

Mgr inż. Grażyna Gryglewicz

PROCES KOKSOWANIA WĘGLI KAMIENNYCH Z DODATKIEM
EKSTRAKTÓW WĘGLOWYCH

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



Promotor

Prof. dr hab. inż. Stefan Jasieńko

Wrocław 1982

SPIS TREŚCI

	str.
I. WSTĘP	1-3
II. PRZEGLĄD LITERATURY	
2.1. Własności koksownicze węgla a ich struktura	4-6
2.2. Mechanizm procesu koksowania	6-9
2.3. Proces tworzenia się optycznie anizotropowej struktury koksu w procesie karbonizacji węgla i substancji bitumicznych	9
2.3.1. Ogólna charakterystyka ciekłych kryształów	9-13
2.3.2. Ciekłe kryształy a mezofaza	13-14
2.3.3. Tworzenie się mezofazy w procesie karbonizacji substancji pochodzenia karbo- i petrochemicznego	14-23
2.3.4. Czynniki wpływające na rozwój mezofazy w procesie karbonizacji	23-27
2.3.5. Tworzenie się optycznie anizotropowej struktury w procesie koksowania węgla	27-32
2.3.6. Wpływ warunków karbonizacji na formowanie się optycznie anizotropowej struktury koksu	32-34
2.4. Tworzenie się struktury porowatej w koksach z węgla	34-35
2.5. Ko-karbonizacja węgla z organicznymi dodatkami	35
2.5.1. Zmiany optycznej struktury koksów w procesie ko-karbonizacji węgla całej skali uwęglenia z organicznymi dodatkami	35-41

	str.
2.5.2. Mechanizm ko-karbonizacji węgla z organicznymi dodatkami	41-43
III. CEL PRACY	44
IV. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA	44
4.1. Zakres i przedmiot badań	44-45
4.2. Metodyka badań	45-50
4.3. Charakterystyka prób wyjściowych	50
4.3.1. Własności i struktura węgla	50-60
4.3.2. Własności i struktura węgla z których otrzymano ekstrakty	61-63
4.3.3. Własności i struktura ekstraktów węglowych	64-72
4.4. Charakterystyka mieszanek sporządzonych z węgla i ekstraktów węglowych	72-98
4.5. Proces koksowania węgla, ekstraktów i mieszanek sporządzonych z węgla i ekstraktów	98-100
4.6. Własności i struktura koksów z węgla, ekstraktów i mieszanek sporządzonych z węgla i ekstraktów	100-182
4.7. Dyskusja wyników badań	183-190
V. WNIOSKI	191-193
VI. LITERATURA CYTOWANA	194-210

I. WSTĘP

Stosunkowo mały udział węgla koksujących w zasobach węglowych i intensywny rozwój produkcji koksu sprawił, że w całym świecie odczuwa się brak dostatecznej ilości węgla orto- i metakoksowych charakteryzujących się najlepszymi własnościami koksowniczymi. W celu rozszerzenia bazy surowcowej dla produkcji koksu metalurgicznego stosuje się mieszanki węglowe z węgla od gazowych do semikoksowych. Mieszanki takie sporządza się według doboru własności uzupełniających tak, aby własności mieszanek były zbliżone do własności węgla ortokoksowego. Optymalne wykorzystanie poszczególnych składników mieszanki wsadowej wymaga umiejętnego doboru parametrów technologicznych takich, jak stopień rozdrobnienia i zagęszczenia wsadu, głębokość wzbogacenia węgla dla określonych gatunków koksu, maksymalne wymieszanie i uśrednienie mieszanki, termiczne warunki koksowania [1,2]. Umiejętność przygotowania mieszanki węglowej umożliwia uzyskanie wysokich i równomiernych własności fizykochemicznych i chemicznych koksu przy odpowiednio niskim zużyciu najdroższych i deficytowych węgla koksujących.

W praktyce własności koksotwórcze węgla i mieszanek ocenia się na podstawie zawartości części lotnych, spiekalności, własności dylatometrycznych, a ostatecznym kryterium przydatności węgla bądź mieszanki do koksowania jest jakość otrzymanego koksu. Podstawą oceny jakości koksu jest jego wytrzymałość i ścieralność.

W procesie koksowania węgla bardzo istotną rolę odgrywają substancje bitumiczne "własne" i wprowadzone w postaci dodatków. Własności i budowa substancji bitumicznych wchodzących w skład węgla stanowią jedne z głównych czynników warunkujących występowanie własności koksowniczych węgla i tworzenie się koksu o określonej strukturze [3]. Substancje bitumiczne węgla koksujących charakteryzujące się wysoką odpornością termiczną mają duży wpływ na tworzenie się koksów o wysokim stopniu uporządkowania struktury, wykazujących optyczną anizotropię [4-6]. Substancje bitumiczne węgla niżej uwęglonych wykazują niższą od-

porność termiczną, ulegają całkowitemu lub częściowemu rozkładowi w okresie przedplastycznym.

Słabsze własności koksownicze węgla niż w węglach jako składników mieszanek wsadowych można polepszyć przez wprowadzenie odpowiednich dodatków bitumicznych pochodzenia karbo- i petrochemicznego /paki węglowe, ekstrakty węglowe, pozostałości naftowe/. Rozwój badań nad tworzeniem się mezofazy w procesie karbonizacji substancji organicznych wykazujących zdolność przechodzenia w stan plastyczny pozwoliło na głębsze poznanie wpływu dodatku tych substancji na proces koksowania węgla kamiennych o różnym stopniu uwęglenia, a szczególnie ich roli w tworzeniu się anizotropowej struktury koksu.

Prowadzone są intensywne badania nad technologiami produkcji metalurgicznych paliw formowanych pozwalającymi na wykorzystanie węgla o słabszych własnościach koksowniczych w większym stopniu niż to ma miejsce przy produkcji koksu metalurgicznego metodą klasyczną [7-10].

Opracowano wiele technologii otrzymywania paliw formowanych, jednakże obecnie produkowane koksy formowane w pełni nie odpowiadają wymaganiom stawianym paliwom wielkopieczowym.

Technologie otrzymywania metalurgicznych paliw formowanych można podzielić na trzy grupy.

Pierwsza - polega na otrzymaniu brykietów ze słabo spiekających się węgla lub z ich półkokсів z dodatkiem lepiszcza różnego pochodzenia i tlenowej lub termicznej obróbce tych brykietów. Do tej grupy metod należy polska metoda IChPW, amerykańska metoda FMC, rumuńska metoda ICEM.

Druga - polega na brykietowaniu na gorąco mieszanki węgla nie spiekających się lub otrzymanych z nich półkokсів z węglami o dobrych własnościach koksowniczych.

Są to metody : holenderska Stamicarbon, niemiecka Bergbau-Forschung-Essen.

Trzecia - polega na szybkim ogrzewaniu węgla średnio spiekających do zakresu temperatur plastyczności, a następnie na brykietowaniu na gorąco plastycznej masy, odgazowaniu brykietów i ewentualnie dokoksowaniu, na przykład radziecka metoda IGI.

Modyfikacjami klasycznych technologii koksowania są metody japońskie Sumi-Coal wykorzystujące pozostałości po destylacji ropy naftowej jako substancje spiekające.

Koksy formowane odznaczają się dużą niejednorodnością struktury, która zależy od stosowanych surowców wyjściowych i procesu technologicznego [11-14].

Zwarta substancja kokсів formowanych jest w większości optycznie izotropowa, podczas gdy koksy klasyczne wykazują różne typy optycznej anizotropii. W kokсах formowanych zaobserwowano struktury charakterystyczne dla koksu z węgla o niskim stopniu uwęglenia, struktury podobne do koksu klasycznego, struktury typowe dla koksu z durytu, egzynitu, semifuzynitu i fuzynitu oraz struktury charakterystyczne dla skoksowanego lub nieskoksowanego lepiszcza.

W każdej z wymienionych grup otrzymywania kokсів formowanych zachodzi proces ko-karbonizacji węgla z substancjami bitumicznymi. Dlatego wydaje się, że poznanie mechanizmu ko-karbonizacji węgla od płomiennych do antracytów z dodatkiem substancji bitumicznych i procesu tworzenia się koksu o określonej strukturze ma duże znaczenie w przygotowaniu nowych technologii produkcji koksu metalurgicznego.

W tej pracy podjęto badania nad poznaniem wpływu dodatku ekstraktów węglowych na proces koksowania węgla kamiennych całej skali uwęglenia. Zagadnienie to jest ważne z punktu widzenia poznawczego - dla wyjaśnienia mechanizmu procesu ko-karbonizacji węgla z dodatkiem substancji bitumicznych - ekstraktów węglowych, procesu tworzenia się optycznie anizotropowej struktury koksu i technologicznego - określenia możliwości wykorzystania ekstraktów węglowych jako składników mieszanek wsadowych do produkcji koksu metalurgicznego w celu zmniejszenia zużycia deficytowych węgla koksujących.

II. PRZEGLĄD LITERATURY

2.1. Własności koksownicze węgla a ich struktura

Najlepsze własności koksownicze wykazują węgle zajmujące środkową pozycję w szeregu uwęglania. Zachowanie się tej grupy węgla w procesie koksowania jest zdeterminowane typem ich struktury, a szczególnie budową rdzeni podstawowych jednostek strukturalnych i sposobem ich powiązania z ugrupowaniami znajdującymi się na narożach [15].

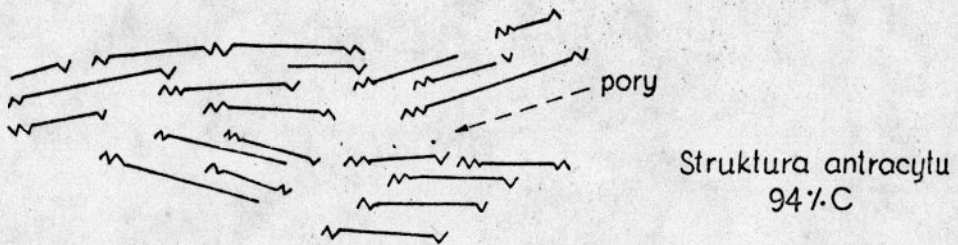
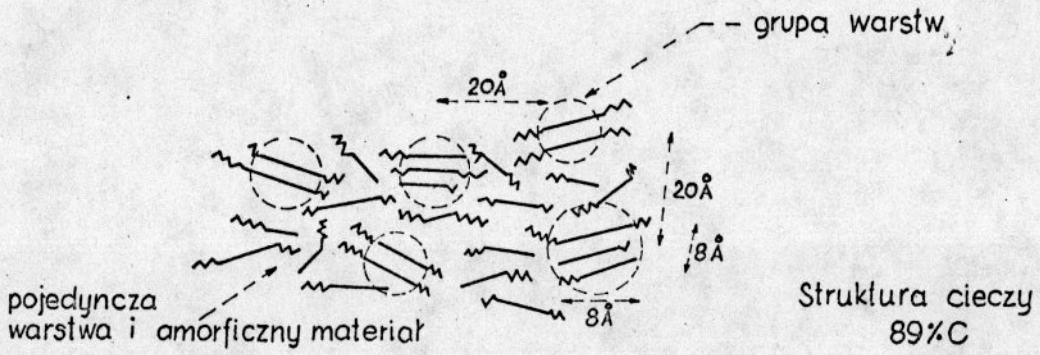
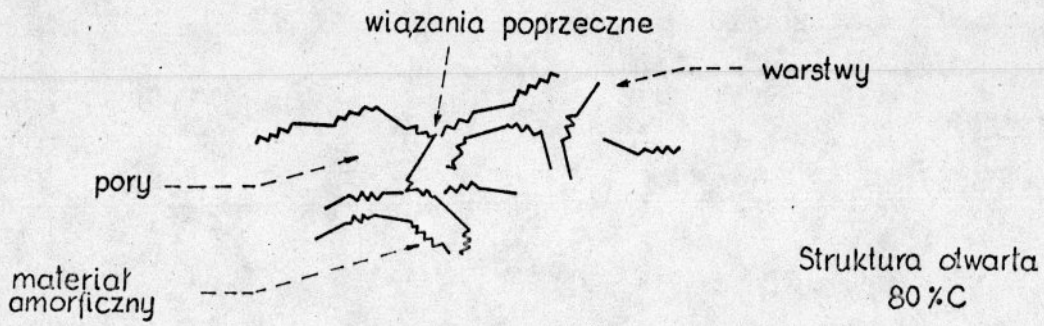
Na podstawie badań rentgenograficznych witrytów z węgla całej skali uwęglania, Hirsh [16] ustalił, że organiczna substancja węglowa ma budowę lamelarną. Lamelle złożone ze skondensowanych aromatycznych pierścieni tworzą warstwy grafitopodobne, które wykazują tendencję do równoległego układania się w większe jednostki zwane krystalitami. Na peryferiach skondensowanych struktur aromatycznych występują obszary węgla nieuporządkowanego łańcuchy alifatyczne, układy alicykliczne i mostkowe.

Hirsch wyróżnił trzy typy struktur występujących w węglach - otwartą, typu cieczy i antracytową /rys. 1/.

Van Krevelen [15] najlepsze własności koksownicze węgla o średnim stopniu uwęglania tłumaczy występowaniem w tych węglach struktury typu cieczy. Lamelle węgla koksujących są dostatecznie duże, ażeby dostarczać w procesie rozkładu termicznego odpowiednio trwałych, dość ruchliwych rodniczków, wpływających na mięknięcie układu karbonizacyjnego.

W węglach niżej uwęglonych między stosunkowo małymi lamelami występują wiązania typu chemicznego. Lamelle tych węgla podczas ogrzewania dają nietrwałe rodniczki, szybko reagujące do utworzenia półkoksów, dlatego węgle niskouwęglone nie przechodzą w stan plastyczny w czasie ogrzewania, bądź przechodzą tylko w nieznacznym stopniu.

Lamelle węgla wysokouwęglonych, wskutek występowania między nimi znacznych sił typu van der Waalsa, wykazują dużą stabilność termiczną. Rodniczki utworzone podczas rozkładu tych węgla są trwałe, lecz nieruchome. Węgla o wysokim stopniu uwęglania



Rys.1 Struktura węgla wg Hirscha [16].

nie mięknią podczas ogrzewania.

Wypadkowa dwóch efektów - zanikanie wiązań chemicznych i występowanie oddziaływań fizycznych - jest najszlubsza w węglach koksujących, stąd lamele tej grupy węgla wykazują najwyższy stopień ruchliwości. Siły wiązania występujące pomiędzy cząsteczkami węgla koksujących są mniejsze niż siły działające pomiędzy cząsteczkami węgla o innym stopniu uwęglenia.

Szczegółowy przegląd prac dotyczących własności koksowniczych składników petrograficznych węgla i ich struktury został podany przez Kidawę [17].

Podstawowym składnikiem węgla tworzącym koks jest wityrynit. Własności koksownicze przyjmują optymalne wartości dla wityrynitów z węgla o średnim stopniu uwęglenia. Wityrynity węgla płomiennych, chudych i antracytowych nie mięknią w czasie ogrzewania.

Egzynity, w skład których wchodzi więcej związków alifatycznych i alicyklicznych niż w wityrynitach, w całym zakresie uwęglenia przechodzą w stan plastyczny. W procesie ogrzewania egzynitów zachodzi intensywne wydzielanie się produktów lotnych, ułatwione niską lepkością masy plastycznej.

Mikrynity mięknią na granicy ziaren. Rdzenie jednostek strukturalnych mikrynitów są nieco większe niż wityrynitów.

Fuzynity wyodrębnione z węgla całej skali uwęglenia nie posiadają żadnych własności koksowniczych, odznaczają się największą odpornością termiczną.

2.2. Mechanizm procesu koksowania

Podczas ogrzewania węgla bez dostępu powietrza w ich organicznej masie zachodzą złożone chemiczne i fizykochemiczne przemiany, w wyniku których powstają w różnej ilości produkty termicznego rozkładu - stałe i gazowe.

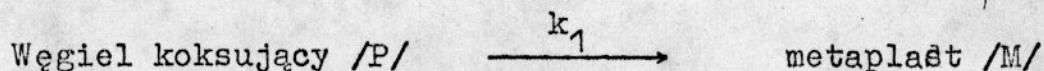
Proces termicznego rozkładu substancji węglowej, jak i węglowodorów aromatycznych, ma charakter rodnikowy [18-25].

Cennych informacji o przemianach substancji węglowej w czasie jej ogrzewania dostarczają badania prowadzone na węglodorach aromatycznych i innych związkach, o strukturach podobnych do występujących w węglu.

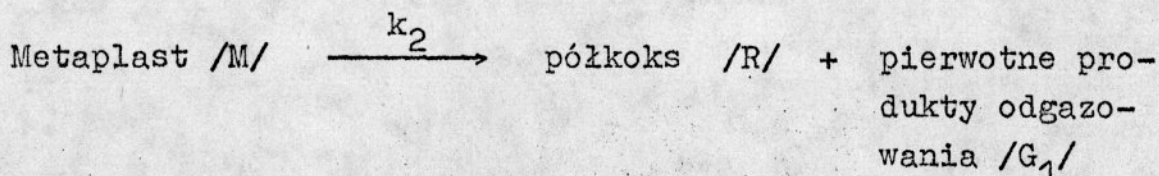
Według Singera [26] mechanizm rodnikowy dzieli się na następujące etapy :

- rozerwanie wiązań w miejscach najbardziej reaktywnych z utworzeniem wolnych rodników,
- przemiana wolnych rodników w trwalsze struktury cząsteczkowe,
- polimeryzacja rodników,
- usunięcie wodoru ze spolimeryzowanych struktur.

Van Krevelen [27] , Chermin i Van Krevelen [28] kinetykę mięknięcia węgla koksujących przedstawili następująco : węgiel /P/ przy ogrzewaniu przechodzi w metaplast /M/, w skład którego wchodzi termobituminy.



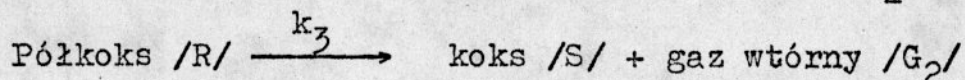
Jest to reakcja depolimeryzacji, w wyniku której tworzy się niestabilna pośrednia faza metaplastu odpowiedzialna częściowo za stan plastyczny. Powstały metaplast z kolei rozkłada się na półkoks /R/ i gaz pierwotny /G₁/.



Reakcja ta odpowiada procesowi krakowania, podczas którego wydziela się smoła, odszczepiają się grupy niearomatyczne.

Zachodzi następnie kondensacja metaplastu i tworzenie się półkoku.

Półkoks rozpada się na koks /S/ i gaz wtórny /G₂/.



gdzie k_1 , k_2 , k_3 są stałymi szybkości rozpadu węgla i tworzenia się metaplastu.

Ostatnia reakcja jest reakcją odgazowania wtórnego, następuje łączenie się jednostkowych elementów budowy półkoksu wskutek wydzielania się metanu i wodoru oraz tworzenie się koksu.

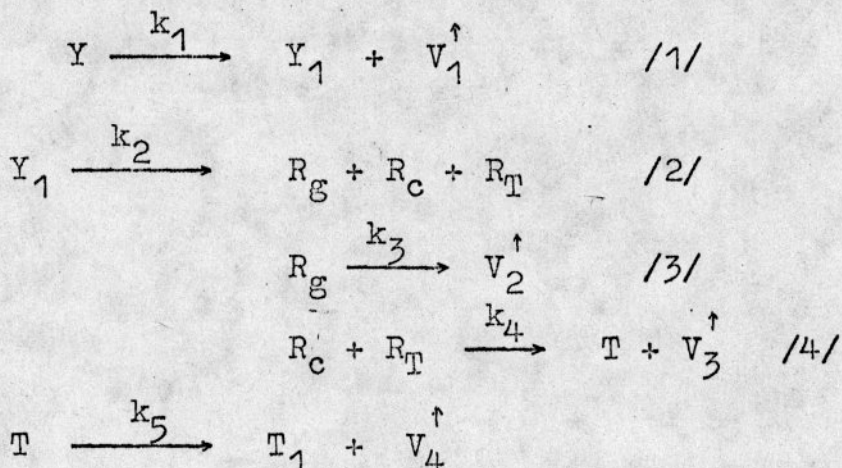
Gdy energia aktywacji reakcji rozpadu metaplastu jest równa energii aktywacji dla reakcji przechodzenia węgla w metaplast, a temperatura maksymalnej szybkości odgazowania jest około 20°C wyższa od temperatury maksimum stężenia metaplastu, wtedy węgiel wykazuje dobre własności koksoownicze. Termobituminy tych węgli cechuje wystarczająca odporność na rozkład termiczny. Jeśli energia aktywacji reakcji rozpadu metaplastu jest mniejsza od energii aktywacji dla reakcji powstawania, a termobituminy ulegają rozkładowi w niższych temperaturach, wtedy węgiel nie mięknie w czasie ogrzewania.

W przypadku węgli wysokowęglonych, chudych i antracytowych, nie zachodzi żaden proces depolimeryzacji prowadzący do powstania metaplastu.

Berkowitz [30] proces koksowania węgli dzieli na trzy etapy:

- w temperaturze do około 673 K zachodzą reakcje na peryferiach układów skondensowanych - utrata grup CO₂, OH, OCH₃ i częściowo CH₃,
- w zakresie temperatur 673-923 K następuje dalsze usuwanie ugrupowań bocznych i rozwijanie układów aromatycznych,
- w temperaturze powyżej 923 K zachodzą głównie przemiany strukturalne.

Privałow i Skljjar [31] mechanizm termicznego rozkładu węgla opisują równaniami :



gdzie Y, Y_1 - węgiel wyjściowy i po wstępnym ogrzaniu,
 R_g, R_c, R_T - wolne rodniki tworzące w danej temperaturze
odpowiednio produkty gazowe, ciekłe, stałe,
 T, T_1 - produkty stałe różnych stopni kondensacji,
 V_1-V_4 - produkty gazowe,
 k_1-k_5 - stałe szybkości reakcji

Reakcja /1/ jest związana z utratą wilgoci i wydzielaniem nisko cząsteczkowych gazów. W reakcji /2/ zachodzi właściwy rozkład substancji węglowej z utworzeniem rodników, które w wyniku rekombinacji i dysproporcjonowania tworzą gazowe, ciekłe i stałe produkty, które z kolei ulegają dalszym przemianom. Przejście węgla w stan plastyczny jest uwarunkowane reakcją /2/. Reakcja /4/ odpowiada wielofazowej rodnikowej polikondensacji prowadzącej do zestalenia masy plastycznej i utworzenia półkoku. Reakcja /5/ zachodzi po zestaleniu masy plastycznej w fazie stałej, ma duży wpływ na tworzenie się określonej struktury koksu. O procesie spiekania się węgla decydują reakcje /1/, /2/ i /4/.

Reakcje /1/ - /5/ stanowią tylko uogólniony schemat termicznej destrukcji węgla. W procesie ogrzewania węgla zachodzi wiele innych reakcji, mających pewne znaczenie w szczegółowym opisie procesu przejścia węgla w stan plastyczny i utworzenia półkoku.

2.3. Proces tworzenia się optycznie anizotropowej struktury koksu w procesie karbonizacji węgla i substancji bitumicznych

Liczne badania wykazały, że tworzenie się anizotropowej struktury w procesie karbonizacji substancji przechodzących w stan plastyczny /paki węglowe, ekstrakty węglowe, pozostałości naftowe, związki organiczne, węgle koksujące/ zachodzi poprzez wydzielenie się mezofazy o własnościach nematycznego ciekłego kryształu z izotropowej masy plastycznej.

2.3.1. Ogólna charakterystyka ciekłych kryształów

Ciekłe kryształy nie stanowią oddzielnej klasy związków chemicznych, a są szczególnym stanem materii pośrednim między krystalicznym ciałem stałym a cieczą izotropową [32-37]. Zjawiska związane z istnieniem fazy ciekłokrystalicznej zostały zaobserwowane po raz pierwszy w 1888 roku przez Reinitzera [38]. Substancje ciekłokrystaliczne nazywa się mezogenami lub mezo-fazami.

W stanie ciekłokrystalicznym substancja jest cieczą i wykazuje właściwe cieczom cechy mechaniczne przy jednoczesnym wykazywaniu anizotropii własności mechanicznych, elektrycznych, magnetycznych i optycznych. Anizotropia własności fizycznych ciekłych kryształów jest następstwem zachowania większego niż w cieczach uporządkowania. Molekuły tych substancji są sztywne, dość silnie wydłużone, pręto-podobne, bez odgałęzień bocznych mogących przeszkadzać w procesie ich wzajemnego przestrzennego porządkowania się. Im większa jest liczba pierścieni benzenowych w molekułe, tym większą zdolność występowania w stanie ciekłokrystalicznym wykazuje dana substancja.

