J. Joy, Some Chemical Factors Governing the Plastic Softening of Coals on Heating, Fuel 40, 473-484 /1961/.
- [171] S. Sarkar, S.G. Krishnan, Further Experiments on the Role of Chloroform Extracts in the Coking Process of Coal, Fuel 42, 303-314 /1963/.
- [172] L.L. Niestierienko, M.G. Sklar, V.J. Szustkow, K woprosu o teorii procesow obrazowania pŁasticzeskiej masy i spiekaniya uglej, Koks i Chimija 1, 4-10 /1965/.
- [173] L. Lazarow, J. Iwanow, O kinetike formirowania raztwo-  
rimych w chloroformie wieszczestw pri termiczeskoj  
obrabotkie spiekajuszczichsia uglej, Chimija Twierdogo  
Topliwa 6, 150-153 /1970/.
- [174] D.J.W. Kreulen, Chem. Weekbland 31, 104, 630, 633, 761  
/1934/ cyt. wg 60.
- [175] I. Korczagina, Sostaw chloroformiennych ekstraktow uglej,  
Chimija Twierdogo Topliwa 2, 96-99 /1973/.
- [176] K. Bratek, WpŁywy termobituminów na wŁasnoŝci koksownicze  
i proces koksowania witrytu wydzielonego z węgla orto-  
koksowego z kopalni Czyŝowice, Praca dyplomowa, Instytut  
Chemii i Technologii Nafty i Węgla Politechniki WrocŁaw-  
skiej /1969/.
- [177] R. Stryjski, WŁasnoŝci i budowa skŁadników grupowych  
z węgla koksowego, Praca dyplomowa, Instytut Chemii  
i Technologii Nafty i Węgla Politechniki WrocŁawskiej  
/1972/.
- [178] F. Czechowski, WŁasnoŝci i budowa skŁadników grupowych  
z węgla ortokoksowego, Instytut Chemii i Technologii  
Nafty i Węgla Politechniki WrocŁawskiej /1972/.

- [179] K.A. Biełow, W. Biriukow, L. Niestierienko, Rozdzielenije ugotnoej płaściczeskoj massy na żidkopodwiżnuju i twierduju czaść, Koks i Chimija 9, 9-13 /1965/.
- [180] S. Sarkow, Spiekajemost uglej, Koks i Chimija 7, 17-24 /1960/.
- [181] H.R. Brown and P.L. Waters, The Function of Solvent Extraction Products in the Coking Process: II-Atheory of the Mechanism of Thermal Softening, Fuel 45, 41-59 /1966/.
- [182] H. Żak, Wpływ termobituminów na proces koksowania witrytu wydzielonego z węgla typ 34 i strukturę otrzymanych koksów, Praca dyplomowa, Katedra Technologii Chemicznej Węgla Politechniki Wrocławskiej /1967/.
- [183] B. Krzeptoń, Wpływ termobituminów na własności koksownicze i proces koksowania witrytu wydzielonego z węgla ortokoksowego typ 35 z kopalni Gliwice, Praca dyplomowa, Katedra Technologii Chemicznej Węgla Politechniki Wrocławskiej /1965/.
- [184] J. Kamiński, Wpływ termobituminów na własności koksownicze i proces koksowania węgla metakoksowych, Praca dyplomowa, Katedra Technologii Chemicznej Węgla Politechniki Wrocławskiej /1967/.
- [185] J.K. Brown, J.G.C. Dryden, D.H. Dunevein, W.K. Joy, K.S. Pankhurst, Fuel 31, 259 /1958/ cyt. wg 19.
- [186] J. Nadziakiewicz, Kinetics of Fluidity of Coal and the Chloroform-Soluble Extract, Fuel 37, 361-364 /1958/.
- [187] H.N.H. Dormans, D.W. van Krevelen, Chemical Structure and Properties of Coal XXVII - Composition and Molecular weight Distribution of Coal Extracts, Fuel 39, 273-291 /1960/.
- [188] T. Yoshii and F. Yoshimura, Mechanism of Solvent Extraction from Coal and its Chars with Chloroform, Fuel 50, 113-122 /1971/.

- [189] Y. Sandra, F. Futura, Formation of Anizotropic Mesophase from Various Carbonaceous Materials in Early Stages of Carbonization, Fuel 52, 143-148 /1973/.
- [190] T. Siemieniwska, Zmiany powierzchni wewnętrznej węgla kamiennych i ich odmian petrograficznych w skali uwęglenia, Praca doktorska, Wrocław 1962.
- [191] D.W. van Krevelen, J. Schuyer, Węgiel Chemia węgla i jego struktura, PWN Warszawa 1959.
- [192] J. Jurkiewicz, S. Rosiński, Karbochemia, PWN Warszawa 1968, 46-47.
- [193] E. Rusin, Badania własności fizyko-chemicznych substancji podobnych do paku, otrzymanych przez ekstrakcyjną, chemiczną dezintegrację i szybkie wytlewanie węgla kamiennego, Praca doktorska, Wrocław/Katowice 1968.
- [194] E. Rusin, Z badań nad otrzymywaniem, własnościami i strukturą ekstraktów z węgla kamiennego, Praca habilitacyjna, Wrocław/Katowice 1972.