W literaturze istnieją dwa podziały ciekłych kryształów. Pierwszy uwzględnia sposób powstawania fazy mezomorficznej, drugi - charakter uporządkowania dalekiego zasięgu. Według pierwszego podziału ciekłe kryształy dzielą się na termotropowe i liotropowe.

Ciekłe kryształy termotropowe są substancjami charakteryzującymi się zdolnością odwracalnego przechodzenia w stan ciekłokrystaliczny pod wpływem zmian temperatury.

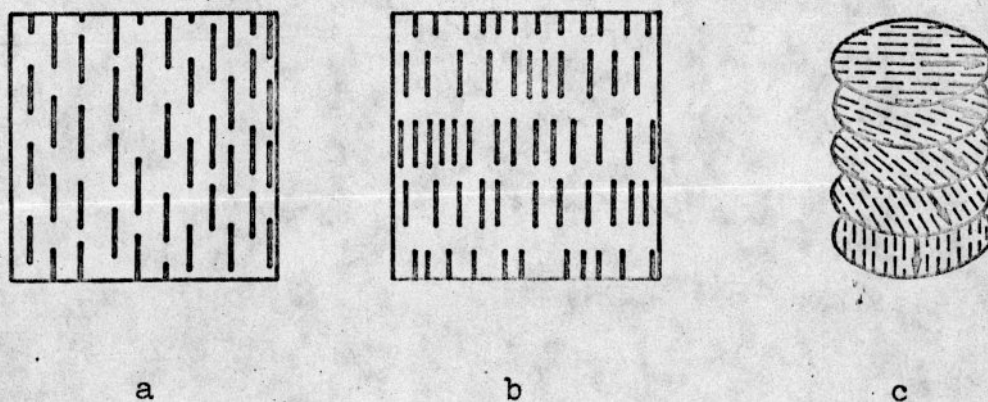
Ciekłe kryształy liotropowe są stężonymi roztworami niektórych substancji charakteryzujących się podłużnym kształtem cząsteczek.

Według drugiego podziału ciekłe kryształy dzielą się na nematyczne, smektyczne i cholesterolowe /rys. 2/.

Najprostsze struktury mezomorficzne stanowią nematyczne ciekłe kryształy. Uporządkowanie w nematycznych ciekłych kryształach polega na zorientowaniu długich osi molekuł równoległe lub prawie równoległe do siebie, a środki ciężkości molekuł nie leżą

w jednej płaszczyźnie, lecz mają całkowitą swobodę przemieszczenia się w przestrzeni.

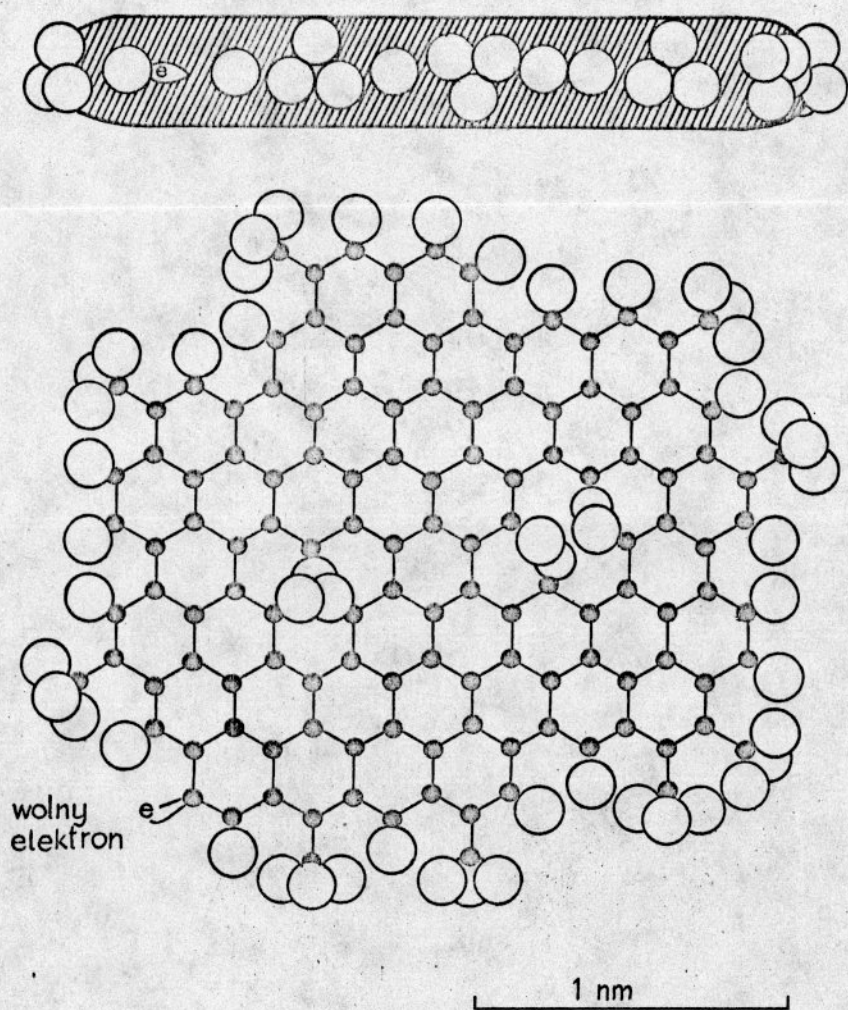
Wzajemne równoległe porządkowanie się wydłużonych molekuł w ciekłych kryształach wywołane jest ich ukierunkowanym oddziaływaniem na siebie. Siły tego oddziaływania są dość słabe i mają naturę fizyczną.



Rys. 2 Schemat uporządkowania molekularnego w :
a/ nematycznych ciekłych kryształach,
b/ smektycznych ciekłych kryształach,
c/ cholesterolowych ciekłych kryształach.

Faza nematyczna odróżnia się od innych /smektycznej, cholesterolowej/ również tym, że oddziela się od cieczy izotropowej w postaci kropelek, które następnie ulegają koalescencji tworząc teksturę nematyczną. Tekstury molekularne znalezione w ciekłych kryształach są bardzo dobrze widoczne w świetle spolaryzowanym.

W procesie karbonizacji substancji pako-podobnych powstają płaskie molekuly składające się z powiązanych pierścieni heksagonalnych o średnim ciężarze cząsteczkowym około 2000 i średnicy około 2,5 nm. Na rysunku 3 przedstawiono hipotetyczną cząsteczkę mezofazy o ciężarze około 1600 [40].



Rys.3 Hipotetyczna cząsteczka mezofazy /wg Zimmera i White'a
[39] /

Te "dyskowe" w kształcie molekuly są zupełnie różne od molekuł występujących w typowych ciekłych kryształach, ale mają taką samą symetrię - rotację wokół osi. Dla pręto-podobnych molekuł jest to rotacja wokół długiej osi molekuly, a dla "dyskowych" /lamelarnych/ molekuł oś rotacji jest prostopadła do płaszczyzny cząsteczki, przechodzi przez środek masy.

Zaproponowano więc, aby lamelarne termotropowe układy powstałe w procesie karbonizacji traktować tak samo, jak klasyczne pręto-podobne nematyczne układy.

W oparciu o takie podejście do układu ciekłych kryształów omawia się tworzenie się optycznie anizotropowego koksu w procesie karbonizacji substancji pochodzenia karbo- i petrochemicznego.

2.3.2. Ciekłe kryształy a mezofaza

Mezofaza czyli faza przejściowa między izotropową cieczą pirolityczną a anizotropowym koksem, posiada szereg własności analogicznych do własności klasycznych ciekłych kryształów [41-43] :

- własności plastyczne [44] ;
- wysoki stopień optycznej anizotropii [45-48] ;
- porządkowanie się molekuł pod wpływem działania pola magnetycznego [49-51] ;
- orientowanie się molekuł równoległe względem zawartych w niej lub ograniczających powierzchni [52] ;
- efekt eutektyczny [53,54] ;
- włączanie substancji nie tworzących ciekłych kryształów [55] .

Istnieją również dowody na to, że mezofazy nie można w pełni traktować jako układu ciekłych kryształów [41, 42] :

- mezofaza tworzy się nieodwracalnie;
- energie aktywacji tworzenia mezofazy odpowiadają raczej chemicznym procesom, a nie fizycznym;
- wzrost ciężaru molekularnego świadczy o chemicznym charakterze procesów prowadzących do powstania mezofazy;

- odległości między molekułami zmniejszają się z czasem w stałej temperaturze, co wskazuje na chemiczne procesy zachodzące w mezofazie po jej utworzeniu.

Z rozważań tych wynika, że mezofaza w układach karbonizacyjnych wykazuje strukturalne podobieństwo do nematycznych ciekłych kryształów, ale jej tworzenie jest procesem chemicznym. Można przyjąć, że mezofaza jest strukturalną analogią, prawdopodobnie pseudomorfem przejściowej fazy ciekłokrystalicznej, gdzie oddziaływania van der Waalsa orientują molekuly, zanim utworzą się międzycząsteczkowe wiązania chemiczne.

2.3.3. Tworzenie się mezofazy w procesie karbonizacji substancji pochodzenia karbo- i petrochemicznego

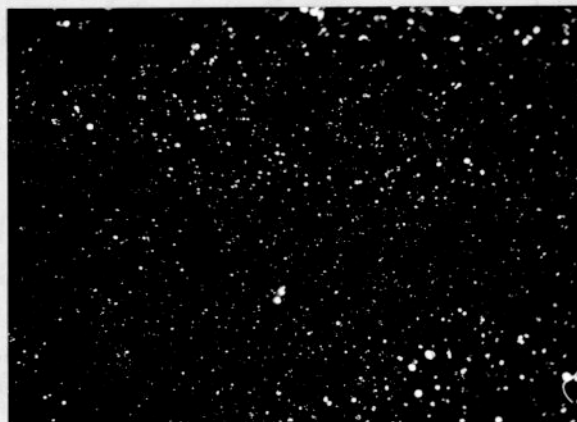
Taylor [45], Brooks i Taylor [46-48] jako pierwsi wykazali, że tworzenie się optycznie anizotropowej struktury w procesie karbonizacji substancji przechodzących w stan plastyczny, zachodzi poprzez wydzielenie się mezofazy.

Badania nad procesem tworzenia się mezofazy podczas karbonizacji paków węglowych, pozostałości naftowych, ekstraktów węglowych, związków aromatycznych prowadzili White [44], White i współpracownicy [56-58], Whittaker i Grindstaff [59], Marsh i współpracownicy [41-43, 52, 53, 55, 60-68], Mochida i Marsh [69,70], Mochida i współpracownicy [71-77], Averina i współpracownicy [78], Jasieńko i Świetlik [79-84].

W czasie karbonizacji substancji, w wyniku wewnątrz- i międzycząsteczkowych przegrupowań oraz reakcji kondensacji powstają nowe, płaskie cząsteczki zdolne do tworzenia ciekłych kryształów. Następuje wzrost średniego ciężaru molekularnego układu karbonizacyjnego [41, 42, 52, 61, 62, 65, 85]. Główną reakcją w procesie karbonizacji wielu związków organicznych, jak antracen, fenantren, chryzen, piren, naftacen, jest odwodorniająca dimeryzacja, trimeryzacja itd., prowadząca do dużych skondensowanych aromatycznych cząsteczek [61, 62].

Ze wzrostem temperatury karbonizacji rośnie płynność układu,

co wiąże się ze zwiększeniem ruchliwości cząsteczek, a więc prawdopodobieństwem oddziaływań powierzchniowych między cząsteczkami. Fizyczne oddziaływania powierzchniowe promotują tworzenie nematycznych ciekłych kryształów z płaskich, aromatycznych molekuł i stabilizują układ na wystarczająco długi czas dla procesu ich wzrostu - inne cząsteczki adsorbują się na zarodkach nematycznych ciekłych kryształów. Jeśli czas trwania jest dostatecznie długi, między cząsteczkami zarodków ciekłych kryształów tworzą się chemiczne wiązania, co oznacza utratę ich zdolności do odwracalnej dysocjacji [86]. Powstaje polimeryzacyjna mezofaza. Jest ona rozpoznawalna pod postacią anizotropowych kulek na tle izotropowego ośrodka /rys. 4/.

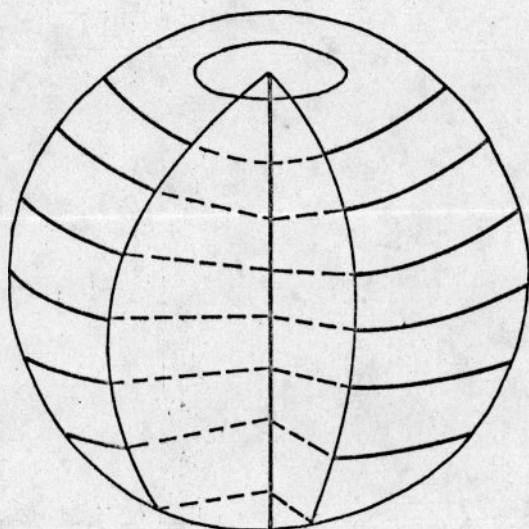


Rys. 4 Zdjęcie mikroskopowe cząstek mezofazy na tle izotropowego ośrodka w procesie karbonizacji ekstraktu węglowego [81]
/światło spolaryzowane, powiększenie $\sim 250\times$ /

Przy średnicy $0.1\ \mu\text{m}$ cząstki mezofazy są wykrywane przy pomocy mikroskopu elektronowego.

Molekularne uporządkowanie w cząstkach mezofazy /najczęściej sferycznych/ jest bardzo podobne do orientacji występującej w nematycznych ciekłych kryształach.

Brooks i Taylor [46-48], stosując dyfrakcję elektronów wykazali, że kule mezofazy składają się z lamelarnych molekuł ułożonych prawie równoległe względem siebie w kuli i jednocześnie równoległe do jednej płaszczyzny w kuli. Morfologię kuli mezofazy "Brooks \propto Taylor" przedstawiono na rysunku 5.



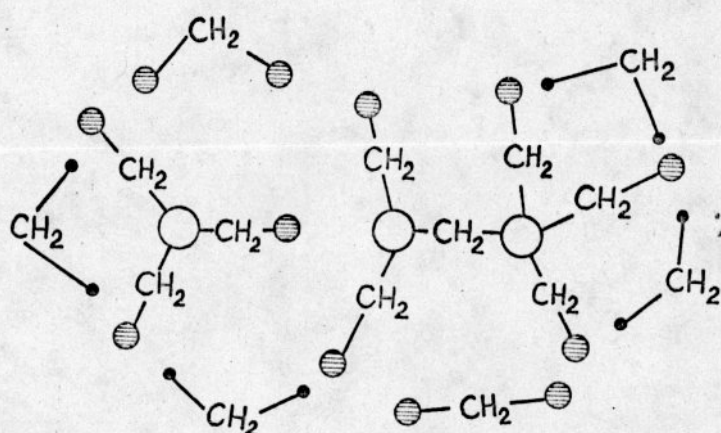
Rys. 5 Uporządkowanie molekuł w kulach mezofazy
/wg Brooksa, Taylora [48]/

W niektórych układach występują kule mezofazy o innej strukturze, a mianowicie o strukturze typu "Honda", "Kovac \propto Lewis", "Hüttinger" [40]. Spotyka się jednak dość często cząstki mezofazy nie-sferyczne, o kształtach nieregularnych bądź wydłużonych /spaghetti - type, lemon - like, rod - like/ [65, 75, 77, 87, 88].

Mochida, Maeda i Takeshita [71] badali mechanizm tworzenia się kul mezofazy, wyodrębnionych z różnych paków. Stwierdzili, że płaskie cząsteczki - składowe kul mezofazy w temperaturze 673 K - są wielkości 0.6 - 1.5 nm, co odpowiada niewielkim skondensowanym układom pierścieniowym o ciężarze molekularnym 150-180. Pomiary ciężaru molekularnego natomiast wykazały,

że kule mezofazy zawierają cząsteczki o ciężarze w zakresie 400-3000.

To nasunęło przypuszczenie, że względnie małe skondensowane układy w kulach mezofazy są powiązane przez mostki metylenowe [71,89]. Oddziaływania typu van der Waalsa promotują powstawanie płaskich "dysków" w kuli /rys. 6/.



Rys. 6 Model "dysku" w kuli mezofazy
/wg Mochidy, Maedy i Takeshity [71]/

W ujęciu Walkera [90] tworzenie się kul mezofazy jako typu ciekłych kryształów jest wynikiem następujących czynników:

- wzrostu ilości aromatycznych molekuł o dużych wymiarach w układzie karbonizacji, co jest wynikiem odwodornienia i kondensacji,
- wzrostu ruchliwości płaskich molekuł ze wzrostem temperatury karbonizacji, stąd rośnie możliwość ich uporządkowania,
- wzrostu prawdopodobieństwa uporządkowania, gdy płaskie molekuly rosną; nabierają znaczenia siły przyciągania van der Waalsa między nimi.

Z postępującym wzrostem temperatury karbonizacji kule mezofazy rosną kosztem otaczającej izotropowej cieczy lub w wyniku koalescencji dwóch lub więcej kul. Wynikiem koalescencji może być nowa kula, raczej o prostej strukturze, jeśli jest brak sił hamujących, lub cząstka mezofazy bardziej skomplikowana w kształcie, gdy koalescencja jest ograniczona przez chemiczne i fizyczne oddziaływania. Na rysunku 7 przedstawiono zdjęcia obrazujące kolejne etapy koalescencji w procesie karbonizacji ekstraktu z węgla ortokoksowego [82].

Marsh i Walker [85] podkreślają, że tworzenie się i wzrost mezofazy zależą głównie od wielkości, stopnia planarności i stężenia odpowiednich molekuł oraz od temperatury karbonizacji i płynności układu karbonizacyjnego.

Zasięg koalescencji jest funkcją plastyczności mezofazy [42]. Plastyczność mezofazy w zakresie temperatur, w którym zachodzi koalescencja, zależy od stopnia polimeryzacji lub usieciowania mezofazy oraz od komplanarności składowych molekuł.

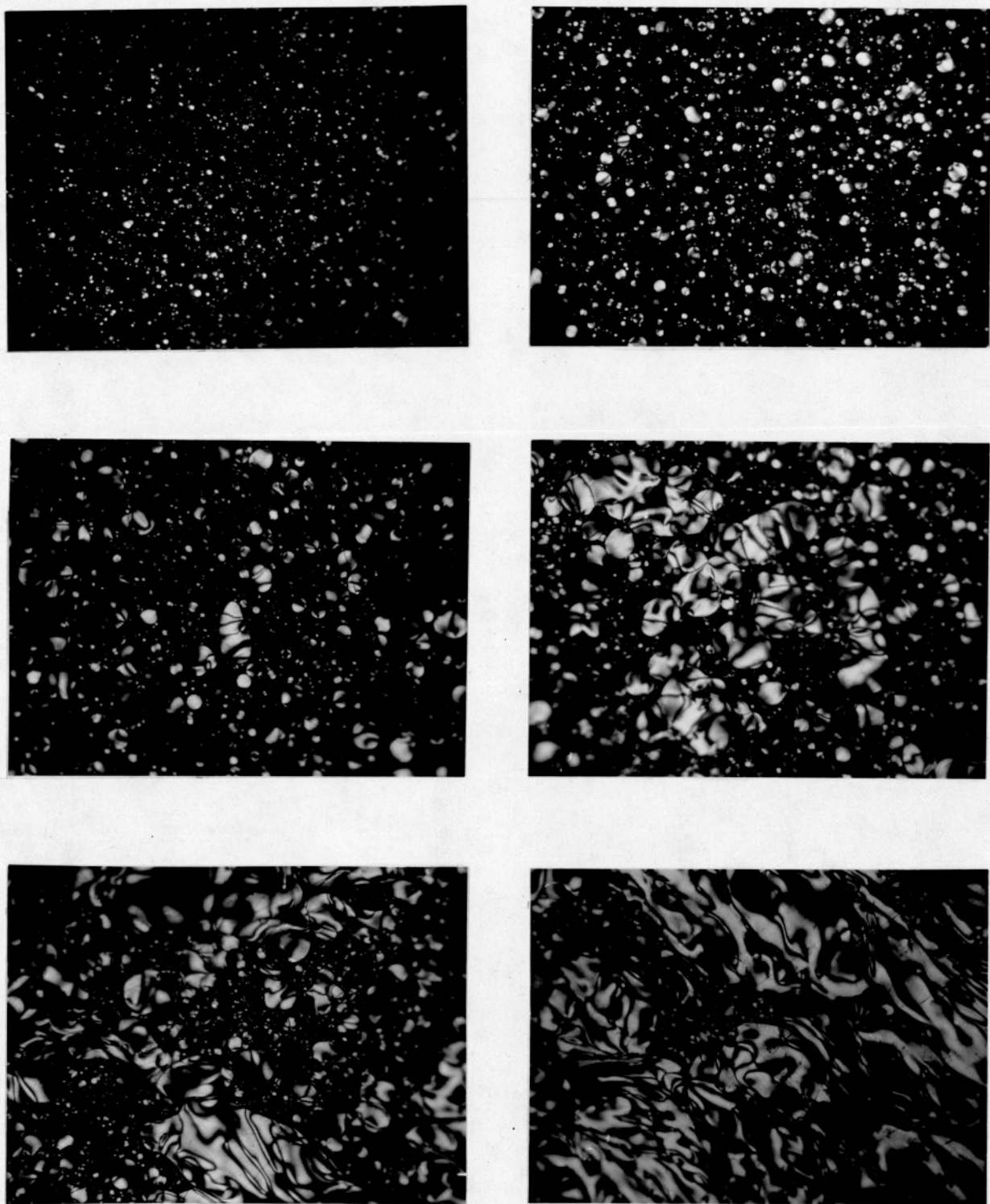
Im wyższy jest stopień polimeryzacji, tym niższa jest plastyczność mezofazy. Stopień polimeryzacji zależy od chemicznej reaktywności molekuł [91,92]. Jeśli reaktywność jest wysoka, wtedy w stosunkowo niskich temperaturach stopień polimeryzacji jest duży i mezofaza jest mało plastyczna.

Struktury nie-komplanarne mogą hamować względny ruch kul mezofazy konieczny do tego, aby zaszła koalescencja.

Mezofaza o niskiej plastyczności charakteryzuje się nie-sferycznym kształtem i niewielką zdolnością do koalescencji. Mezofaza o dużej plastyczności ma kształt sferyczny, łatwo ulega koalescencji.

Rozróżnia się trzy typy wzrostu i koalescencji kul mezofazy [52] :

a/ Kule mezofazy powstają w wąskim zakresie temperatur, następnie rosną zachowując jednolite wymiary ze wzrostem temperatury karbonizacji. W procesie koalescencji kul tworzą się duże obszary optycznie anizotropowe, powyżej 25 μm , zwane domenami.



Rys.7 Etapy koalescencji mezofazy w procesie karbonizacji ekstraktu węglowego [82] /światło spolaryzowane, powiększenie ~ 250x/

Procesy takie zachodzą podczas karbonizacji substancji jednorodnych pod względem chemicznym, na przykład acenaftylenu.

- b/ Kule mezofazy powstają w różnym czasie i rosną z różną szybkością. Koalescencja tych kul - o dużym zakresie wielkości - daje domeny o różnych wymiarach. Obserwuje się to w procesie karbonizacji pozostałości naftowych.
- c/ Kule mezofazy powstają w wąskim zakresie temperatur, lecz rosną tylko do stosunkowo małych wymiarów. Podczas koalescencji tworzą się niewielkie mozaikowe obszary wielkości około $2 \mu\text{m}$. Zjawiska te występują w procesie karbonizacji związków heterocyklicznych.

Zasięg domen lub obszarów mozaikowych ustala się w punkcie resolidacji. Struktura utworzona w półkoksie zostaje zasadniczo zachowana w koksie, ulega nieznacznej modyfikacji przy dalszej obróbce termicznej.

Fiałkov i współpracownicy [93] nieco inaczej interpretują tworzenie się optycznie anizotropowych struktur podczas karbonizacji. Proces karbonizacji paku węglowego dzielą na trzy etapy :

- a/ W zakresie temperatur do 673 K zachodzą reakcje rozkładu i polikondensacji oraz wzrost stężenia wolnych rodników.
- b/ W temperaturze 673 K następuje łączenie się uprzednio rozerwanych wiązań C i powstawanie nowych wiązań C-C, co prowadzi do wzrostu układów złożonych z pierścieni aromatycznych. Tworzy się uporządkowana struktura ciekłych kryształów - sferolitów, których wymiary rosną ze wzrostem temperatury. W zakresie 673-723 K stężenie wolnych rodników nie zmienia się.
- c/ W zakresie temperatur 723-733° K zachodzą wewnątrzcząsteczkowe przemiany polegające głównie na odwodornieniu i szybkim wzroście stężenia wolnych rodników. Te przemiany inicjują reakcje kondensacji mezofazy prowadzące do powstania stałego półkoks.

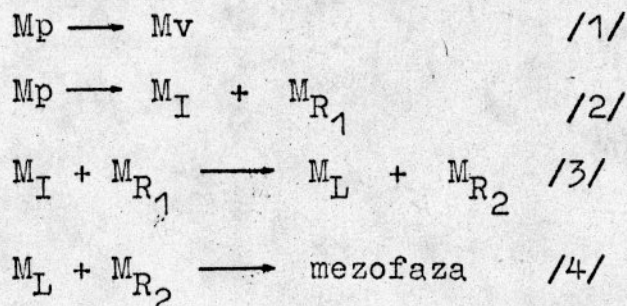
Jasieńko i Świetlik [79-84] prowadzili badania nad zachowaniem się ekstraktów podczas ogrzewania, otrzymanych uwodornionym olejem antracenowym z węgla od gazowo-płomiennego do ortokoksowego. Stwierdzono, że zakres temperatur tworzenia się mezofazy rośnie w miarę wzrostu stopnia uwęglenia ekstrahowanego węgla. Zmiany składu elementarnego, gęstości rzeczywistej, parametrów strukturalnych - stopnia upakowania warstw, wysokości krystalitów wskazują, że w zakresie temperatur tworzenia się mezofazy następuje wzrost aromatyczności i stopnia uporządkowania struktury.

Mochida i współpracownicy [72-74] badali zachowanie się frakcji rozpuszczalnych i nierozpuszczalnych paków węglowych /w benzenie, chinolinie/ wobec temperatury. Wykazano, że aromatyczność, obecność mostków metylenowych, brak heteroatomów promotują wzrost i koalescencję mezofazy. Frakcje rozpuszczalne paków tworzą zwykle koksy o strukturze anizotropowej o większych jednostkach niż wyjściowe paki.

Badania Jasieńki i współpracowników [84] nad rolą frakcji rozpuszczalnych i nierozpuszczalnych w benzenie ekstraktów antracenowych wskazują, że wydzielenie z ekstraktów składników lżejszych znacznie obniża zdolność do tworzenia struktur anizotropowych o większych jednostkach.

W literaturze mniej uwagi poświęcono kinetyce tworzenia się mezofazy [94-99].

Marsh i Walker [85] mechanizm tworzenia mezofazy przedstawiają następująco :



gdzie :

M_p - cząsteczki substancji wyjściowej,

M_v - cząsteczki produktów lotnych,

M_I - cząsteczki związków przejściowych,

M_{R_1}, M_{R_2} - wolne rodniki powstałe w procesie pirolizy,

M_L - cząsteczki o dużych wymiarach, około 1400 j.m.a.

Reakcja /1/ jest związana z wydzielaniem gazów. W reakcji /2/ cząsteczki substancji wyjściowej nie tworzące produktów lotnych polimeryzują, dając w efekcie związki przejściowe i wolne rodniki, które w wyniku dalszej polimeryzacji tworzą cząsteczki i wolne rodniki na tyle duże, aby powstały lamelarne nematyczne ciekłe kryształy /3/. Czy reakcja /4/ odpowiada tworzeniu się mezofazy, jest sprawą ciągle dyskusyjną [85,99], a interpretacja danych kinetycznych jest utrudniona z powodu niejednorodności układów karbonizacyjnych, jakimi są pak węglowy czy pozostałość naftowa [94-98].

Bardzo użytecznymi w badaniach procesu tworzenia się mezofazy podczas karbonizacji, struktury obszarów optycznie anizotropowych są metody mikroskopowe - mikroskopia optyczna i skaningowa mikroskopia elektronowa [86, 90, 100-105]. Stosowanie światła spolaryzowanego w mikroskopie optycznym pozwala na obserwację obszarów optycznie anizotropowych o różnym kształcie, wielkości i natężeniu optycznej anizotropii. W oparciu o obserwacje mikroskopowe produktów karbonizacji Jasieńko [5, 106], Patrick, Reynolds i Shaw [107], Sanada i współpracownicy [108] dokonali klasyfikacji optycznej tekstury kokosów.

Zmiany orientacji molekuł można obserwować stosując płytki gipsowe w mikroskopie optycznym [98, 100, 101]. Jeśli badana próbka obraca się względem płaszczyzny polaryzacji, to w świetle odbitym obserwuje się zmianę koloru od żółtego przez niebieski do czerwonego. Obszary podobnie zorientowane wielkości¹⁰⁰ $< 5 \mu m$, wielokolorowe, określono jako obszary

mozaikowe, natomiast większe od 5 do 100 μm , jednokolorowe, nazwano domenami. Obszary izotropowe są zawsze koloru purpurowego bez względu na obrót stolika.

Techniką stosowaną do bezpośrednich obserwacji próbki podczas ogrzewania jest "hot - stage" mikroskop czyli połączenie mikroskopu optycznego ze stolikiem, w którym umieszczony jest piec elektryczny z badaną próbką [86, 102].

Tworzenie mezofazy można śledzić również za pomocą pomiaru zmian rozpuszczalności układu karbonizacyjnego. Podczas ogrzewania rozpuszczalność układu maleje. Stosując ekstrakcję ogrzewanego materiału chinolną można wydzielić mezofazę na danym etapie karbonizacji. Większość cząstek mezofazy jest zgromadzona we frakcji nierozpuszczalnej w chinolinie. Chwastiak i Lewis [109] podkreślają, że rozpuszczalność mezofazy nie może być jednak uniwersalnym kryterium ilości mezofazy.

2.3.4. Czynniki wpływające na rozwój mezofazy w procesie karbonizacji

Badania nad karbonizacją modelowych związków organicznych [49, 52, 62, 69, 70, 94, 110-118] przyczyniły się w znacznym stopniu do wyjaśnienia procesu tworzenia się mezofazy i określenia czynników wpływających na jej wzrost i koalescencję w substancjach pochodzenia karbo- i petrochemicznego, a więc w substancjach bardziej złożonych.

W badaniach często stosowano technikę karbonizacji pod wysokim ciśnieniem [47, 63, 110-112]. Wykazano, że podczas karbonizacji pod ciśnieniem większym od 70 MN m^{-2} zachodzi ograniczenie procesów koalescencji mezofazy. Pozwoliło to na określenie, przy pomocy skaningowej mikroskopii elektronowej, wymiaru i kształtu cząstek mezofazy, które nie uległy koalescencji.

Wzrost i koalescencja mezofazy w danych warunkach karbonizacji zależy od składu chemicznego i budowy wyjściowej substancji [49, 52, 53, 59, 63, 108, 119]. Chemiczna reaktywność składowych molekuł, reakcje przejściowe, jak również stereo-chemia między-

cząsteczkowej kondensacji determinują strukturę otrzymanego produktu [49, 62, 69, 70, 85] .

Stopień rozwoju mezofazy zależy od jednorodności chemicznej izotropowej fazy plastycznej, obecności substancji, które nie tworzą ciekłych kryształów, ale mogą być włączone do mezofazy, obecności inertnych ciał stałych i heteroatomów.

Jednorodność chemiczna izotropowej fazy plastycznej w procesie karbonizacji

Procesy wzrostu ciekłych kryształów są ograniczone wtedy, jeżeli tylko niektóre cząsteczki składowe je tworzą, bądź istnieje różnica temperatury /około 40 deg/, w której powstają ciekłe kryształy z różnych cząsteczek składowych.

Marsh i współpracownicy [55] badali, jak związki o różnej reaktywności chemicznej /naftalen, fenantren, antracen, acenftylen/ i różnych zakresach temperaturowych tej reaktywności oddziałują na procesy wzrostu ciekłych kryształów.

Ko-karbonizacja tych czterech związków w stosunku 1 : 1 : 1 : 1 zachodzi przy wzajemnej akomodacji licznych przejściowych produktów pirolizy, powstają anizotropowe kule wielkości 15 μm .

W procesie karbonizacji większych cząsteczek organicznych, o ciężarze cząsteczkowym rzędu kilkuset, tworzą się nieregularne w kształcie struktury anizotropowe wielkości 0.2 - 3 μm , znacznie mniejsze od powstających ze związków o niższym ciężarze cząsteczkowym, jak fenantren. Mniejsze cząsteczki wykazują większą podatność na procesy wzrostu ciekłych kryształów. Szybkość wzrostu ciekłych kryształów zależy od szybkości tworzenia się odpowiednio ukształtowanych cząsteczek oraz ich ruchliwości.

Obecność substancji, które nie tworzą ciekłych kryształów, ale mogą być włączone do mezofazy

Ciekłe kryształy mogą akomodować substancje, które w innym przypadku byłyby izotropowe. Substancje te przyjmują preferowane

orientacje ciekłych kryształów.

Dwufenyl daje izotropowy koks w procesie karbonizacji. Dodatek dwufenylu w ilości 10% wag. do antracenu, który tworzy kule mezofazy wielkości około $20 \mu\text{m}$, zostaje włączony do mezofazy bez obniżenia wymiarów jej kul [55].

Obecność inertych ciał stałych

W karbonizow^{an}ej substancji węglowej występują tzw. związki resztkowe, które nie tworzą ciekłych kryształów i nie ulegają włączeniu w strukturę mezofazy. Związki te mogą być adsorbowane na powierzchni cząstek mezofazy ograniczając proces koalescencji podobnie jak składniki zupełnie inertyne, bądź sztucznie wprowadzane substancje nietopliwe.

Wpływ stałych substancji na proces tworzenia się mezofazy zależy od ich charakteru chemicznego i stopnia rozdrobnienia [55, 59, 63, 119, 120].

Substancje stałe o rozdrobnieniu koloidalnym /10 - 50 nm/ ograniczają wzrost i koalescencję mezofazy wskutek gromadzenia się, na zewnętrznych powierzchniach cząstek mezofazy, na przykład sadza [55].

Cząstki grafitu wielkości około $10 \mu\text{m}$ promują wzrost wielkości obszarów optycznie anizotropowych. Na powierzchni ziaren grafitu zachodzi intensywne koalescencja cząstek mezofazy [55, 63]. Stwierdzono również, że w miarę wzrostu części nierozpuszczalnych w chinolinie w wyjściowych pakach węglowych i pozostałościach naftowych następuje spadek wymiaru cząstek mezofazy tworzących się w procesie karbonizacji [63, 119].

Wpływ heteroatomów

Wpływem heteroatomów obecnych w strukturze karbonizowanych substancji na wzrost i koalescencję mezofazy zajmowali się Marsh i współpracownicy [62, 55, 113].

Stwierdzono, że pewna zawartość tlenu może wzmacniać rozwój struktur optycznie anizotropowych, przy czym istotną rolę odgrywa charakter chemiczny tlenu.

Dodatek związków policyklicznych z grupami chinowymi lub związków monocyklicznych z kilkoma tlenowymi grupami funkcyjnymi promotuje proces wzrostu mezofazy lub powoduje powstawanie obszarów optycznie anizotropowych w układach, które pojedynczo karbonizowane dawały izotropowy produkt.

Grupy fenolowe natomiast hamują proces wzrostu mezofazy.

Badania nad wpływem tlenu na rozwój struktur anizotropowych prowadzili Ichnatowicz, Chiche i współpracownicy [121].

W procesie karbonizacji paków węglowych o zawartości tlenu powyżej 7% nie wykryto anizotropowych struktur. Małe, pojedyncze anizotropowe kule o średnicy mniejszej od $1\ \mu\text{m}$ zaobserwowano karbonizując paki węglowe zawierające 5-7% tlenu. Przy zawartości tlenu mniejszej niż 5% zachodzi intensywniejszy wzrost obszarów optycznie anizotropowych. Na rozwój struktur anizotropowych niekorzystnie wpływa utleniające działanie atmosfery otaczającej, powodując wzrost usieciowania układu karbonizacyjnego i spadek własności koksowniczych węgli [122].

Augustyn, Hermon i Marsh [123] badali proces tworzenia się mezofazy podczas karbonizacji związków heterocyklicznych zawierających azot.

Wykazano, że ze wzrostem złożoności struktury związków azotowych maleje wielkość jednostek mezofazy.

Marsh i współpracownicy [113] stwierdzili, że pewne ograniczone ilości związków zawierających azot /karbazol, fenazyne/ mogą być włączone do mezofazy acenaftyleny, nie hamując jej koalescencji. Podobnie dodatek niewielkich ilości związków heterocyklicznych zawierających siarkę do acenaftyleny nie wpływa ujemnie na proces wzrostu i koalescencję mezofazy [124].

Wykazano, że zawartość azotu i siarki w układzie karbonizacyjnym acenaftyleny musiała wynosić ponad 3% wag., aby zapoczątkować pogorządzenie procesów wzrostu mezofazy [113].

Układy tworzące ciekłe kryształy mogą akomodować krytyczną ilość cząsteczek heterocyklicznych, które nie przeszkadzają procesom wzrostu.

Jednakże w miarę rosnącej ilości heteroatomów S, N, O w układzie karbonizacyjnym wyraźnie zmniejsza się wielkość optycznie anizotropowych jednostek [125].

Kimura i współpracownicy [126] potwierdzili, że tlen, azot i siarka wpływają ujemnie na procesy wzrostu i koalescencję mezofazy z węgli i paków, ponieważ zwiększona ilość grup funkcyjnych i wiązań poprzecznych hamuje tworzenie się mezofazy.

2.3.5. Tworzenie się optycznie anizotropowej struktury w procesie koksowania węgla

Zjawisko optycznej anizotropii w substancji koksowej zostało zaobserwowane i opisane po raz pierwszy w roku 1928 przez Ramdohra [128]. Spośród licznych prac dotyczących optycznej tekstury kokсів na uwagę zasługują prace Abramskiego i Mackowsky [129], Mackowsky [130, 131], Alperna [132], Jasieńki [4-6, 100].

Rodzaj tworzącej się struktury koksu w procesie karbonizacji węgla zależy głównie od natury wyjściowej substancji węglowej: typu struktury i jej jednorodności, zdolności do przechodzenia w stan plastyczny oraz od warunków prowadzenia procesu karbonizacji.

W oparciu o systematyczne badania nad węglami kamiennymi i ich witrytami Jasienko [4-6, 106] stwierdził, że struktura kokсів otrzymanych z witrytów jest bardzo charakterystyczna dla poszczególnych typów węgla. Autor przyjął następujące typy optycznej anizotropii: drobnoziarnistą, gruboziarnistą, łuskową, listkową, włóknistą, pasmową i kawałkową.

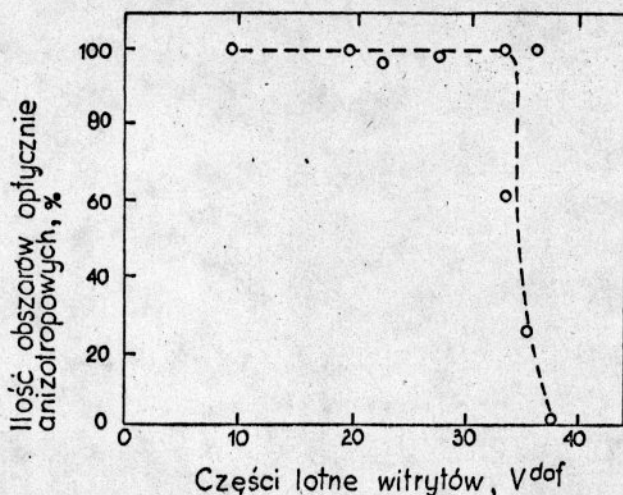
Koksy z witrytów z węgla płomiennych, gazowo-płomiennych i gazowych są optycznie izotropowe. Koksy z witrytów z węgla gazowo-koksowych są optycznie anizotropowe, wykazują anizotropię drobnoziarnistą o słabym i średnim natężeniu. Koksy z witrytów z węgla ortokoksowych charakteryzują się anizotropią drobnoziarnistą o silnym natężeniu i anizotropią gruboziarnistą. W kokсах z witrytów z węgla metakoksowych występują obszary

o anizotropii łuskowej. Anizotropia łuskowa i pasmowa cechuje koks z wityrów z węgla semikoksowych. Koks z węgla chudych wykazuje anizotropię pasmową i kawałkową. Podobną strukturę wykazują koks z węgla antracytowych i antracytów. Natężenie optycznej anizotropii w kokszach z węgla wyżej uwęglonych zależy od zdolności przechodzenia w stan plastyczny węgla i maleje ze wzrostem stopnia uwęglenia.

Badania nad strukturą kokszów otrzymanych z wityrów węgla Rybnickiego Okręgu Węglowego przeprowadzone przez Bratek [133], [134] potwierdziły wyniki badań Jasieński, a ponadto wykazały istnienie zależności pomiędzy zdolnością odbicia światła wityrów a stopniem uporządkowania struktury.

Z badań Kidawy [17] wynika, że koks otrzymany ze składników petrograficznych wykazuje również charakterystyczne typy struktur. Struktura kokszów z wityrów jest bardzo zbliżona do kokszów z wityrów. Koks z egzynitów z węgla niskouwęglonych są optycznie anizotropowe. Zasięg i natężenie optycznej anizotropii tych kokszów wzrasta ze stopniem uwęglenia węgla. Koks z mikrynitów wykazuje specyficzny rodzaj optycznej anizotropii, zaś koks z fuzynitów wydzielonych z węgla całej skali uwęglenia pozostają optycznie izotropowe.

Patrick, Reynolds i Shaw [107] wyznaczyli zależność między strukturą anizotropową kokszów a częściami lotnymi wityrów węgla brytyjskich, z których otrzymano koks /rys. 8/.



Rys. 8 Ilość obszarów optycznie anizotropowych w kokszach w zależności od części lotnych wityrów /wg Patricka, Reynoldsa i Shawa [107] /

Zależność między różnymi typami anizotropii a stopniem uwęglenia węgla została potwierdzona przez Taylora [45] dla węgla australijskich, przez Sanadę i współpracowników [108], i Sugimurę i współpracowników [135] dla węgla japońskich, znacznie wcześniej przez Mackowsky [130] dla węgla niemieckich.

Wiele uwagi w badaniach poświęcono obserwacjom zmian zachodzących podczas karbonizacji węgla ze szczególnym uwzględnieniem tworzenia się struktur anizotropowych [52, 63, 65, 107, 108, 136]

Badania dotyczące roli mezofazy, jako stadium przejściowego pomiędzy izotropową pirolityczną cieczą a anizotropową strukturą półkoku, obejmowały głównie paki, substancje pako-podobne i modelowe związki organiczne. Węgiel natomiast jest pod względem chemicznym i strukturalnym substancją bardziej złożoną niż pak węglowy czy pozostałość naftowa.

Obserwacje mezofazy w węglach są utrudnione ze względu na bardzo małe wymiary cząstek mezofazy, konwencjonalne techniki badawcze /mikroskopia optyczna/ nie wykrywają ich.

Cząstki mezofazy tworzące się podczas karbonizacji węgla są znacznie mniejsze i o kształcie bardziej nieregularnym w porównaniu z jednostkami tworzącymi się w procesie karbonizacji substancji pakowych i niektórych związków organicznych.

Friel i współpracownicy [137] badali tworzenie się mezofazy w węglach koksujących stosując transmisyjny elektronowy mikroskop. W niektórych węglach zaobserwowano kule mezofazy o wymiarze do $0.1 \mu\text{m}$, które nie uległy koalescencji. Wyżej uwęglone węgle tworzą kule mezofazy, które rosną i ulegają koalescencji tworząc teksturę mozaikową, charakterystyczną dla kokсів metalurgicznych.

Marsh i współpracownicy [52, 63] stosując karbonizację pod wysokim ciśnieniem wykazali, że w węglach o zawartości pierwiastka $C < 83.4\%$ brak jest tendencji do tworzenia ciekłych kryształów; w węglach o zawartości $83.4\% < C < 85\%$ zaobserwowano jednostki anizotropowe o średnicy około $0.5 \mu\text{m}$; w węglach o zawartości $88\% < C < 90.4\%$ stwierdzono występowanie cząstek mezofazy o wiel-

kości 5-10 μm i mozaiki anizotropowej o wielkości $\sim 15 \mu\text{m}$; w węglach o zawartości pierwiastka C $\sim 90.5\%$ wykryto duże anizotropowe obszary mozaikowe o wielkości $\sim 75 \mu\text{m}$, natomiast w antracytach nie zaobserwowano zmian podczas ogrzewania.

Marsh [52] uważa, że optymalnym układem pod względem łatwości i zakresu tworzenia ciekłych kryształów, przy odpowiedniej równowadze substancji topliwej i inertnej, są węgle koksujące. W węglach niżej uwęglonych mimo stopnia płynności podobnego lub nieco niższego, jak u dobrych węgla koksujących, przyczyną małych rozmiarów ciekłych kryształów są następujące czynniki:

- zdolność przechodzenia w stan plastyczny wityrynit jest za niska dla powstania układu ciekłych kryształów; właśnie wityrynit daje podczas karbonizacji specyficzny typ cząsteczek, które tworzą strukturę ciekłych kryształów;
- mniejsza aromatyczność;
- wyższa zawartość tlenu, azotu i siarki.

W procesie uwęglenia zmieniają się chemiczne ugrupowania tlenu i obniża się jego zawartość w węglach. Tlen staje się coraz mocniej związany z układem aromatycznym, stąd tlen w najlepszych węglach koksujących może wzmagać wzrost mezofazy. W węglach niżej uwęglonych tlen występuje głównie w postaci grup fenolowych, które hamują wzrost mezofazy. Zdolność przechodzenia w stan plastyczny wityrynit węgla wysokouwęglonych jest za niska, aby utworzyć układ podobny do tego, jaki powstaje w stanie plastycznym podczas karbonizacji węgla koksujących.

W procesie karbonizacji węgla zazwyczaj nie zachodzi koalescencja mezofazy, jaką obserwujemy się w przypadku paków. Jednostki mezofazy rosną i ewentualnie mogą się tylko stykać z sąsiednimi. Jednakże, gdy cząstki mezofazy napotykają w układzie powierzchni - nietopliwe ciała stałe, pęcherzyki gazów - występuje zjawisko "płynięcia" [63,55]. Polega ono na tym, że płaskie cząsteczki ustawiają się równoległe do tych powierzchni tworząc warstwę substancji anizotropowej.

Patrick, Reynolds i Shaw [107] natomiast nie zaobserwowali występowania anizotropowych kul mezofazy podczas karbonizacji węgla. Podczas gdy Taylor [45] wykrył je ogrzewając wityrynit z termicznie zmetamorfizowanych węgla australijskich. Te różnice wynikają być może z różnych warunków prowadzenia procesu karbonizacji bądź stosowania innych powiększeń w badaniach mikroskopowych, ale mimo to autorzy sugerują, że optycznie anizotropowa struktura koksu może powstać bez etapu wzrostu i koalescencji mezofazy, jak to ma miejsce podczas karbonizacji substancji pakowych. Taylor i Brooks [48] również nadmieniali, że występują przypadki bezpośredniej konwersji izotropowej fazy do mezofazy bez utworzenia się kul.

Patrick, Reynolds i Shaw [107] zaobserwowali różnice w zachowaniu się podczas ogrzewania wityrytów z węgla wysokowęglonych a wityrytów z węgla koksujących. W przypadku karbonizacji wityrytów z węgla koksujących, w pierwszym etapie powstają obszary o anizotropii drobnoziarnistej, a w miarę wzrostu temperatury tworzą się obszary o coraz większych jednostkach anizotropowych, jak również rośnie ich ilość.

Podstawowe formy anizotropii węgla wysokowęglonych podczas ogrzewania pozostają niezmienione bądź ulegają przemianie wprost w anizotropię włóknistą i pasmową.

Marsh na podstawie badań nad tworzeniem się mezofazy w procesie karbonizacji węgla, paków węglowych, pozostałości naftowych, związków organicznych doszedł do wielu interesujących spostrzeżeń [42, 55, 63, 66, 136].

Stosunkowo małe wymiary jednostek ciekłych kryształów w węglach niżej uwęglonych są wynikiem :

- niejednorodności molekularnej w fazie plastycznej,
- niskiego stężenia związków, które tworzą ciekłe kryształy w płynnej fazie zdepolimeryzowanego węgla,
- różnicy temperatur reaktywności chemicznej związków, z których tworzy się mezofaza,
- niskiej szybkości wzrostu mezofazy w układzie o wysokiej lepkości, złożonym z wysokocząsteczkowych związków.

Brak koalescencji jednostek mezofazy, które po wzroście zachowują swoją indywidualność podczas dalszego ogrzewania, może być przypisany :

- stałym zanieczyszczeniom koloidalnym w układzie karbonizacyjnym,
- związkom "resztkowym",
- wyższemu ciężarowi cząsteczkowemu związków, które tworzą ciekłe kryształy w procesie karbonizacji węgla niż na przykład paków węglowych.

Koalescencja cząstek mezofazy jest spowodowana następującymi czynnikami :

- ruchliwością jednostek mezofazy na powierzchniach ciał stałych lub na granicy ciecz-gaz,
- zdolnością mezofazy do pozostawania plastyczną w znacznym zakresie temperatur.

2.3.6. Wpływ warunków karbonizacji na formowanie się optycznie anizotropowej struktury koksu

Istotny wpływ na tworzenie się optycznie anizotropowej struktury koksów mają warunki karbonizacji: szybkość ogrzewania, czas przetrzymywania w końcowej temperaturze, ciśnienie.

Zmiany warunków karbonizacji w zakresie temperatur 773-1273K wpływają nieznacznie na strukturę anizotropową koksów [138-140]. W zakresie temperatur stanu plastycznego natomiast, obserwuje się wyraźny wpływ warunków karbonizacji na proces tworzenia się struktury koksów [138-141].

Szybkość ogrzewania

Spadek szybkości ogrzewania sprzyja tworzeniu się optycznie anizotropowej struktury koksów w niższych temperaturach. Przy małej szybkości ogrzewania węgla średniouwęglonych wykryto obszary wykazujące optyczną anizotropię w niższych temperaturach

niż przy dużej szybkości ogrzewania, co jest konsekwencją wydłużenia czasu potrzebnego do uporządkowania struktury [138]. Ze wzrostem szybkości ogrzewania rośnie wielkość jednostek anizotropowych struktury i maleje ilość obszarów optycznie izotropowych w koksach otrzymanych z węgla od średnio spiekających do koksujących [138, 140, 141]. Duże szybkości ogrzewania mają mniejszy wpływ na teksturę optyczną kokсів z węgla wysoko-uwęglonych i antracytów niż z węgla niskouwęglonych [140].

Patrick, Reynolds i Shaw [138] podkreślają znaczenie części lotnych w rozwoju anizotropowej struktury kokсів. Ze wzrostem szybkości ogrzewania rośnie szybkość rozkładu substancji węglowej, ale całkowity ubytek części lotnych jest mniejszy w porównaniu z procesem karbonizacji prowadzonym w zakresie mniejszych szybkości ogrzewania. Polepszenie uporządkowania może być wynikiem albo wzrastającej płynności fazy plastycznej albo zatrzymania większej ilości odpowiednich związków molekularnych uplastyczniających lub reaktywnych składników biorących udział w tworzeniu mezofazy. Stopień strukturalnego uporządkowania wykazuje więc zależność między ubytkiem części lotnych poprzedzającym molekularne przegrupowania a zachowaniem wystarczającej płynności układu karbonizacyjnego i obecności odpowiednich składników molekularnych.

Czas wygrzewania

Patrick, Reynolds i Shaw [138] badali w dość szerokim zakresie czasowym /do 24 godzin/ wpływ czasu przetrzymywania w danej temperaturze karbonizacji na optycznie anizotropową strukturę kokсів z węgla.

Dla witrytów z węgla całej skali uwęglenia, wzrost czasu wygrzewania do 4 godzin w temperaturze powyżej 773 K, nie powodował większych zmian w optycznej teksturze kokсів. Wyraźne polepszenie w sensie pojawienia się obszarów optycznie anizotropowych w niższych temperaturach lub wzrostu ilości obszarów wykazujących optyczną anizotropię ze wzrostem czasu przetrzymywania

obserwuje się w zakresie temperatur stanu plastycznego [138,139].

Ciśnienie

Potwierdzono również różnice w tworzeniu się optycznie anizotropowej struktury koksu w procesie ogrzewania pod różnymi ciśnieniami [99, 142-144].

Podwyższone ciśnienie wpływa korzystnie na rozwój struktury anizotropowej [142-144]. Zatrzymanie w układzie karbonizacyjnym niskocząsteczkowych reaktywnych związków sprzyja tworzeniu się, wzrostowi i koalescencji kul mezofazy oraz dalszej ich reorientacji, co wiąże się z obniżeniem lepkości układu.

Bardzo wysokie ciśnienia jednak hamują, a nawet nie dopuszczają do koalescencji mezofazy [52, 55, 63, 110-112].

Obserwuje się również różnice w tworzeniu się anizotropowej struktury w procesie karbonizacji pod zmniejszonym ciśnieniem a normalnym [99]. Lepkość układu karbonizacyjnego w warunkach normalnego ciśnienia jest niższa niż w warunkach obniżonego ciśnienia. Wyższa lepkość fazy plastycznej w przypadku karbonizacji pod zmniejszonym ciśnieniem wskutek zubożenia układu karbonizacyjnego w niżej cząsteczkowe związki hamuje ruchliwość kul mezofazy oraz ich koalescencję i w efekcie tworzy się struktura koksu o mniejszych jednostkach anizotropowych.

2.4. Tworzenie się struktury porowatej w koksach z węgla

Struktura porowata wywiera znaczny wpływ na reaktywność, wytrzymałość i ścieralność koksu. Jest zdeterminowana na etapie stanu plastycznego. Za rozwój porowatości podczas karbonizacji są odpowiedzialne następujące procesy [145-148] :

- tworzenie się porów w większych "cząsteczkach" węgla .

Tworzenie się porów w stanie plastycznym ma miejsce wtedy, gdy ilość zgromadzonego gazu w "cząsteczce" węgla jest większa niż ta, która może ubyć na drodze dyfuzji. Wtedy wewnętrzne ciśnienie jest zdolne do utworzenia porów w stanie plastycznym.

- wewnątrzcząsteczkowy wzrost porów.

Wzrost porów jest wynikiem wydymania poszczególnych cząstek, zależy od ilości części lotnych w porach i od napięcia powierzchniowego, które maleje ze wzrostem płynności układu.

- wzrost wymiarów porów jako następstwo łączenia się porów już istniejących,

- spadek wymiarów porów w pobliżu temperatury resolidacji, w wyniku kurczenia się struktury wskutek łączenia się poprzednio zamkniętych porów z otwartymi porami półkoku.

2.5. Ko-karbonizacja węgla z organicznymi dodatkami

Ko-karbonizacja węgla z organicznymi związkami, substancjami pochodzenia karbo- i petrochemicznego poświęcono wiele prac [149-171].

Prowadzone badania wykazały, że proces ko-karbonizacji węgla z odpowiednimi dodatkami prowadzi do otrzymania koksów o własnościach i strukturze podobnej do koksów z węgla koksujących. Ma to duże znaczenie ze względu na możliwość zmniejszenia udziału typowych węgla koksujących w mieszankach wsadowych do produkcji koksu metalurgicznego. Ważny jest również aspekt poznawczy tych badań - poznanie procesu tworzenia się mezofazy z dwu lub kilku różnych substancji.

2.5.1. Zmiany optycznej struktury koksów w procesie ko-karbonizacji węgla całej skali uwęglenia z organicznymi dodatkami

W badaniach tych zwrócono szczególną uwagę na modyfikację optycznej tekstury koksów otrzymanych w procesie ko-karbonizacji węgla z różnymi dodatkami. Jako dodatki stosowano związki organiczne [149-152], węgle rafinowane i ekstrakty węglowe [153-158], pozostałości po destylacji ropy naftowej [153, 154, 156, 159-170].

Organiczne dodatki ze względu na ich zdolności modyfikacyjne można podzielić na efektywne i mniej efektywne [171].

Do dodatków efektywnych zaliczono dekacyklinę, pozostałości naftowe A200, A170. Mniej efektywne dodatki to acenaftylen, polichlorek winylu. Wymienione dodatki pojedynczo karbonizowane dają koks o anizotropii włóknistej.

Zdolność dodatków do modyfikacji optycznej tekstury koksów z węgla całej skali uwęglenia przedstawiono w tablicy 1 [171]. W badaniach stosowano podział na następujące typy optycznej anizotropii :

I	koks izotropowy	
B	"basic anisotropy"	anizotropia koksu z antracytu
Mf	"fine-grained mosaics"	jednostki anizotropowe o wielkości $< 1.2 \mu\text{m}$
Mm	"medium-grained mosaics"	jednostki anizotropowe o wielkości $< 5 \mu\text{m}$
Mc	"coarse-grained mosaics"	jednostki anizotropowe o wielkości $> 5 \mu\text{m}$
CF	"coarse-flow anisotropy"	wydłużone jednostki anizotropowe o wielkości $> 5 \mu\text{m}$
FD	"flow-domains"	wydłużone jednostki anizotropowe o wielkości $> 60 \mu\text{m}$
D	"domains"	duże, "prostokątne" jednostki anizotropowe o wielkości $> 60 \mu\text{m}$

Tablica 1

Zmiany optycznej tekstury koksów z węgla w procesie ko-karbonizacji z organicznymi dodatkami /wg Mochidy, Marsha i Grinta [171]/.

Węgle o wartości pierwiastka C %	Plastyczność węgla	Optyczna tekstura koksu		
		Koks z węgla	Koks z węgla z dodatkiem efektywnym	Koks z węgla z dodatkiem mniej efektywnym
> 90	brak	B	B	B
~ 90	mała	D	FD	D, FD
89-90	duża	CF	FD	Mm, FD
~ 86	duża	Mf	Mm, FD	Mf
80-85	mała	I, Mf	Mc	I, Mf
< 80	brak	I	I, Mf	I

Stopień modyfikacji optycznej tekstury koksu w układzie ko-karbonizacyjnym zależy od następujących czynników [171] :

- stopnia uwęglenia węgla ;
- rodzaju dodatku;
- warunków karbonizacji ;
- zakresu temperatur plastyczności węgla i dodatku.

Systematyczne badania nad ko-karbonizacją węgla z pozostałościami naftowymi były prowadzone przez Marsha i współpracowników [160-165, 167, 169] .

Witryty z węgla całej skali uwęglenia karbonizowano pojedynczo i z dodatkiem 25% pozostałości naftowej [160,161,164,165]. Wielkość zmian w optycznej teksturze koksów z węgla w procesie ko-karbonizacji zależy od jego stopnia uwęglenia.

W procesie ko-karbonizacji wityrytów z antracytu i pozostałości naftowej nie zaobserwowano zmian w optycznie anizotropowej strukturze koksu z wityrytu. Pozostałość naftowa spełnia rolę lepiszcza skarbonizowanych cząstek antracytu.

W koksach z wityrytów z węgla wyżej uwęglonych następuje spadek wymiarów jednostek anizotropowych w procesie ko-karbonizacji. Obszary o anizotropii kawałkowej przechodzą w obszary wykazujące anizotropię włóknistą, łuskową i gruboziarnistą.

W procesie ko-karbonizacji wityrytów z węgla średniouwęglonych z dodatkiem pozostałości naftowej zachodzi wzrost jednostek anizotropowych struktury koksu w porównaniu z koksem z wityrytu.

Izotropowy koks z wityrytów z węgla spiekających i niespiekających, o dużej zawartości części lotnych, staje się w całości bądź częściowo anizotropowy /koks o anizotropii drobnoziarnistej, gruboziarnistej/ w procesie ko-karbonizacji.

Badano również wpływ ilości dodatku pozostałości naftowej, szybkości ogrzewania, czasu wygrzewania w danej temperaturze na optyczną teksturę kokсів otrzymanych w procesie ko-karbonizacji węgla niskouwęglonych i wysokouwęglonych z dodatkiem pozostałości naftowej [167]. Stwierdzono, że ze wzrostem ilości dodatku pozostałości naftowej do węgla niskouwęglonych rośnie ilość obszarów optycznie anizotropowych w koksach. Wygrzewanie węgla niskouwęglonych z dodatkiem pozostałości w zakresie temperatur 650-690 K powoduje obniżenie zasięgu modyfikacji izotropowego koksu.

Wynikiem rosnącej szybkości ogrzewania jest wzrost modyfikacji węgla przez pozostałość naftową. Większe szybkości ogrzewania powodują obniżenie lepkości układu ko-karbonizacyjnego, co ułatwia penetrację węgla przez pozostałość.

Badane pozostałości naftowe, ze względu na ich oddziaływanie z węglami spiekającymi, o dużej zawartości części lotnych, podzielono na bardzo aktywne, aktywne i pasywne [169]. Pozostałości naftowe pasywne nie modyfikują struktury koksu z węgla, zaś aktywne tylko częściowo. Dodatek bardzo aktywnej

pozostałości do węgla powoduje zmianę struktury koksu z węgla o zasięgu znacznie większym niż wprowadzona ilość dodatku.

W przypadku karbonizacji tej grupy węgli z dodatkiem pozostałości naftowych aktywnych i bardzo aktywnych, w produkcie kokarbonizacji koks z pozostałości nie jest rozpoznawalny.

Wielkość zmian w strukturze koksu z węgli, jakie powoduje dodatek pozostałości naftowej zależy od zdolności pozostałości do depolimeryzacji węgla bądź do stabilizacji termicznie zdepolimeryzowanego węgla.

Właściwości i struktura ekstraktów węglowych zależy od rodzaju stosowanego procesu ekstrakcji i stopnia uwęglenia ekstrahowanego węgla [157, 84]. Zdolność ekstraktu węglowego do modyfikacji optycznej tekstury koksów z węgli jest funkcją stopnia uwęglenia węgla poddanego ekstrakcji i węgla kokarbonizowanego z dodatkiem [157].

W celu poprawienia zdolności modyfikacyjnych pozostałości naftowych, ekstraktów węglowych poddawano je chemicznej obróbce: uwodornieniu [155, 157, 162, 163, 172] bądź katalitycznej kondensacji z kwasami Lewisa [162, 163]. Stosowano również dodatek frakcji rozpuszczalnych i nierozpuszczalnych z innego lub tego samego paku [162].

Redukcyjne uwodornienie w obecności litu - EDA [173, 174] podwyższa całkowitą zawartość wodoru, głównie wodoru niearomatycznego [155, 162, 163], obniża zawartość części nierozpuszczalnych w benzenie [162].

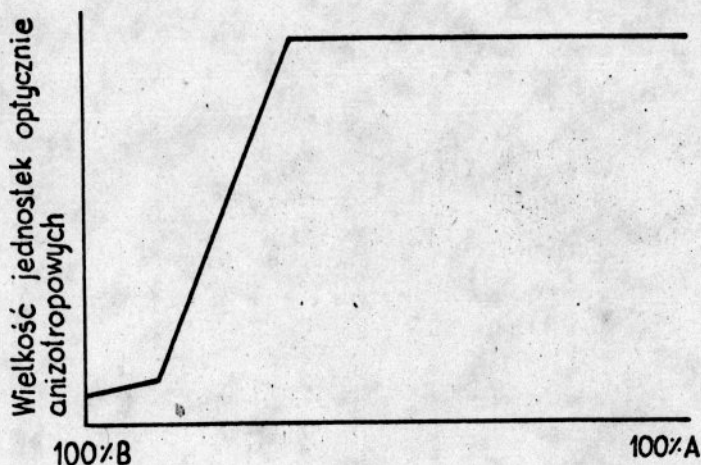
Uwodorniona pozostałość naftowa jest bardziej reaktywna względem węgla w porównaniu z pozostałością niewudornioną; może przekazywać wodór, jak to ma miejsce w procesach upłynniania węgla [68, 162]. Uwodorniona pozostałość modyfikuje teksturę optyczną koksów z utlenionych węgli, z węgli niskouwęglonych, lecz struktura optycznie anizotropowa koksów z antracytu nie ulega zmianie. Z badań Mochidy i współpracowników [157, 162] wynika, że dodatek uwodornionej pozostałości naftowej zmienia optyczną teksturę koksów z węgli w większym zasięgu niż dodatek niewudornionej pozostałości, lecz wielkość jednostek optycznie

anizotropowych jest mniejsza. Ten efekt jest wyraźniejszy w przypadku węgla niskowęglonych.

Obróbka pozostałości naftowej z chlorkiem glinu powoduje niewielkie zmiany w składzie elementarnym, wzrost części nierozpuszczalnych w benzenie i ciężaru molekularnego [162]. Dodatek pozostałości naftowej zmodyfikowanej przez $AlCl_3$ do węgla przechodzących w stan plastyczny powoduje wyraźne zmiany w optycznej teksturze koksów z węgla, natomiast tak zmodyfikowane pozostałości są mniej efektywne w przypadku węgla nie przechodzących w stan plastyczny w porównaniu z pozostałościami naftowymi uwodornionymi.

Do opisu niektórych układów ko-karbonizacyjnych wprowadzono pojęcie "dominant partner effect" [175, 176]. Polega on na tym, że w procesie ko-karbonizacji składnika B z dodatkiem składnika A otrzymuje się koks o optycznej teksturze podobnej do koksu z A mimo, że jego udział /składnika A/ w mieszance jest znacznie niższy w porównaniu ze składnikiem B.

"Dominant partner effect" zilustrowano na rys. 9.



Rys. 9 Zmiana wielkości jednostek anizotropowych struktury koksu ze zmianą składu mieszanki /wg Marsha, Macefielda, Smitha [175]/

Mochida, Takeshita, Marsh [176] wyróżniają cztery rodzaje oddziaływań występujących między składnikami A i B w procesie ko-karbonizacji uwzględniając "dominant partner effect":

- a/ Składnik B bądź jego pochodne mogą być włączone w układ ciekłych kryształów składnika A, co zapobiega zbyt wczesnej polimeryzacji molekuł pochodzących od B.
- b/ Składnik A lub jego pochodne mogą być dobrym "rozpuszczalnikiem" układu ko-karbonizacyjnego utrzymując niską lepkość ciekłej fazy. Niska lepkość układu sprzyja porządkowaniu się dużych molekuł pochodzących od składników A i B.
- c/ Składnik A inicjuje reakcje kondensacji ze składnikiem B, kontrolując szybkość kondensacji i strukturę związków przejściowych zdolnych do tworzenia układu ciekłych kryształów.
- d/ Podczas karbonizacji mieszanek obok reakcji kondensacji, mogą zachodzić uwodornienie i transalkilacja między składowymi cząsteczkami układu ko-karbonizacyjnego. Składnik A lub jego pochodne mogą reagować z częściowo skarbonizowanym składnikiem B powodując obniżenie lepkości układu.

2.5.2. Mechanizm ko-karbonizacji węgla z organicznymi dodatkami

W procesie ko-karbonizacji węgla przechodzących w stan plastyczny z organicznymi dodatkami powstaje jedna pirolityczna faza ciekła.

Wyróżniono trzy typy oddziaływań tej grupy węgla z dodatkami prowadzących do powstania fazy plastycznej o nowych własnościach [171] :

- a/ Mieszalność cieczy.

W wyniku zmieszania dwóch faz plastycznych z węglem i dodatkiem powstaje nowa faza plastyczna, o nowym składzie i własnościach.

b/ Solwatacja węgla przez dodatek.

Karbonizowany węgiel jest solwatowany przez cząsteczki ciekłego dodatku. Jest to prawie zwykły proces ekstrakcji.

Cząsteczki powstałe na drodze ekstrakcji substancji węglowej są stabilizowane w ciekłym dodatku - zmodyfikowanym i to prowadzi do utworzenia nowej fazy ciekłej, a zatem do nowej optycznej tekstury koksu. Temu procesowi towarzyszy wyłapywanie części lotnych przez ciekły dodatek. Proces solwatacji wyjaśnia mechanizm ustalania się ciekłej fazy w układzie ko-karbonizacji bardziej z punktu fizycznego niż z chemicznego.

c/ Proces solwolizy.

Cząsteczki węgla reagują z cząsteczkami dodatku dając nowe chemiczne połączenia w cząsteczkach węgla. Im wyższy jest stopień solwolizy, tym wyższy jest stopień homogeniczności układu ko-karbonizacyjnego.

Konsekwencje powyższych typów oddziaływań są takie, że w optycznej teksturze produktu ko-karbonizacji, nie jest możliwa identyfikacja koksu z pojedynczych składników /węgla i dodatku/.

Jednakże trudno rozróżnić, które z tych trzech oddziaływań jest odpowiedzialne za zmiany optycznej tekstury koksu, które są wynikiem karbonizacji nowej ciekłej fazy. Dodatki spełniają rolę modyfikatorów.

W przypadku karbonizacji antracytów z organicznymi dodatkami, dodatek spełnia rolę lepiszcza. Dwa składniki układu ulegają przemianie w koks niezależnie od siebie i koksy z wyjściowych składników są rozpoznawalne w produkcie ko-karbonizacji.

Jeszcze dokładnie nie wyjaśniono przyczyn zmian w optycznej teksturze koksów otrzymanych w procesie ko-karbonizacji węgla niskouwęglonych z dodatkami organicznymi.

W świetle dotychczasowych badań określono warunki, jakie powinien spełniać dobry dodatek [171] :

a/ Dodatek pojedynczo karbonizowany powinien dać wysoką wydajność koksu, aby osiągnąć maksymalny zasięg modyfikacji jak najmniejszą ilością dodatku.

- b/ Dodatek nie może całkowicie ulec przemianie w anizotropowy produkt w procesie ko-karbonizacji zanim węgiel zacznie ulegać depolimeryzacji i kolejnym reakcjom karbonizacji.
- c/ Dodatek powinien posiadać charakter węglowy. Aromatyczny dodatek jest lepszym modyfikatorem niż alifatyczna substancja. Nie możliwym jest związać rozmiar aromatyczności dodatku z jego zdolnością do modyfikacji ze względu na złożoność możliwych struktur aromatycznych.
- d/ Dodatek powinien mieć własności degradujące, być reaktywnym i nie inertnym.

Ekstrakty węglowe otrzymane uwodornionym olejem antracenowym [84] ze względu na niską zawartość popiołu, siarki, wyższą zawartość wodoru, a niższą heteroatomów w porównaniu z węglem, stosunkowo wysoką aromatyczność, mogą być wykorzystane do produkcji koksu elektrodowego, a także jako dodatki do produkcji koksu metalurgicznego.

Podjęcie badań nad poznaniem wpływu dodatku ekstraktów węglowych na własności koksownicze węgla całej skali uwęglenia i strukturę otrzymanych kokсів wydają się być uzasadnione tak z poznawczego, jak i technologicznego punktu widzenia. Z aspektów poznawczych istotnym jest poznanie mechanizmu tworzenia się optycznej tekstury kokсів w układzie węgiel - dodatek, z technologicznych - wykorzystanie węgla niskouwęglonych i o gorszych własnościach koksowniczych do produkcji koksu metalurgicznego, dobór odpowiednich środków schudzających. Własności i budowa stosowanych dodatków bitumicznych odgrywają w tych procesach bardzo istotną rolę.

III. CEL PRACY

Celem pracy było poznanie wpływu dodatku ekstraktów węglowych do węgla kamiennych całej skali uwęglenia, od płomiennych do antracytów, na własności koksownicze węgla, proces koksowania i strukturę otrzymanych koksów.

IV. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

4.1 Zakres i przedmiot badań

Przedmiotem badań były próby węgla:

- węgiel płomienny typ 31.1 z kopalni Sosnowiec,
- węgiel gazowo-płomienny typ 32.2 z kopalni Rymer,
- węgiel gazowo-koksowy typ 34 z kopalni Moszczenica,
- węgiel ortokoksowy typ 35.1 z kopalni Manifest Lipcowy,
- węgiel semikoksowy typ 37 z kopalni Thorez,
- antracyt typ 42 z kopalni Wałbrzych.

Jako dodatki stosowano ekstrakty z węgla płomiennego typ 31.1 z kopalni Janina /E1/ i z węgla gazowo-koksowego typ 34 z kopalni Wawel /E2/.

Sporządzono następujące mieszanki węgla z ekstraktami:

- węgiel płomienny + 20, 30, 40% wag. ekstraktu E1,
- węgiel płomienny + 20, 30, 40% wag. ekstraktu E2,
- węgiel gazowo-płomienny + 10, 20, 30% wag. ekstraktu E1,
- węgiel gazowo-płomienny + 10, 20, 30% wag. ekstraktu E2,
- węgiel gazowo-koksowy + 5, 10, 15, 20% wag. ekstraktu E1,
- węgiel gazowo-koksowy + 5, 10, 15, 20% wag. ekstraktu E2,
- węgiel ortokoksowy + 10, 20% wag. ekstraktu E1,
- węgiel ortokoksowy + 10, 20% wag. ekstraktu E2,
- węgiel semikoksowy + 5, 10, 20% wag. ekstraktu E1,
- węgiel semikoksowy + 5, 10, 20% wag. ekstraktu E2,
- antracyt + 10, 20, 30% wag. ekstraktu E1,
- antracyt + 10, 20, 30% wag. ekstraktu E2.

Przy wyborze węgla do badań starano się, aby węgle reprezentowały całą skalę uwęglenia, a jednocześnie były interesujące ze względu na możliwość ich wykorzystania do produkcji koksu metalurgicznego.

Proces ekstrakcji przeprowadzono w Instytucie Karbochemii Głównego Instytutu Górniczego, w Zakładzie kierowanym przez doc.dr hab.inż. E. Rusina.

Ekstrakcję węgla wykonano w aparaturze laboratoryjnej składającej się z autoklawu o pojemności 4 dm³ z mieszadłem elektromagnetycznym, filtru płaskiego o powierzchni filtracyjnej 280 cm², zestawu naczyń i urządzeń do odbierania produktów ekstrakcji oraz aparatury kontrolno-pomiarowej. Jako rozpuszczalnik stosowano frakcję wrzącą powyżej 543 K, wyodrębnioną z uwodornionego oleju antracenowego na drodze destylacji, zawierającą około 8% wag. wodoru.

Węgiel o uziarnieniu poniżej 0,5 mm w ilości 800 g mieszano z 1600 g rozpuszczalnika. Ekstrakcję prowadzono w temperaturze 673 K w czasie 1 godziny pod ciśnieniem par rozpuszczalnika. Gazy z ekstrakcji odprowadzono z autoklawu do zbiornika, po uprzednim wykropleniu w chłodnicy pary wodnej i lekkich węglowodorów. Surowy ekstrakt węglowy przetłaczano na filtr i filtrowano w temperaturze 573 K i pod ciśnieniem 0,4 MNm⁻² w celu oddzielenia nieprzereagowanej części węgla i substancji mineralnej. Uzyskany filtrat poddawano destylacji próżniowej dla odpędzenia rozpuszczalnika.

4.2 Metodyka badań

Analizę techniczną, elementarną i własności koksownicze węgla, ekstraktów i mieszanek oznaczono zgodnie z obowiązującymi normami:

Wilgoć /W/ - według PN/C-04326;

Popiół /A/ - według PN/C-04329 w węglach, PN/C-04301 w koksach;

Części lotne /V/ - według PN/C-04328 w węglach, PN/C-04303 w koksach;

Węgiel /C/ i wodór /H/ - według PN/C-04340;

Siarka /S/ metodą Suetego - według PN/C-04340 w węglach i koksach;

Siarka /S/ metodą Eschki - według PN-64/G-04514 w ekstraktach;

Wskaźnik wolnego wydymania /WW/ - według PN/C-04515;
Zdolność spiekania metodą Rogi /RI/ - według PN/C-04332;
Własności dylatometryczne metodą Arnu-Audiberta - według
PN-59/C-04346;
Własności plastyczne metodą Gieselera - według PN-63/C-04346;
Pozostałość po skoksowaniu - według PN-71/97071 dla ekstraktów;
Temperatura mięknięcia metodą Kramera-Sarnova - według
PN-49/C-04022 dla ekstraktów.
Skład grupowy ekstraktów oznaczono metodą Jurkiewicza [177] .

Sposób prowadzenia procesu koksowania

Próbki węgla, ekstraktów i mieszanek o rozdrobnieniu poniżej 0,2 mm koksowano w aparacie Gray-Kinga połączonym z programatorem temperatury, w atmosferze wydzielających się gazów. Próbki w ilości 20 g umieszczano w retorcie kwarcowej na długości 15 cm i ogrzewano je z szybkością 5 Kmin^{-1} do temperatury 1273 K, w tej temperaturze przetrzymywano próbkę przez 30 minut. Po zakończeniu procesu oznaczono wydajność koksu, smoły, gazu i wody rozkładowej. Otrzymane koksy oceniano przez porównanie z wzorcowymi kokсами według Gray-Kinga [178] .

Oznaczenie wytrzymałości koksów

Do badań wytrzymałości koksów zastosowano metodę /test mikro-wytrzymałości/ opracowaną przez Ragana i Marsha [179-181]. Parametry wytrzymałości R1, R2, R3 określono w aparacie złożonym z dwóch stalowych cylindrów o długości 34 cm nasadzonych na wał w połowie swej długości. Próbki koksów rozdrabniano do uziarnienia 1,2 - 0,6 mm. W cylindrach umieszczano po 2 g rozdrobnionej próbki koksu i 12 kulek stalowych o średnicy 8 mm. Cylindry obracały się z szybkością 28 obrotów na minutę przez 5 minut. Po poddaniu próbek koksów działaniom sił niszczących wykonano analizę sitową. Oznaczono wagowo ilość frakcji o uziarnieniu powyżej 0,6 mm, w zakresie 0,2 - 0,6 mm i poniżej 0,2 mm. Wprowadzono współczynniki R1 /> 0,6 mm/, R2 / 0,6 - 0,2 mm/, R3 /< 0,2 mm + straty/ wyrażające wagowe udziały procentowe poszczególnych frakcji.

Strukturalne badania mikroskopowe

W badaniach stosowano mikroskop uniwersalny firmy Reichert wyposażony w stolik integracyjny z licznikiem firmy Rathenow.

Obserwacje mikroskopowe prowadzono w świetle zwykłym i spolaryzowanym na szlifach do światła odbitego, ziarnowych i kawałkowych. Substancją wiążącą była żywica Epidian V zmieszana z utwardzaczem Z-1 w stosunku wagowym 10 : 1.

Po utwardzeniu szlify poddawano obróbce na wodoodpornych papierach ściernych, następnie polerowano na tarczy pokrytej filcem za pomocą koloidalnego roztworu tlenku glinu.

Analizę petrograficzną węgla wykonano na szlifach ziarnowych o rozdrobnieniu ziaren poniżej 0,7 mm, stosując obiektyw imersyjny. Szlif węglowy analizowano dwukrotnie dokonując po 500 odczytów przy przesuwie stolika o 0,2 mm. Uśredniony wynik podano w procentach wagowych. Gęstości składników petrograficznych węgla przyjęto z tablic według van Krevelena [182]. Zdjęcia mikroskopowe węgla wykonano przy powiększeniu ~250x w świetle zwykłym.

Badania mikroskopowe koksów prowadzono na szlifach kawałkowych. Obserwowano koksy w świetle zwykłym i spolaryzowanym. Oznaczono ilościowo udział i rodzaj obszarów optycznie anizotropowych w koksach. Wykonano dwa oznaczenia po 500 odczytów przy przesuwie stolika o 0,1 mm dla jednej próby, uśredniony wynik podano w procentach objętościowych. Zdjęcia mikroskopowe koksów wykonano w świetle zwykłym /a/ i spolaryzowanym /b/ przy powiększeniu ~200x.

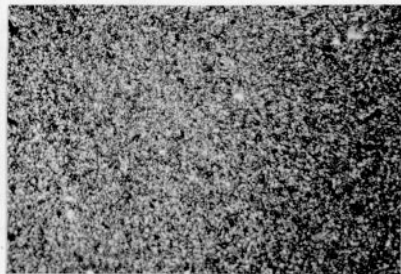
W badaniach stosowano podział na typy anizotropii optycznej przyjęte przez Jasieńkę [5] / rys.10 /.

Strukturalne badania w podczerwieni

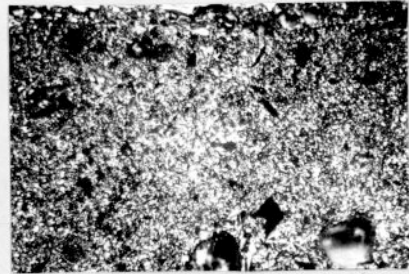
Analizę spektralną w podczerwieni przeprowadzono dla prób węgla i ekstraktów rozdrobnionych poniżej 0,2 mm, uprzednio suszonych nad pięciotlenkiem fosforu przez trzy doby. Próby do badań przygotowano w formie pastylek z bromkiem potasu. Widma absorpcyjne zostały wykonane na spektrofotometrze typu Zeiss-10 w zakresie $40 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ w Centralnym Laboratorium Politechniki Wrocławskiej.



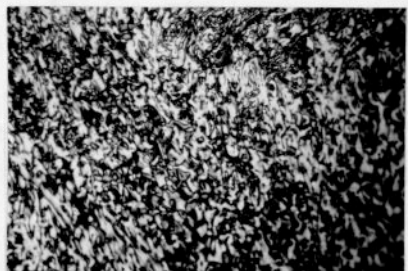
obszar izotropowy
I



drobnoziarnista
Dz



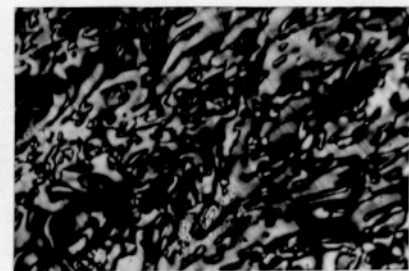
gruboziarnista
Gz



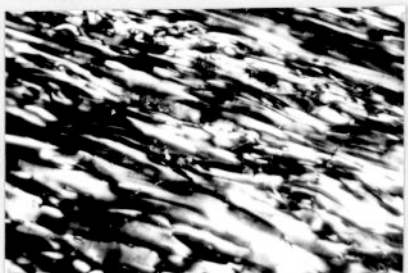
małe łuski
łm



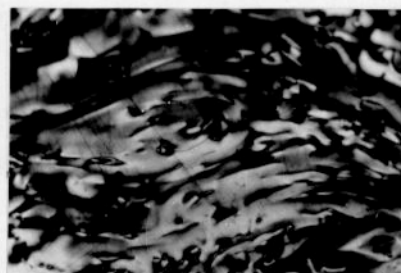
średnie łuski
łś



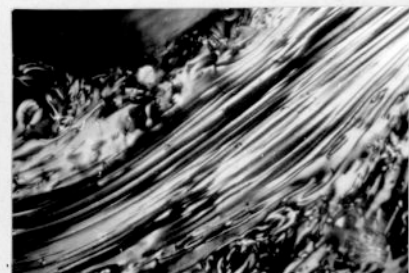
duże łuski
łd



łuskowo-włóknista
łw



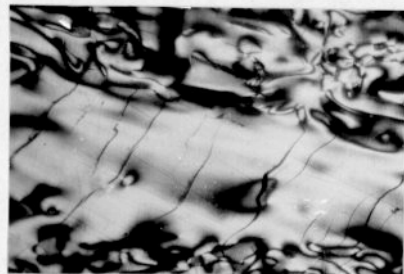
listkowa
L



włóknista
W



pasmowa
P



kawałkowa
K

Rys.10 Typy anizotropii optycznej

Strukturalne badania rentgenograficzne

Z prób węgla i koksów przeznaczonych do strukturalnych badań rentgenograficznych usunięto substancję mineralną metodą chemiczną, prowadząc ekstrakcję kolejno 5% kwasem solnym, stężonym kwasem fluorowodorowym i stężonym kwasem solnym według metody podanej w normie PN-59/C-04185.

Badania rentgenograficzne przeprowadzone zostały na dyfrakto-
metrze DRON-2. Stosowano promieniowanie $\text{Cu}_{K\alpha}$ i filtr niklowy przy parametrach pracy lampy rengenowskiej: $U=30$ kV, $I=20$ mA. Analizowaną próbkę rozdrabniano do ziarna poniżej 0,2 mm i umieszczano w szklanej kuwecie o średnicy 28 mm i głębokości 0,5 mm. Powierzchnię próbki starannie wygładzano matową szybką szklaną. Rejestrowano na taśmie ilość impulsów wpadających w ciągu 1 sekundy do licznika od kąta jego obrotu 2θ .

Na dyfraktogramach węgla, ekstraktów i koksów występują dwa rozmyte pasma w zakresie kątów ugięcia $\theta = 9^\circ - 13^\circ$ /pasma $\gamma + 002$ / i $\theta = 20^\circ - 22^\circ$ /pasma 100/ oraz zarysy pasm 004 i 112+110. W zakresie $\theta = 9^\circ - 11^\circ$ występuje pasmo γ pochodzące od układów alicyklicznych i alifatycznych, a w zakresie kątów $\theta = 11^\circ - 13^\circ$ występuje pasmo 002 pochodzące od grup warstw równoległych złożonych z kilku skondensowanych pierścieni. Pasma 100 pochodzi od niewielkich płaskich ugrupowań skondensowanych pierścieni aromatycznych. Pasma 004 jest interferencją drugiego rzędu w stosunku do pasma 002. Pasma 112 i 110 pochodzą od ukośnych płaszczyzn sieciowych, świadczą o przestrzennym porządkowaniu się struktury.

Określono następujące parametry struktury: odległości między płaszczyznami sieciowymi, wysokości i średnice krystalitów.

Odległości między płaszczyznami sieciowymi 002 i 100 wyznaczono na podstawie odczytanych z dyfraktogramu położień maksimów interferencyjnych tych pasm stosując wzór Bragga:

$$d = \frac{n\lambda}{2 \sin\theta}$$

w którym

n - rząd dyfrakcji,

λ - długość fali promieniowania rentgenowskiego wynosząca dla $\text{Cu}_{K\alpha}$ 0,15424 nm,

θ - kąt ugięcia

Wysokości krystalitów obliczono ze wzoru Sherrera:

$$L_c = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$$

gdzie

$\beta = B - b$ - poszerzenie pasma spowodowane małymi wymiarami krystalitów,

B - zmierzona połówkowa szerokość pasma,

b - poprawka na poszerzenie instrumentalne aparatu wyznaczona przy zastosowaniu wolframu jako wzorca,

k - czynnik kształtu

Średnice krystalitów wyznaczono z podobnego wzoru. Współczynnik k przyjmuje wartość 1,84. Wynika to z dwuwymiarowego uporządkowania układów dyfrakcyjnych, jakimi są lamele aromatyczne stanowiące elementy budowy organicznej substancji węglowej.

Obliczone parametry struktury obarczone są znacznym błędem. Węgiel jest substancją o niewielkich wymiarach "krytalograficznie uporządkowanej" części podstawowych jednostek budowy i stąd promieniowanie rozproszone pochodzące od węgla amorficznego, węgla występującego w warstwach pojedynczych oraz rozproszenie Comptona mają duży wpływ na kształt krzywej dyfrakcyjnej. Z tego powodu skoncentrowano się raczej na metodzie porównywania parametrów struktury wyznaczonych na podstawie dyfraktogramów.

4.3. Charakterystyka prób wyjściowych

4.3.1. Własności i struktura węgla

Analiza petrograficzna węgla wyjściowych

Wyniki analizy petrograficznej węgla przedstawiono w tabelicy 2.

Tablica 2

Analiza petrograficzna węgla wyjściowych

Lp	Rodzaj próby	Witrynit	Egzynit	Mikrynit	Fuzynit	Substancja mineralna	Piryt
		% wagowy					
1	Węgiel płomienny	48,3	15,8	0,8	34,3	0,8	-
2	Węgiel gazowo-płomienny	59,1	11,4	1,7	23,8	2,9	1,1
3	Węgiel gazowo-koksowy	50,3	7,6	1,8	37,5	2,1	0,7
4	Węgiel ortokoksowy	80,9	3,6	-	10,3	5,2	-
5	Węgiel semikoksowy	80,5	2,4	3,1	9,5	4,5	-
6	Antracyt	70,7	-	6,1	19,1	4,1	-

Podstawowym składnikiem petrograficznym badanych węgli jest wityrynit /48,3 - 80,9% wag./. W węglach płomiennym i gazowo-płomiennym wityrynit występuje w postaci kolinitu i telinitu, a w węglach wyżej uwęglonych tylko w postaci kolinitu. Zdolność odbicia światła wityrynit rośnie od węgla płomiennego do antracytu.

Zawartość macerałów egzynitowych maleje ze wzrostem stopnia uwęglenia węgla. Stosunkowo dużo egzynitu występuje w węglu płomiennym /15,8% wag./, natomiast w antracycie nie zaobserwowano macerałów grupy egzynitu. W węglach płomiennym i gazowo-płomiennym egzynit występuje głównie w postaci mikrosporów, znacznie mniej jest makrosporów i kutikuli. W węglach gazowo-koksowym i ortokoksowym egzynit stanowią mikrospory i makrospory, a w węglu semikoksowym głównie makrospory. Egzynit w węglach wyżej uwęglonych wykazuje zdolność odbicia światła zbliżoną do wityrynit.

Mikrynit w badanych węglach występuje w niewielkich ilościach, przeważnie w formie drobnoziarnistej. Najwięcej mikrynit zawiera antracyt /6,1% wag./. W węglach niżej uwęglonych zaobserwowano nieliczne ciała rezynitowe i sklerocje.

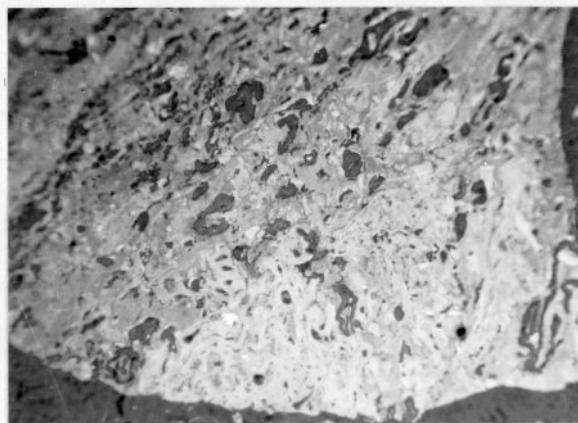
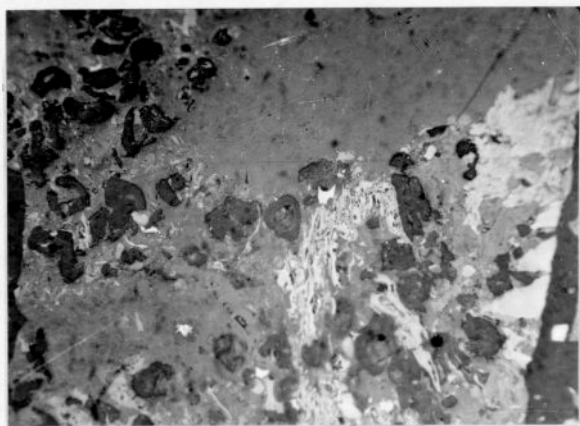
Badane węgle charakteryzują się wysoką zawartością macerałów fuzynitowych, największą węgiel gazowo-koksowy z kopalni Moszczenica /37,5% wag./. Spotyka się różne ich formy: fuzynit bądź semifuzynit o budowie łukowej, o zapłnionych komórkach, fuzynit pustokomórkowy, czasem impregnowany węglanami lub pirytem. Substancja mineralna występuje również w postaci rozproszonej w ziarnach wityrynitowych.

Zdjęcia charakterystycznych obszarów obserwacji mikroskopowych węgla przedstawiono na rysunkach 11 - 16.

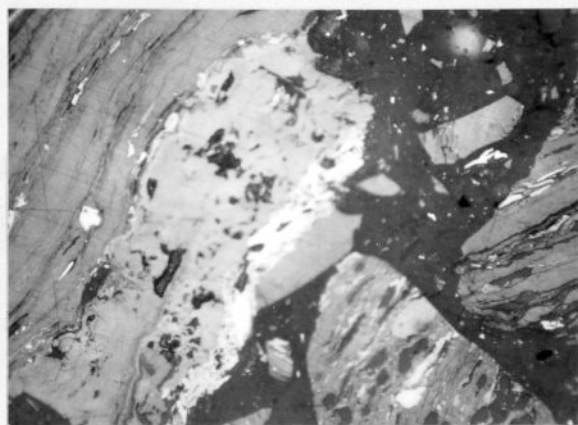
Własności chemiczne i koksownicze węgli wyjściowych

Wyniki analizy technicznej i elementarnej oraz oznaczeń własności koksowniczych węgli podano w tablicy 3.

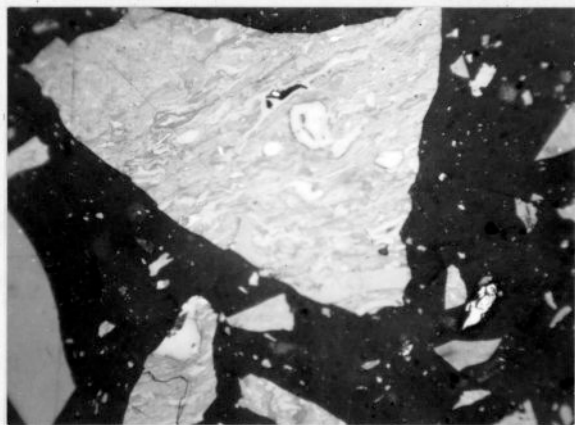
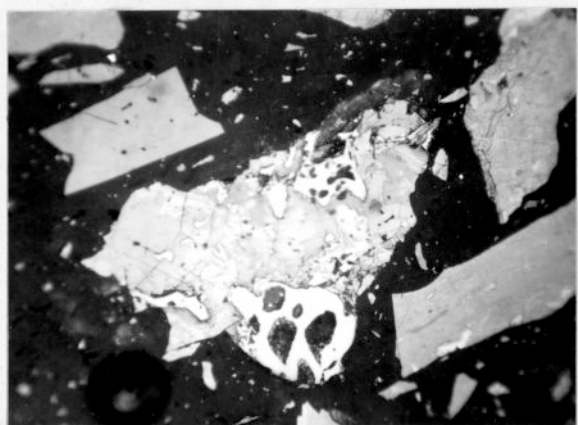
Zdjęcia mikroskopowe węgla /obiektyw imersyjny, powiększenie ~250x/



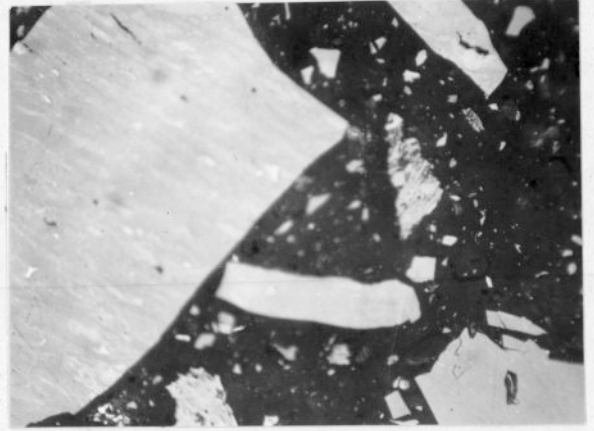
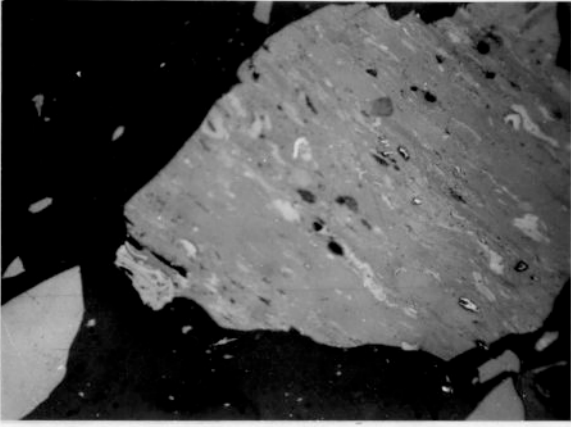
Rys.11 Węgiel płomienny



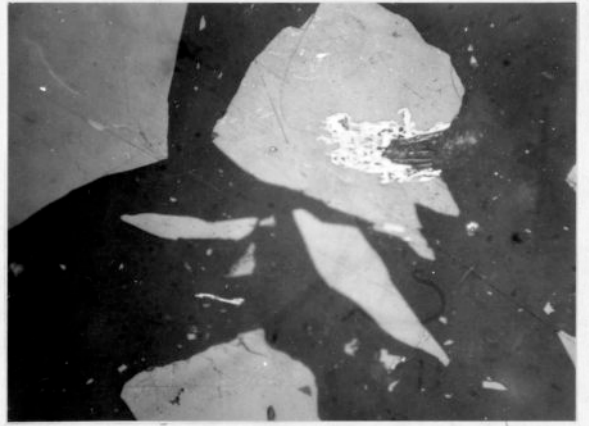
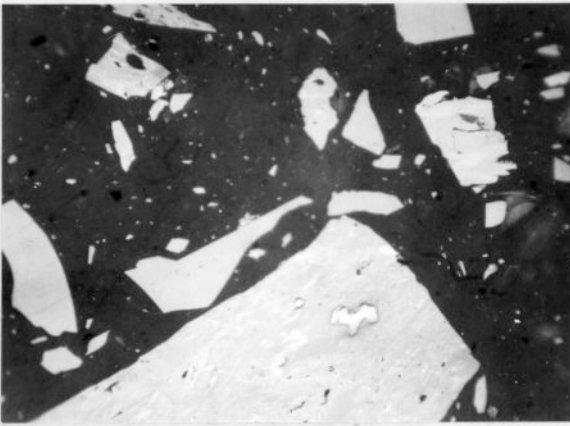
Rys.12 Węgiel gazowo-płomienny



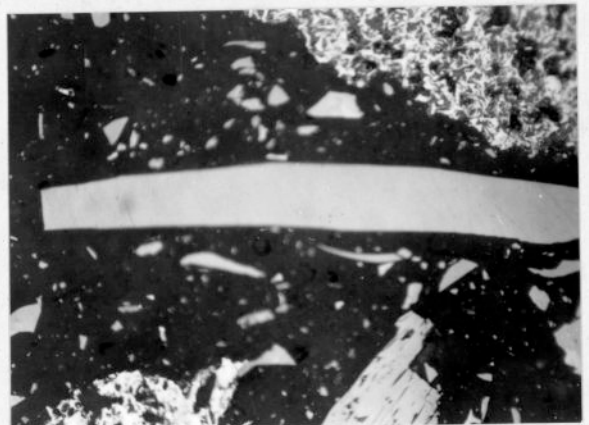
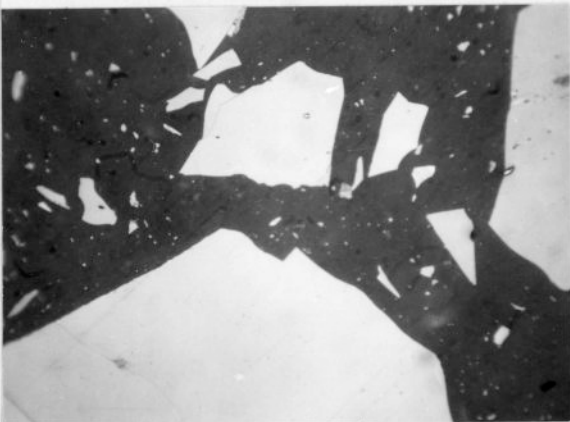
Rys.13 Węgiel gazowo-koksowy



Rys.14 Węgiel ortokoksowy



Rys.15 Węgiel semikoksowy



Rys.16 Antracyt

Tablica 3

Charakterystyka węgla wyjściowych

Lp	Rodzaj próby	Analiza techniczna			Analiza elementarna					RI	Wt	Własności dylatometryczne				
		v ^a	A ^a	v ^b	C ^b	H ^b	S _C ^a	N ^a	O ^b x/			T _I	T _{II}	T _{III}	a	b
		% wagowy										K			S	
1	Węgiel płomienny typ 31.1	9,5	2,5	38,3	79,7	4,8	0,7	1,8	12,9	3	0,5	627			14	
2	Węgiel gazowo-płomienny typ 32.2	2,6	6,6	36,8	83,0	5,4	0,6	1,5	8,2	34	2,5	626	693		30	
3	Węgiel gazowo-kokсовy typ 34 /nietypowy/	0,8	2,8	23,3	88,2	4,7	0,6	1,4	3,9	57	3,5	662	710	733	23	-10
4	Węgiel ortokokсовy typ 35.1	1,1	8,4	26,0	89,1	4,8	0,9	1,7	3,3	80	8,5	640	676	718	36	107
5	Węgiel semikokсовy typ 37	0,4	6,5	18,9	90,1	4,8	0,9	1,5	2,3	34	4	698	727	745	29	-24
6	Antracyt typ 42	1,0	4,9	8,9	91,2	3,9	1,5	1,4	1,6	0	nie aglomerujący					

x/ tlen obliczona z różnicy

Własności chemiczne badanych węgla zmieniają się charakterystycznie w miarę postępującego procesu uwęglania, z wyjątkiem węgla gazowo-koksowego. Wilgoć w węglach maleje od płomiennego / 9,5% / osiągając minimum dla węgla semikoksowego / 0,4% / i nieznacznie wzrasta w antracycie / 1,0% /.

Zawartość popiołu w węglach nie przekracza 8,4 %.

Węgiel gazowo-koksowy jest nietypowy, o niższej zawartości części lotnych. Wysoka zawartość pierwiastka C w węglu gazowo-koksowym i jego słabe własności koksownicze są związane z dużym udziałem macerałów inertynitowych w tym węglu.

Własności koksownicze pozostałych badanych węgla są właściwe dla danego typu węgla.

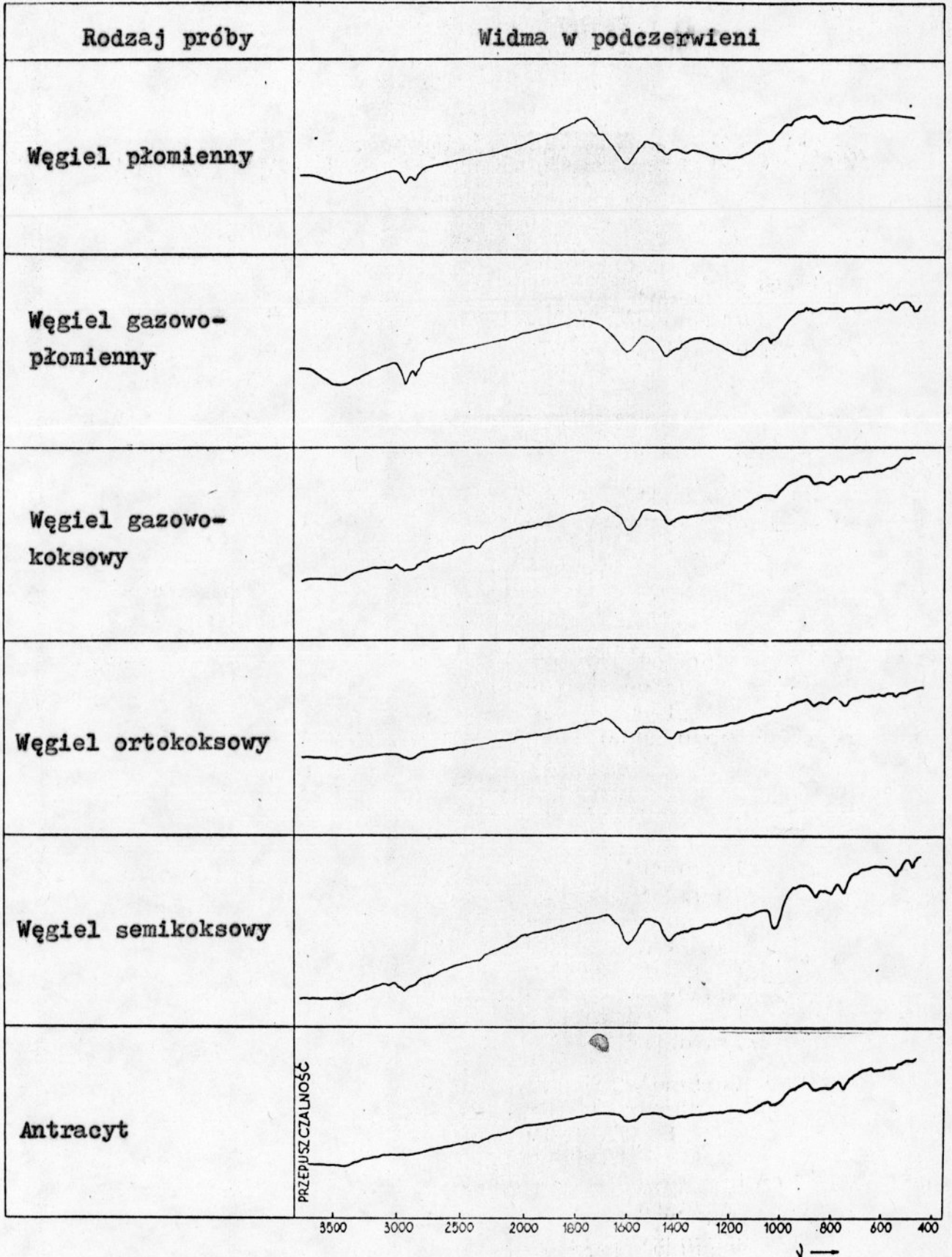
Strukturalne badania w podczerwieni węgla wyjściowych

Z badań spektrofotometrycznych węgla w podczerwieni uzyskuje się informacje dotyczące rodzaju grup funkcyjnych występujących w węglach. Na podstawie widm w podczerwieni można wyznaczyć takie charakterystyczne wielkości, jak aromatyczność substancji węglowej, udział wodoru aromatycznego i alifatycznego, stopień podstawienia układu aromatycznego.

Szczegółowy przegląd prac z tej dziedziny został podany przez Rusin [183]. Widma absorpcji w podczerwieni substancji węglowej zinterpretowano w oparciu o prace van Krevelena [15] i Dyera [184].

Widma absorpcji badanych węgla przedstawiono na rysunku 17. Absorpcja w zakresie $3600 - 3300 \text{ cm}^{-1}$, odpowiadająca zasocjowanym grupom OH, o znacznej intensywności występuje w widmie węgla płomiennego i gazowo-płomiennego, a wyraźnie jest zredukowana w widmach pozostałych węgla wyżej uwęglonych. Pasma przy 3030 cm^{-1} wywołane drganiami rozciągającymi aromatycznych grup CH jest bardzo słabo zarysowane, najwyraźniej w węglu semikoksowym. Brak absorpcji w tym rejonie obserwuje się dla antracytu.

Absorpcja w rejonie 2930 cm^{-1} i 2860 cm^{-1} pochodzi od alifatycznych i alicyklicznych grup CH. Intensywność absorpcji w tym zakresie maleje w kierunku węgla wyżej uwęglonych i zanika



Rys.17 Widma w podczerwieni węgla wyjściowych

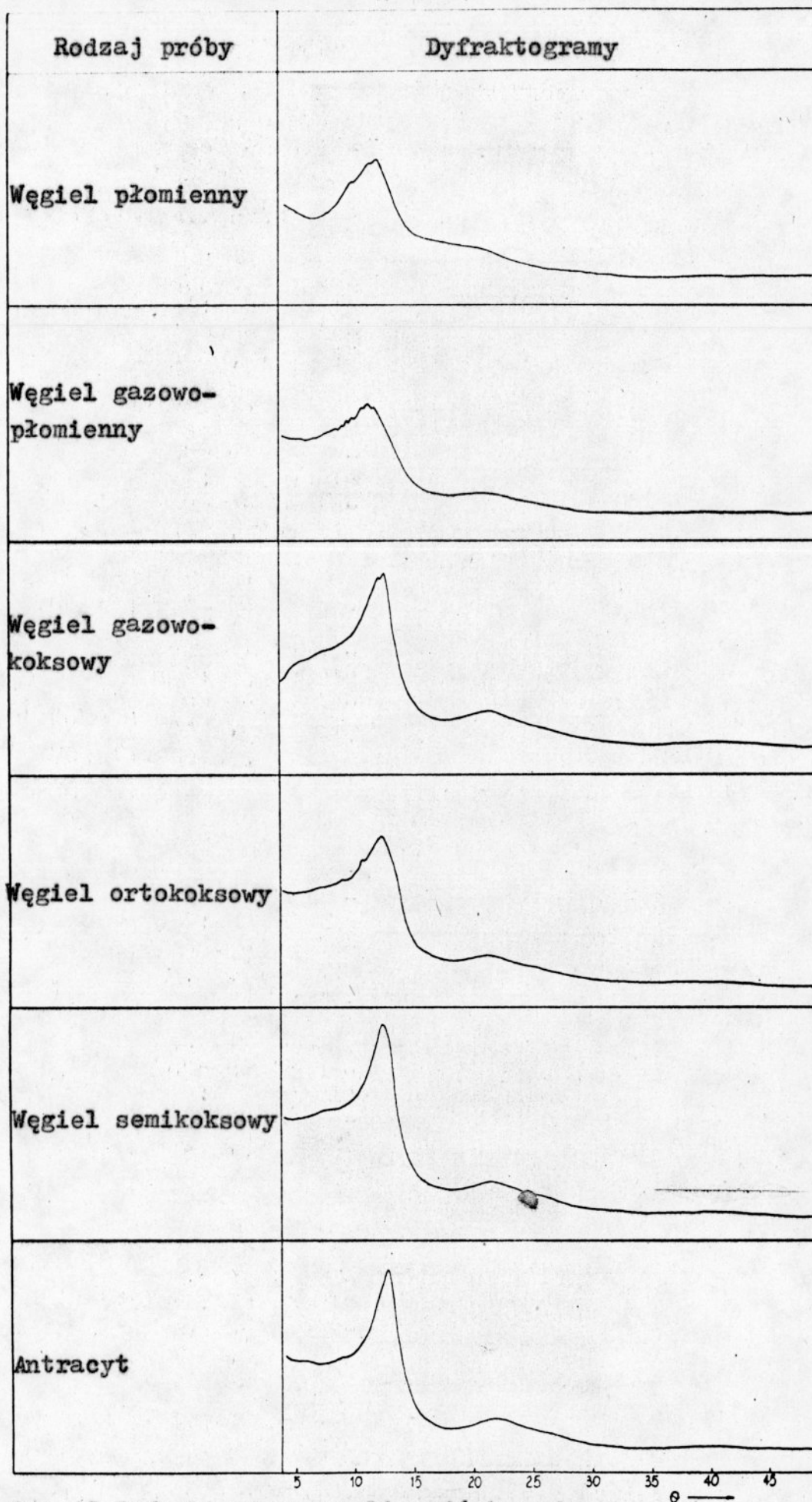
w antracycie. Wyraźne pasmo absorpcji z maksimum przy 1600 cm^{-1} odpowiadające wiązaniom C=C struktur aromatycznych i ugrupowaniom tlenu w postaci grup karbonylowych i chinoidowych występuje w widmach wszystkich węgli, ale naj słabiej jest wykształcone w widmie antracytu. Pasma absorpcji z maksimum 1440 cm^{-1} związane z drganiami zginającymi grup $-\text{CH}_2-$ zawartych w układach alifatycznych i alicyklicznych jest bardzo słabo zarysowane w widmie antracytu, znacznie lepiej w widmie węgla płomiennego, a najlepiej w widmach pozostałych węgli. Nieznaczna absorpcja w rejonie 1380 cm^{-1} wywołana drganiami zginającymi i rozciągającymi grup metylowych bezpośrednio związanych z pierścieniem aromatycznym występuje dla wszystkich węgli oprócz antracytu podobnie, jak słaba absorpcja w zakresie $1300 - 1100\text{ cm}^{-1}$ odpowiadająca grupom $-\text{C}-\text{O}-$ i $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$. Najwięcej tego typu połączeń występuje w węglu gazowo-płomiennym. Przyczyną absorpcji w zakresie $900 - 650\text{ cm}^{-1}$ są drgania zginające aromatycznych grup CH. Charakterystyczne pasma przy $870, 820, 750$ i 700 cm^{-1} odpowiadają 1, 2 - 3, 4 i 5 atomom wodoru związanym bezpośrednio z pierścieniem aromatycznym. Wzrost intensywności absorpcji w tym zakresie świadczy o rosnącym aromatycznym charakterze substancji. Największą intensywnością absorpcji w tym zakresie charakteryzuje się węgiel semikoksowy.

Strukturalne badania w podczerwieni węgli wykazały, że ze wzrostem stopnia uwęglenia węgli rośnie udział ugrupowań aromatycznych kosztem alifatycznych i alicyklicznych.

Strukturalne badania rentgenograficzne węgli wyjściowych

Dyfraktogramy badanych węgli przedstawiono na rysunku 18. Obliczone parametry strukturalne podano w tablicy 4. Na dyfraktogramach węgli występują pasma interferencyjne w miejscach odpowiadających prążkom grafitu 002 i 100 oraz zarysy pasm 004 i 110+112.

O rosnącym stopniu uporządkowania węgli w miarę postępującego uwęglenia świadczy wzrost intensywności i ostrości pasm interferencyjnych. Rośnie ilość warstw złożonych ze skondensowanych układów aromatycznych, ułożonych równoległe lub prawie równoległe w grupach $/L_c/$, stopień uporządkowania w płaszczyźnie warstw $/L_a/$, a maleje odległość między warstwami $/d_{002}/$. Ze wzrostem stopnia uwęglenia węgli następuje zmniejszenie intensywności pasma γ .



Rys.18 Dyfraktogramy węgla wyjściowych

θ —→

Wyniki strukturalnych badań rentgenograficznych węgla wyjściowych

Lp	Rodzaj próby	Pasma γ		Pasma 002			Pasma 100		
		θ_r o	d_r nm	θ_{002} o	d_{002} nm	L_c nm	θ_{100} o	d_{100} nm	L_a nm
1	Węgiel płomienny	9,60	0,462	11,32 12,22	0,393 0,364	0,88			
2	Węgiel gazowo-płomienny	9,74 10,15 11,00	0,456 0,438 0,404	11,44 12,25	0,389	0,73			
3	Węgiel gazowo-koksowy			12,25 12,60	0,354	1,49	21,75	0,208	1,51
4	Węgiel ortokoksowy	9,20 10,81	0,482 0,411	12,40	0,359	1,22	21,75	0,208	1,51
5	Węgiel semikoksowy			12,55	0,355	1,70	21,92	0,207	1,52
6	Antracyt			12,64	0,352	1,77	21,80	0,208	1,60

4.3.2 Własności i struktura węgla, z których otrzymano ekstrakty

Jako dodatki do węgla w procesie ko-karbonizacji stosowano ekstrakty węglowe z węgla płomiennego i węgla gazowo-koksowego. Charakterystykę tych węgla przedstawiono w tabelicy 5. Opis obserwacji mikroskopowych węgla ujęto w tabelicy 6, a zdjęcia charakterystycznych obszarów obserwacji pokazano na rysunkach 19 i 20.

Tablica 6

Wyniki strukturalnych badań mikroskopowych węgla

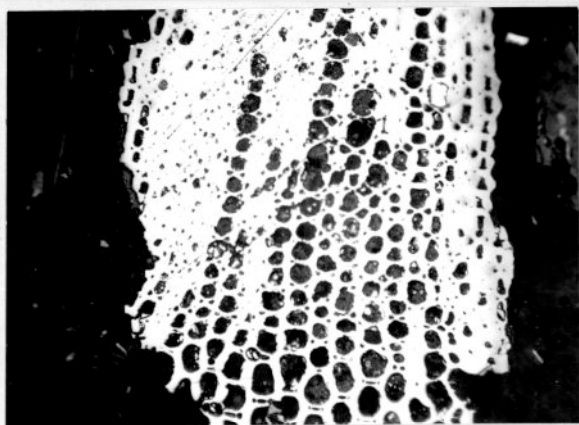
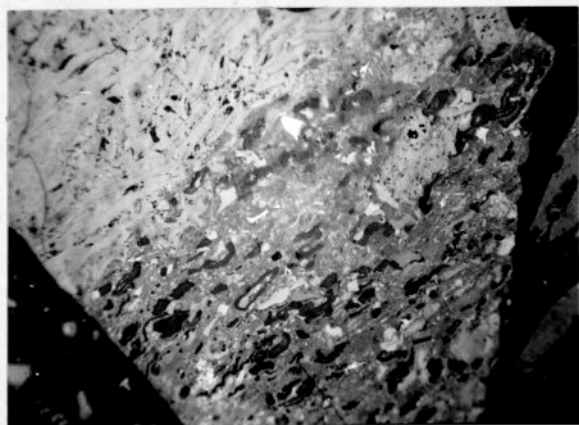
Przedmiot badań	Opis obserwacji mikroskopowych
Węgiel płomienny typ 31.1 z kopalni Janina	Głównym składnikiem jest wityrynit, który występuje w postaci kolinitu i telinitu. Egzynyty stanowią głównie mikrospory i kutikule. Rzadziej spotyka się makrospory. Macerały egzynitowe charakteryzują się różną zdolnością odbicia światła. Duży jest udział w węglu macerałów grupy inertynitu. Są to fuzyt i semifuzyt pustokomórkowy, czasami impregnowany węglanami bądź pirytem, o budowie łożkowej i zapłniętych komórkach. Obserwuje się przejścia semifuzyt w fuzyt.
Węgiel gazowo-kok-sowy typ 34 z kopalni Wawel	Węgiel ze zdecydowaną przewagą wityrynit występującego w postaci bezpostaciowego kolinitu. Egzynyty występują w formie mikrosporów i makrosporów. Macerały inertynitowe - fuzyt i semifuzyt, o różnorodnej budowie, zaobserwowano głównie jako przerosty w masie wityrynitowej.

Tablica 5

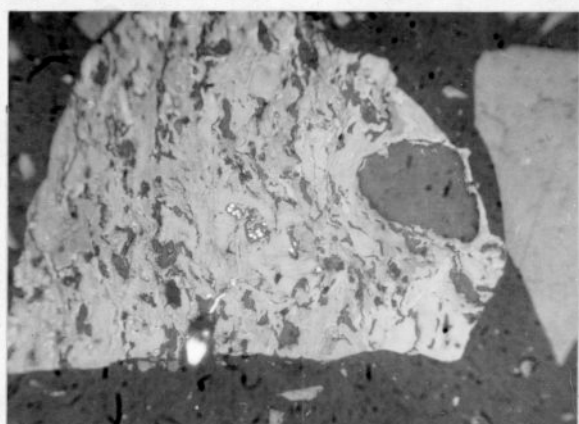
Charakterystyka węgla, z których otrzymano ekstrakty

Rodzaj próby	Analiza techniczna			Analiza elementarna			Analiza petrograficzna						RI	rW	Własności dylatometryczne				
	w ^a	A ^a	V ^b	C ^b	H ^b	S ^a _C	Witrynit	Egzynit	Mikrynit	Fuzynit	Substancja mineralna	Piryty			T _I	T _{II}	T _{III}	a	b
	% wagowy														K			%	
Węgiel płomienny	18,7	4,5	41,0	76,7	4,8	1,0	60,4	9,5	-	23,0	4,1	3,0	0	nie aglomerujący	616			10	
Węgiel gazowo-kokсовy	2,4	3,5	35,0	83,4	5,1	0,6	70,4	8,3	0,5	17,8	2,3	0,7	60	6	640	690	711	32	-21

Zdjęcia mikroskopowe charakterystycznych obszarów obserwacji
węgli, z których otrzymano ekstrakty / światło zwykłe, obiektyw
imersyjny, powiększenie ~ 250x /



Rys.19 Węgiel płomienny



Rys.20 Węgiel gazowo-koksowy

4.3.3 Własności i struktura ekstraktów węglowych

Własności chemiczne i fizyczne

Charakterystykę ekstraktów przedstawiono w tabelicy 7, a skład grupowy ekstraktów oznaczony metodą Jurkiewicza podano w tabelicy 8.

Tablica 8

Skład grupowy ekstraktów węglowych

Lp.	Rodzaj próby	γ	β	α_1	α_2
		% wagowy			
1	Ekstrakt z węgla płomien- nego /E1/	57,4	0,3	41,4	0,9
2	Ekstrakt z węgla gazowo- koksowego /E2/	48,4	2,2	47,0	2,4

W wyniku ekstrakcji uwodornionym olejem antracenowym w ekstrakcie wzrasta zawartość węgla i wodoru, a spada zawartość siarki i tlenu w porównaniu z węglem wyjściowym. Zmiany te są wyraźniejsze w przypadku węgla płomienno. Do ekstraktu przechodzą niżej cząsteczkowe połączenia, na co wskazuje wyższa zawartość części lotnych w ekstrakcie w porównaniu z węglem, z którego otrzymano ekstrakt.

Ekstrakt z węgla gazowo-koksowego charakteryzuje się wyższą temperaturą mięknięcia, nieco wyższą zawartością węgla, siarki, a niższą wodoru, tlenu i części lotnych niż ekstrakt z węgla płomienno. Oba ekstrakty węglowe wykazują podobną zdolność spiekania, zawierają małe ilości popiołu. Liczba koksowania ekstraktu z węgla gazowo-koksowego jest wyższa niż

Tablica 7

Własności chemiczne, fizyczne i koksownicze ekstraktów

Lp	Rodzaj próby	Analiza techniczna			Analiza elementarna					H/C ^a	Temperatura mięknięcia	Pozostałość po skoksowaniu, LK	Zdolność spiekania, RI	Wskaźnik wolnego wydymania, WW
		w ^a	A ^a	V ^b	C ^b	H ^b	S _c ^a	N ^a	O ^b					
		% wagowy												
1	Ekstrakt z węgla płomiennego/E1/	0,0	0,2	50,6	86,7	5,6	0,2	1,8	5,6	0,77	453	48,2	81	w postaci blaszek
2	Ekstrakt z węgla gazowo-koksowego/E2/	0,0	0,3	42,9	89,2	5,3	0,4	1,9	3,2	0,71	468	55,8	83	

x/ tlen obliczono z różnicy

z węgla płomiennego.

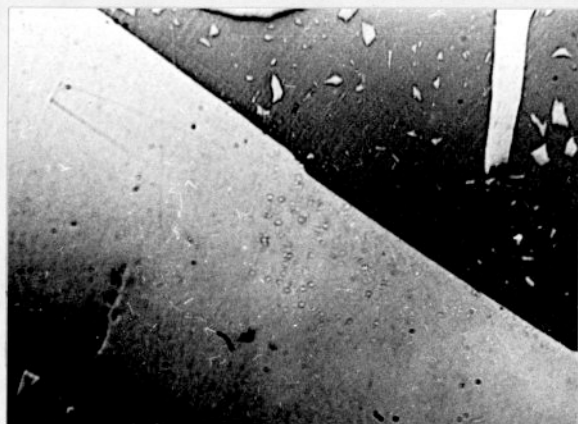
Badane ekstrakty różnią się znacznie składem grupowym. Ekstrakt z węgla wyżej węglonego zawiera więcej składników cięższych, wyżej cząsteczkowych $\beta, \alpha_1, \alpha_2$ w porównaniu z ekstraktem z węgla niżej węglonego.

Badania mikroskopowe ekstraktów

Ekstrakty wykazują dużą jednorodność. Zanieczyszczenia fuzy-nitem są nieznaczne. Zdjęcia mikroskopowe ekstraktów przedstawiono na rysunku 21.



Ekstrakt z węgla płomiennego /E1/



Ekstrakt z węgla gazowo-koksowego /E2/

Rys.21 Zdjęcia mikroskopowe ekstraktów węglowych / światło zwykłe, powiększenie $\sim 200x$ /

Strukturalne badania w podczerwieni

Widma w podczerwieni wskazują na alifatyczno-aromatyczny charakter ekstraktów / rys.22,23 /.

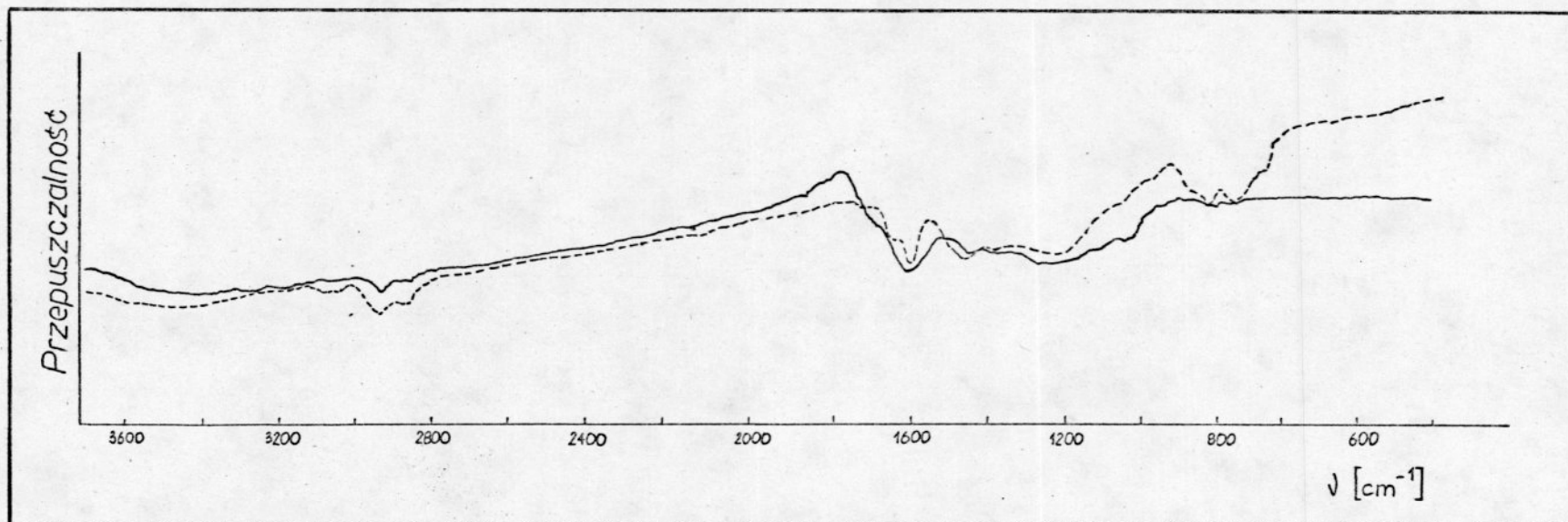
Te same pasma absorpcji o zbliżonej intensywności występują w widmach ekstraktu z węgla płomiennego i ekstraktu z węgla gazowo-koksowego, z wyjątkiem pasm w rejonie 1600 cm^{-1} i 1430 cm^{-1} . Pasma w rejonie 1600 cm^{-1} pochodzące od wiązań C=C struktur aromatycznych i grup karbonylowych oraz chinoidowych jest bardziej rozmyte i o mniejszej intensywności dla ekstraktu z węgla płomiennego.

Absorpcja przy 1430 cm^{-1} związana z drganiami grup metylenowych alifatycznych i alicyklicznych układów jest nieco większa dla ekstraktu z węgla płomiennego.

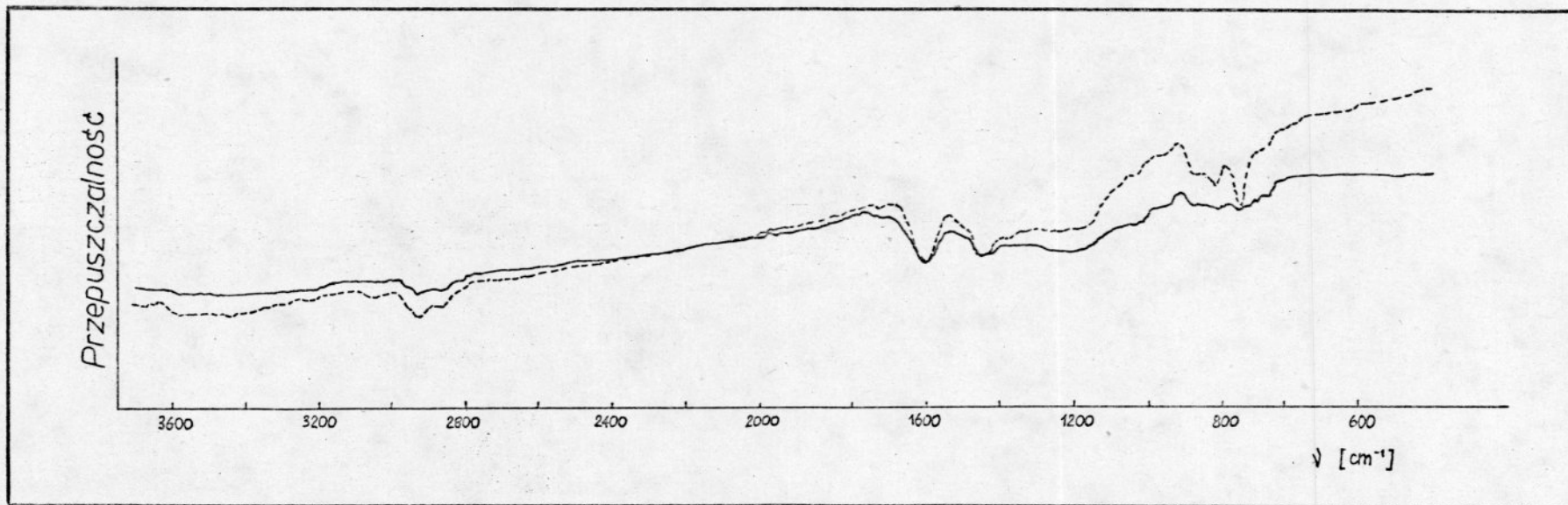
W zakresie $900 - 650\text{ cm}^{-1}$ charakterystyczne pasma odpowiadające aromatycznym grupom CH są bardziej ostre w widmie ekstraktu z węgla gazowo-koksowego.

Wszystko to świadczy o większym aromatycznym charakterze ekstraktu z węgla gazowo-koksowego w porównaniu z ekstraktem z węgla płomiennego.

Duże różnice występują między widmem absorpcji ekstraktu a węgla, z którego otrzymano ekstrakt. Ekstrakty charakteryzują się silniejszą absorpcją w rejonie 2930 cm^{-1} , 2850 cm^{-1} , 1430 cm^{-1} odpowiadającą alifatycznym i alicyklicznym grupom w porównaniu z węglami poddanyymi ekstrakcji. Wzrost intensywności pasm absorpcji związanych z drganiami grup niearomatycznych jest spowodowany przejściem do ekstraktu układów strukturalnych o wyższej zawartości wodoru, tworzeniem się w ekstraktach struktur alifatycznych i alicyklicznych.



Rys.22 Widma absorpcji w podczerwieni węgla płomiennego — i ekstraktu z tego węgla ----

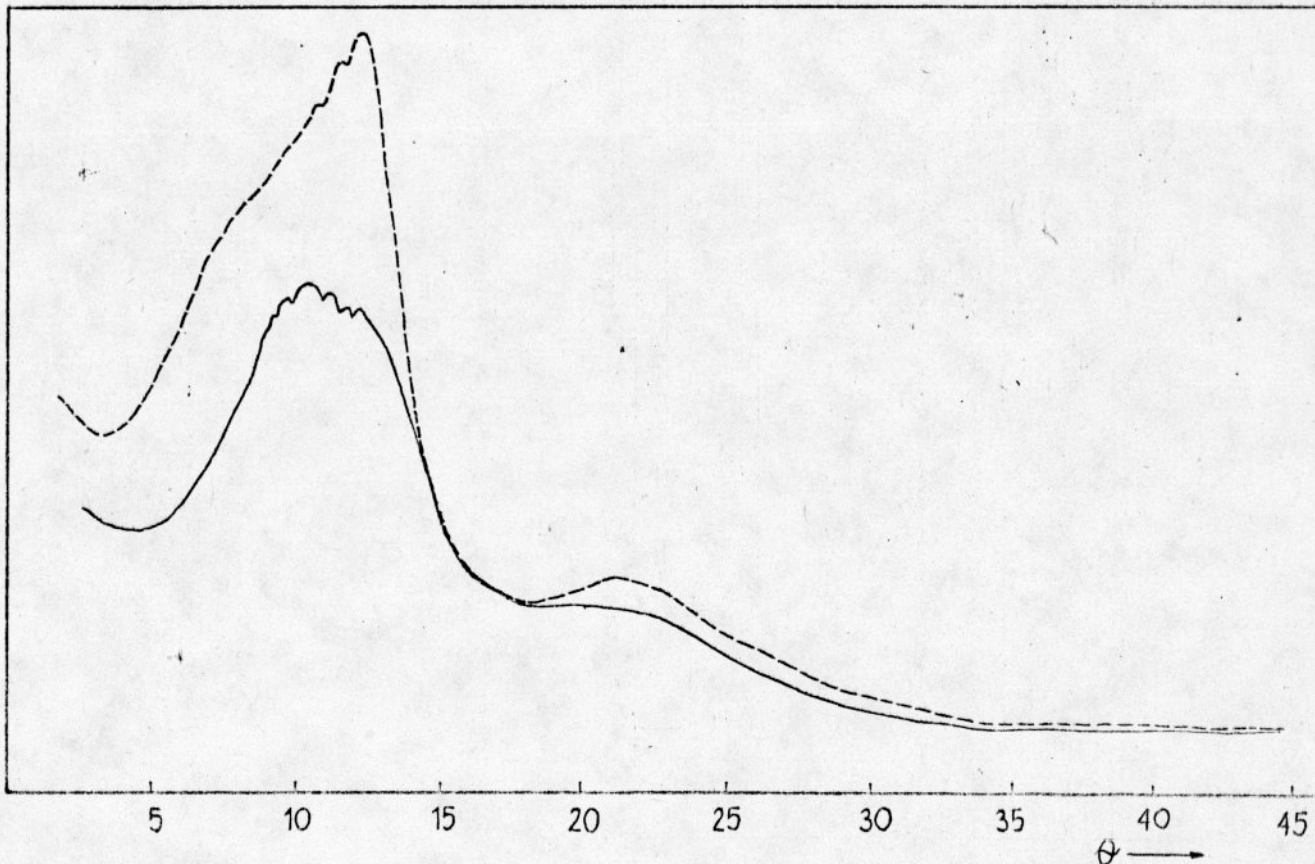


Rys.23 Widma absorpcji w podczerwieni węgla gazowo-koksowego — i ekstraktu z tego węgla ----

Strukturalne badania rentgenograficzne

Dyfraktogramy węgla i ekstraktów z tych węgla przedstawiono na rysunkach 24 i 25, a obliczone na ich podstawie parametry struktury podano w tabelicy 9.

Węgiel płomienny charakteryzuje się niższym stopniem uporządkowania struktury niż węgiel gazowo-koksowy, podobnie jak w przypadku ekstraktów otrzymanych z tych węgla. Większe wymiary krystalitów / L_c, L_a / i mniejsze odległości płaszczyzn sieciowych / d_{002} / stwierdzono w ekstrakcie z węgla gazowo-koksowego. Wyższa intensywność pasma $\gamma + 002$ obserwowana na dyfraktogramach ekstraktów w porównaniu z węglami, z których otrzymano ekstrakty wskazuje, że w ekstraktach znacznie wzrasta zawartość układów alifatycznych i alicyklicznych. Potwierdziły to również badania spektrofotometryczne w podczerwieni.

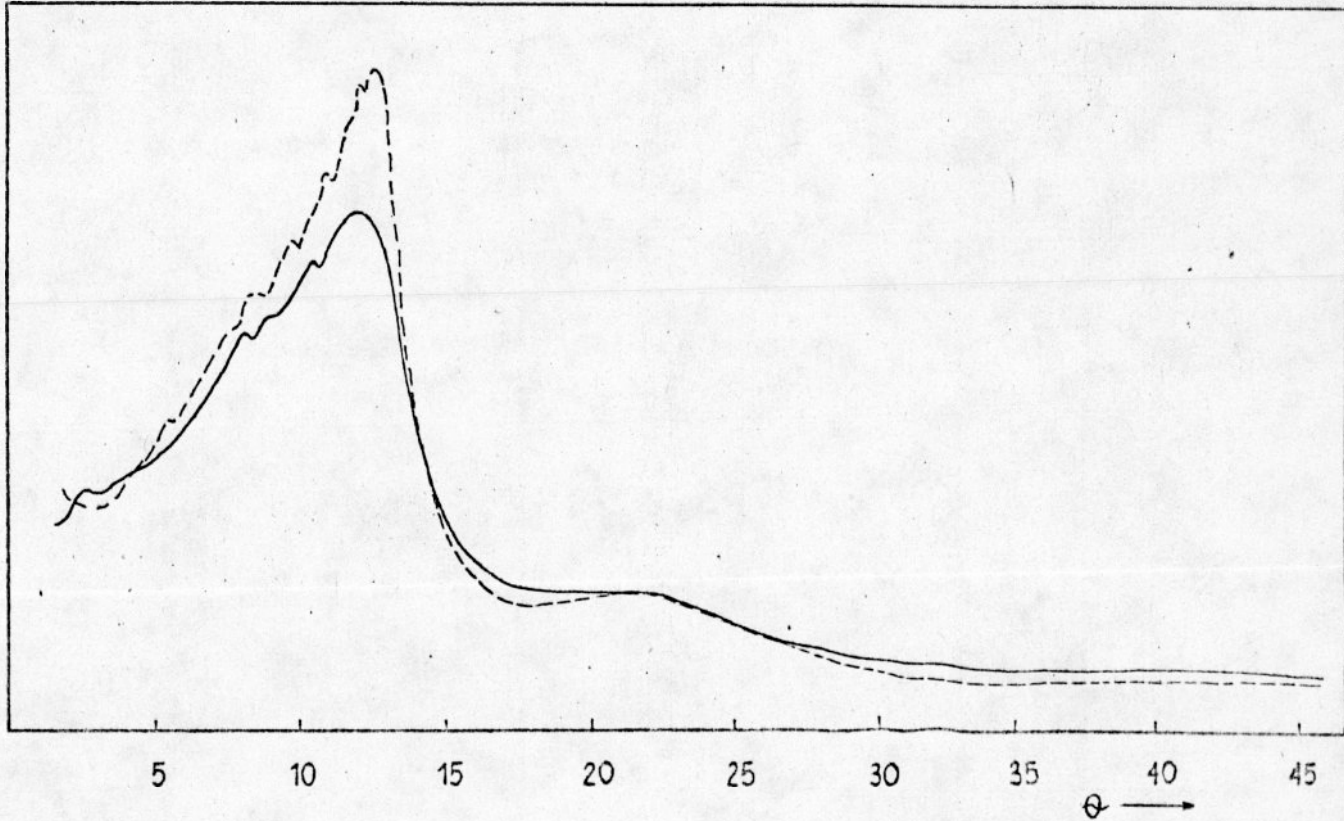


Rys.24 Dyfraktogramy węgla płomiennego — i ekstraktu otrzymanego z tego węgla - - - -

Tablica 9

Wyniki strukturalnych badań rentgenograficznych ekstraktów i węgla, z których otrzymano ekstrakty

Lp	Rodzaj próby	Pasma γ		Pasma 002			Pasma 100		
		θ_{γ}	d_{γ}	θ_{002}	d_{002}	L_c	θ_{100}	d_{100}	L_a
		o	nm	o	nm	nm	o	nm	nm
1	Węgiel płomienny	9,18	0,483						
		9,90	0,449	11,18	0,398				
		10,85	0,410	11,88	0,375 [^]	0,62			
2	Ekstrakt z węgla płomiennego/E1/	10,75	0,413	11,68	0,381				
				12,25	0,363	0,70	21,95	0,206	1,25
3	Węgiel gazowo-koksowy	9,08	0,489						
		10,72	0,415	12,12	0,367	0,75	21,68	0,209	1,75
4	Ekstrakt z węgla gazowo-koksowego/E2/	9,68	0,458	12,25	0,363				
		10,85	0,410	12,62	0,358	0,91	21,70	0,209	1,52



Rys.25 Dyfraktogramy węgla gazowo-koksowego — i ekstraktu otrzymanego z tego węgla - - - -

4.4 Charakterystyka mieszanek sporządzonych z węgla i ekstraktów węglowych

Charakterystyka mieszanek obejmowała analizę techniczną i oznaczenie własności koksowniczych.

Zmiany zawartości wilgoci i popiołu w mieszankach z węgla i ekstraktów przebiegają addytywnie. Stwierdzono nieznaczne odchylenia dla niektórych mieszanek od prawa addytywności parametru zawartości części lotnych w przeliczeniu na substancję suchą i bezpopiołową.

Dodatek ekstraktu węglowego ma istotny wpływ na własności koksownicze węgla od płomiennych do antracytów.

Zbadano zależność własności koksowniczych mieszanek od ilości zawartego ekstraktu w mieszance.

Wyniki oznaczeń własności koksowniczych - zdolności spiekania, wskaźnika wolnego wydymania, własności dylatometrycznych - mieszanek z węgla i ekstraktów podano w tablicach 10 - 15. Krzywe dylatometryczne węgla i mieszanek przedstawiono na rysunkach 26 - 37.

Zdolność spiekania i wskaźnik wolnego wydymania mieszanek rosną ze wzrostem udziału ekstraktu w mieszankach z węgla całej skali uwęglenia i ekstraktów, i są wyższe od wartości tych parametrów dla odpowiednich węgla / rys.38,39 /.

Zdolność spiekania jest bardzo zbliżona dla mieszanek z danego węgla o tej samej zawartości ekstraktu z węgla płomiennego lub z węgla gazowo-koksowego. Ekstrakty E1 i E2 charakteryzują się prawie jednakową zdolnością spiekania i to jest główną przyczyną, że ich wpływ na spiekalność węgla jest taki sam.

Dla węgla nie przechodzących w stan plastyczny / węgiel płomienny i antracyt / wpływ dodatku ekstraktu węglowego na zdolność spiekania jest bardzo podobny, gdy ilość dodanego ekstraktu nie przekracza 20% wag.

Węgle gazowo-płomienny i semikoksowy charakteryzują się jednakową spiekalnością, ale dodatek ekstraktu do węgla semikoksowego powoduje szybszy wzrost wartości liczby Rogi niż dodatek ekstraktu do węgla gazowo-płomiennego.

Niewielkie zmiany zdolności spiekania obserwuje się w przypadku dodatku ekstraktu do węgla gazowo-koksowego i ortokoksowego.

Wielkość zmian wskaźnika wolnego wydymania mieszanek z węgla i ekstraktów zależy od rodzaju i ilości dodanego ekstraktu oraz od typu węgla. Tylko niektóre mieszanki zawierające ekstrakt z węgla gazowo-koksowego charakteryzują się wyższym wskaźnikiem wolnego wydymania w porównaniu z mieszankami zawierającymi ekstrakt z węgla płomiennego. Najwyraźniejszy wzrost wskaźnika wolnego wydymania w miarę rosnącej ilości dodawanego ekstraktu

Tablica 10

Własności koksownicze mieszanek sporządzonych z węgla płomiennego i ekstraktów

Lp	Rodzaj próby	RI	WW	Własności dylatometryczne					
				T _I	T _{II}	T _{III}	a	b	
				K			%		
1	Węgiel płomienny	3	0,5	627			14		
2	Mieszanki o zawartości	80% węgla, 20% E1	21	1,5	437	709		21	
3		70% węgla, 30% E1	38	2	433	698		20	
4		60% węgla, 40% E1	58	4	434	711		25	
5		80% węgla, 20% E2	21	1,5	449	709		21	
6		70% węgla, 30% E2	36	2	446	716		20	
7		60% węgla, 40% E2	57	4	442	715		28	

Tablica 11

Własności koksownicze mieszanek sporządzonych z węgla gazowo-płomiennego i ekstraktów

Lp	Rodzaj próby	RI	WW	Własności dylatometryczne				
				T _I	T _{II}	T _{III}	a	b
				K			%	
1	Węgiel gazowo-płomienny	34	2,5	628	693		30	
2	Mieszanki o zawartości	45	3	492	696		20	
3		61	4	482	682	706	19	-10
4		70	5	454	662	694	18	46
5		47	3	498	707		25	
6		59	4,5	487	688	702	22	-8
7		71	5,5	465	662	697	20	68

Tablica 12

Własności koksownicze mieszanek sporządzonych z węgla gazowo-koksowego i ekstraktów

Lp	Rodzaj próby	RI	WW	Własności dylatometryczne				
				T _I	T _{II}	T _{III}	a	b
				K			%	
1	Węgiel gazowo-koksowy /nietypowy/	57	3,5	662	710	733	23	-10
2	Mieszanki o zawartości	58	4	631	695	721	22	-1
3		58	4	589	678	714	20	19
4		62	4	541	674	719	18	40
5		66	4,5	502	653	723	18	63
6		58	4	638	693	720	23	2
7		59	4	586	677	724	20	28
8		60	4,5	547	672	720	18	51
9		66	5	517	655	714	18	88

Tablica 13

Własności koksownicze mieszanek sporządzonych z węgla ortokoksowego i ekstraktów

Lp	Rodzaj próby	RI	WW	Własności dylatometryczne					
				T _I	T _{II}	T _{III}	a	b	
				K			%		
1	Węgiel ortokoksowy	80	8,5	640	676	728	38	187	
2	Mieszanki o zawartości	90% węgla, 10% E1	81	9	579	655	730	17	289
3		80% węgla, 20% E1	82	9	503	640	763	15	405
4		90% węgla, 10% E2	81	9	599	647	732	18	288
5		80% węgla, 20% E2	82	9	532	620	763	15	405

Tablica 14

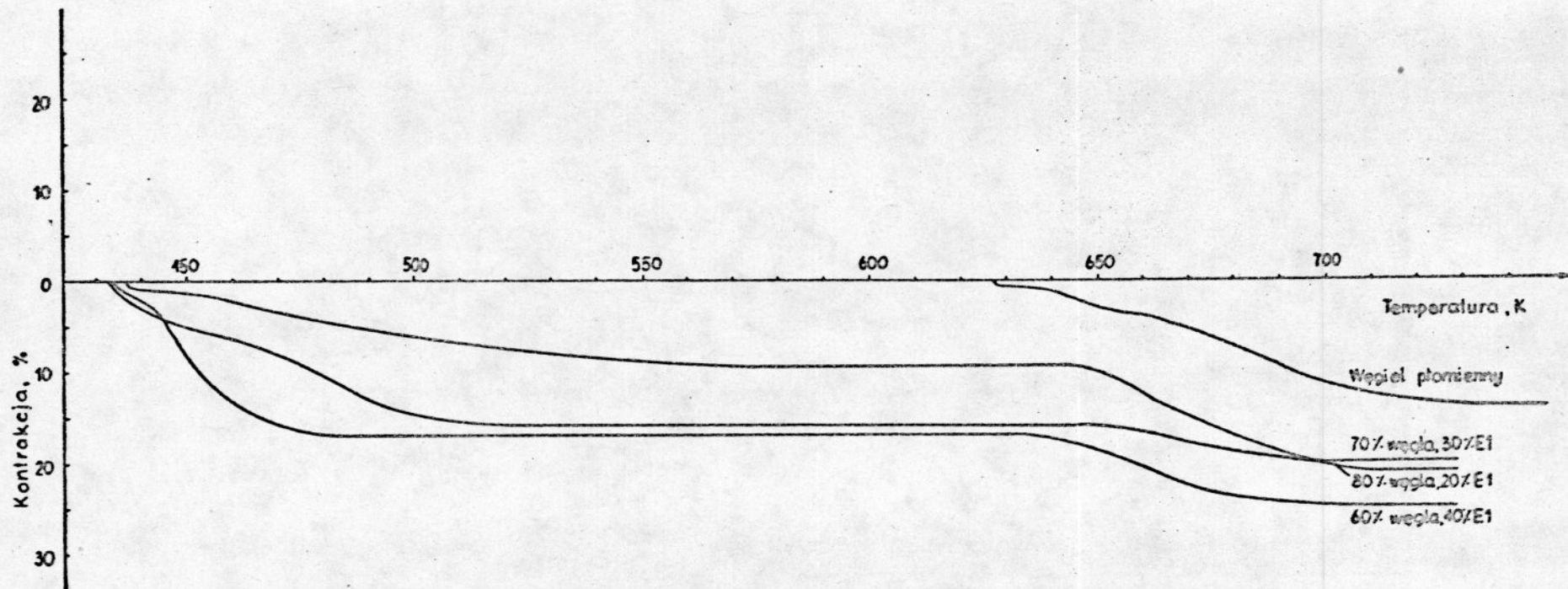
Własności koksownicze mieszanek z węgla semikoksowego i ekstraktów

Lp	Rodzaj próby	RI	WW	Własności dylatometryczne					
				T _I	T _{II}	T _{III}	a	b	
				K			%		
1	Węgiel semikoksowy	34	4	698	723	745	29	-24	
2	Mieszanki o zawartości	95% węgla, 5% E1	47	5,5	628	705	740	24	11
3		90% węgla, 10% E1	56	6,5	559	689	730	21	23
4		80% węgla, 20% E1	66	9	503	662	724	20	32
5		95% węgla, 5% E2	50	5,5	639	704	735	25	20
6		90% węgla, 10% E2	56	7,5	565	689	733	21	27
7		80% węgla, 20% E2	65	9	506	662	724	20	54

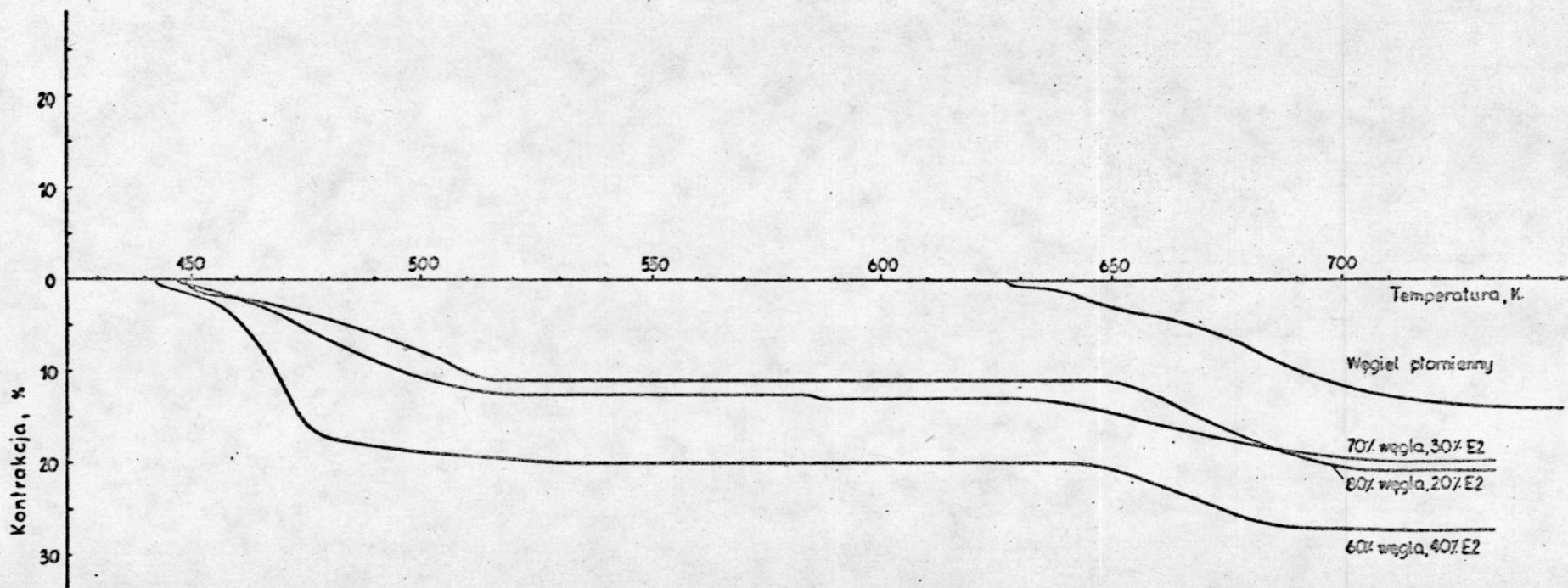
Tablica 15

Własności koksownicze mieszanek sporządzonych z antracytu i ekstraktów

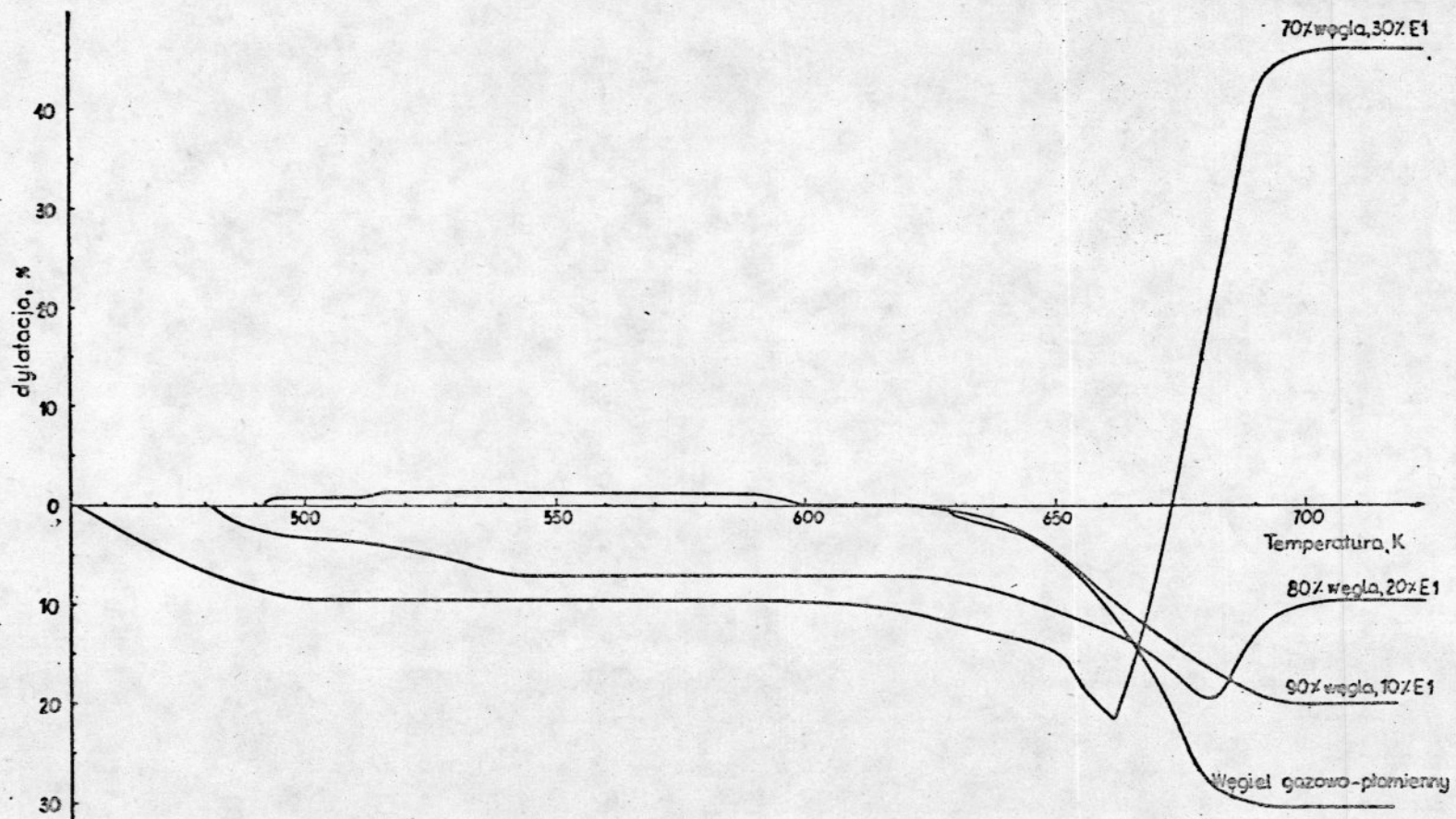
Lp	Rodzaj próby	RI	WW	Własności dylatometryczne				
				T _I	T _{II}	T _{III}	a	b
				K			%	
1	Antracyt	0	nie aglomerujący					
2	M ^o szanki o zawartości	90% węgla, 10% E1	17	1	483	626		2
3		80% węgla, 20% E1	19	1	458	715		7
4		70% węgla, 30% E1	25	1	445	723		13
5		90% węgla, 10% E2	17	1	503	623		3
6		80% węgla, 20% E2	21	1	468	717		10
7		70% węgla, 30% E2	26	1	460	720		15



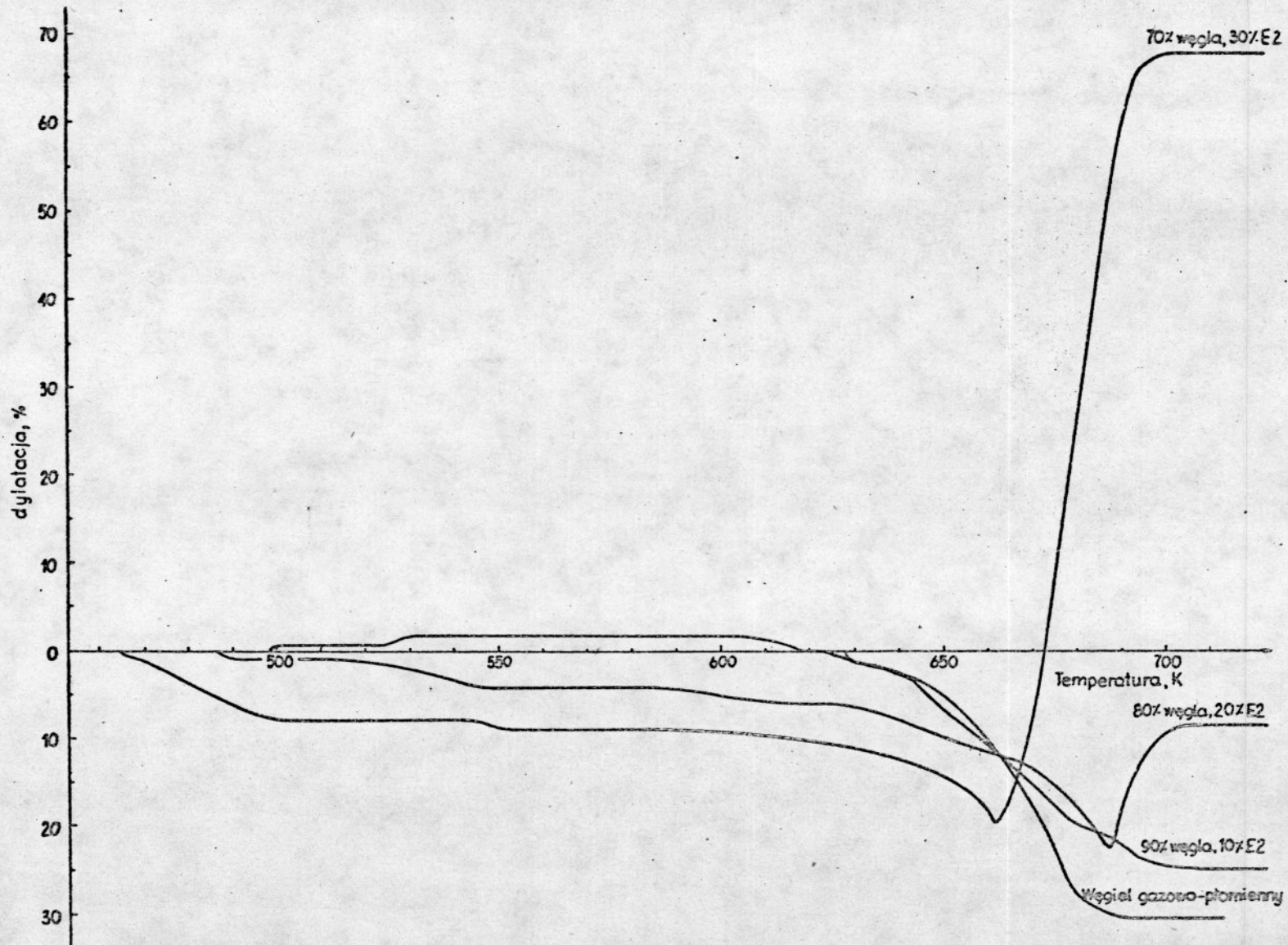
Rys.26 Krzywe dylatometryczne mieszanek z węgla płomiennego i ekstraktu E1



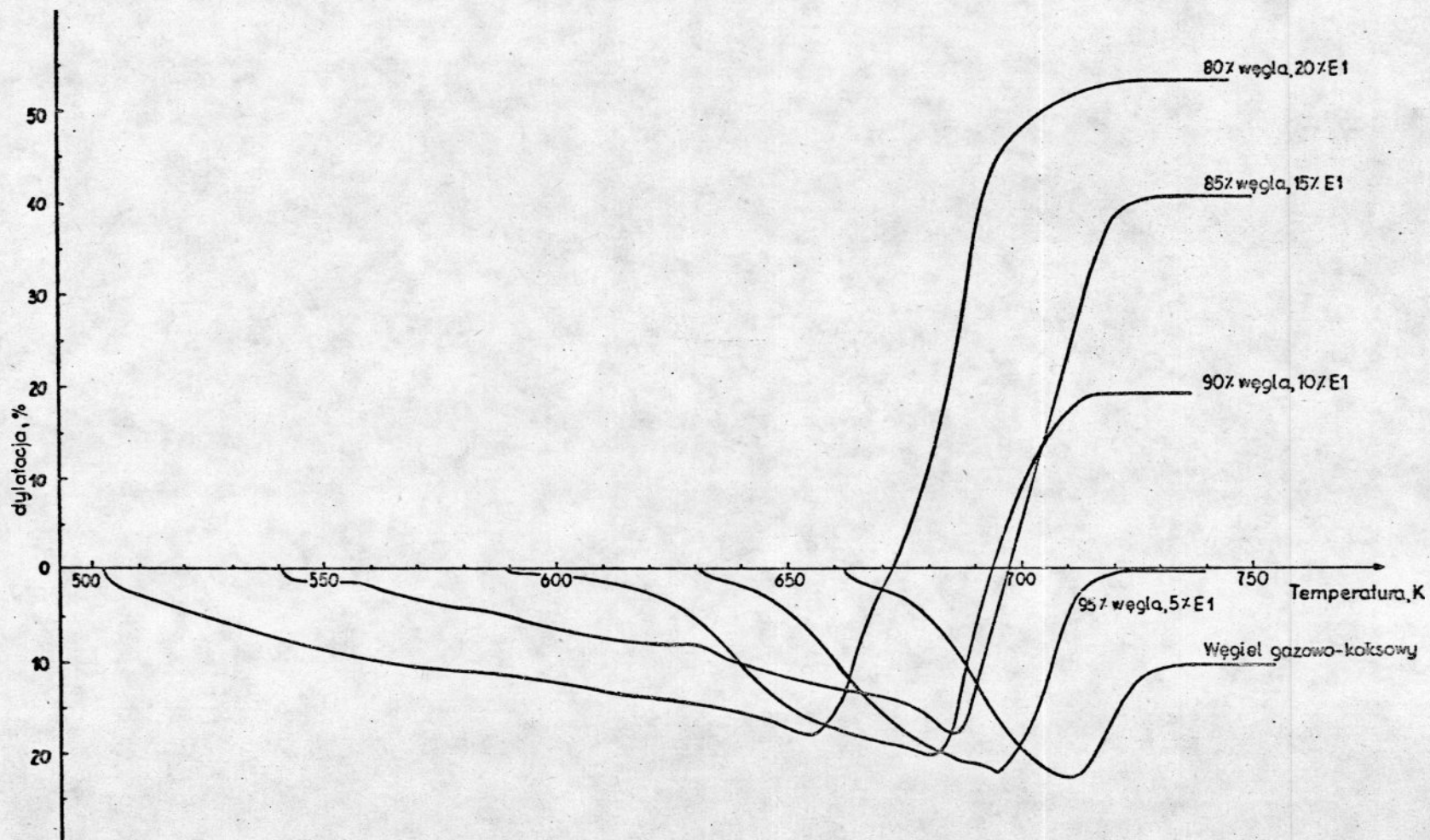
Rys.27 Krzywe dylatometryczne mieszanek z węgla płomienistego i ekstraktu E2



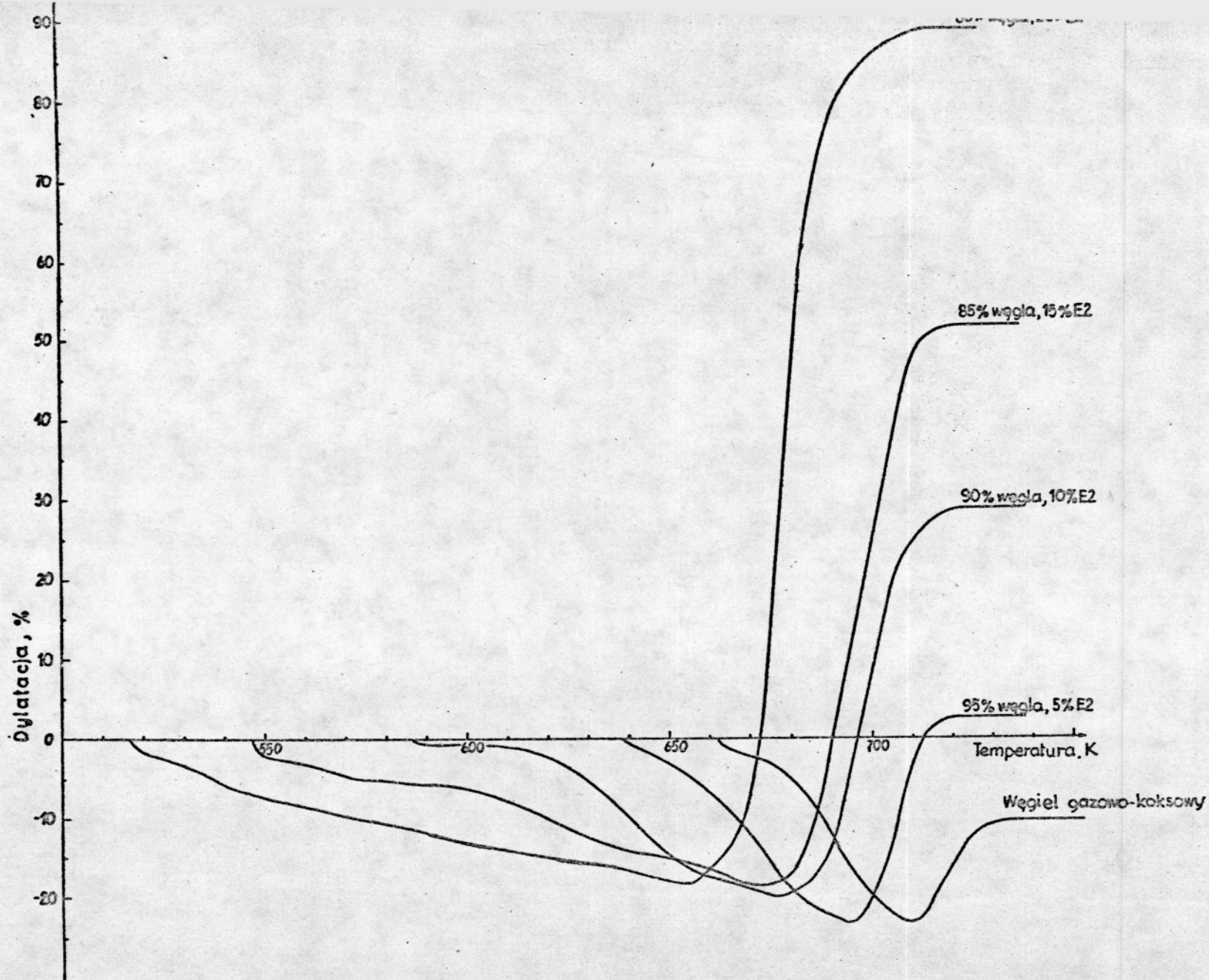
Rys.28 Krzywe dylatometryczne mieszanek z węgla gazowo-plotmiennego i ekstraktu E1



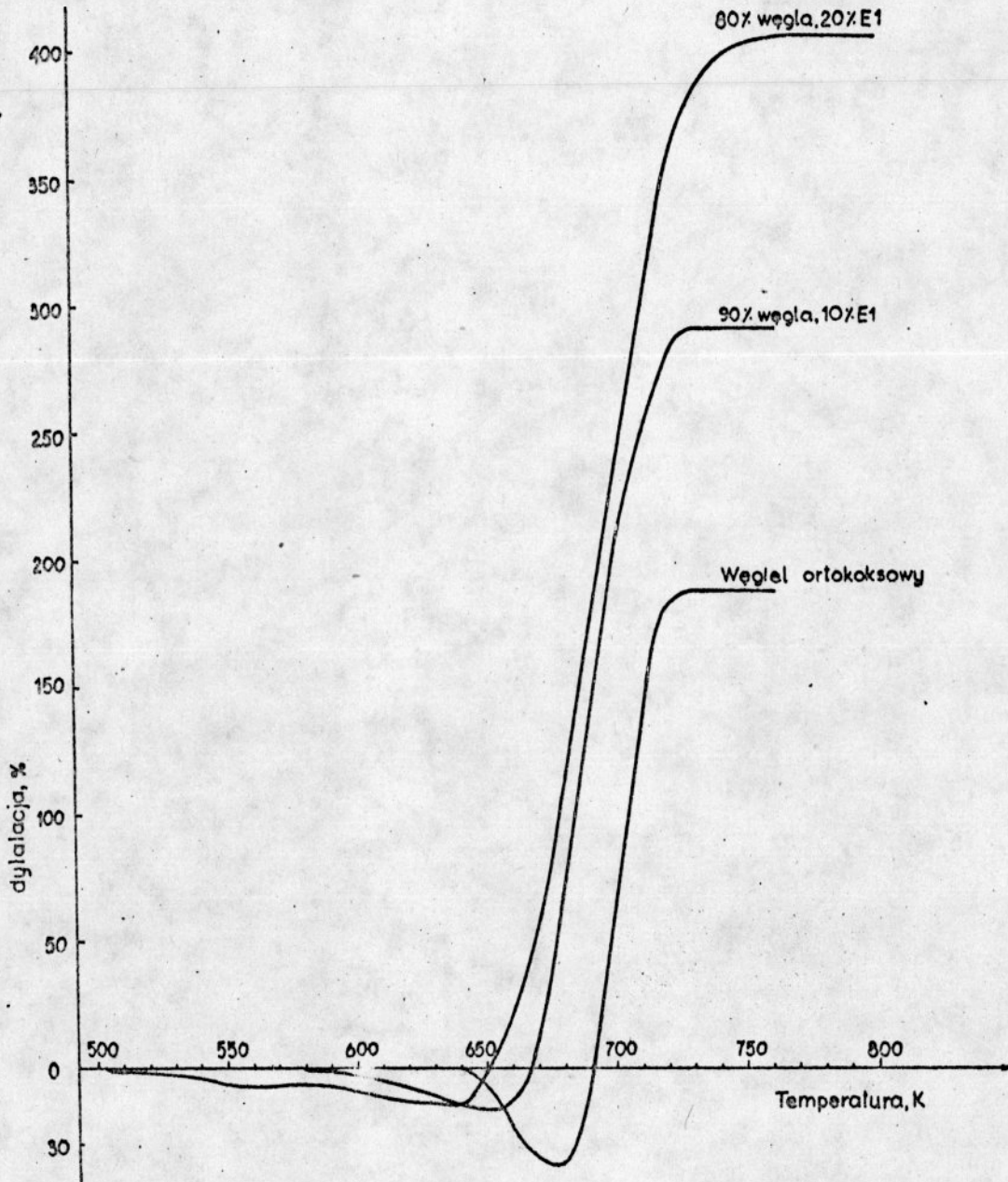
Rys.29 Krzywe dylatometryczne mieszanek z węgla gazowo-plotmiennego i ekstraktu E2



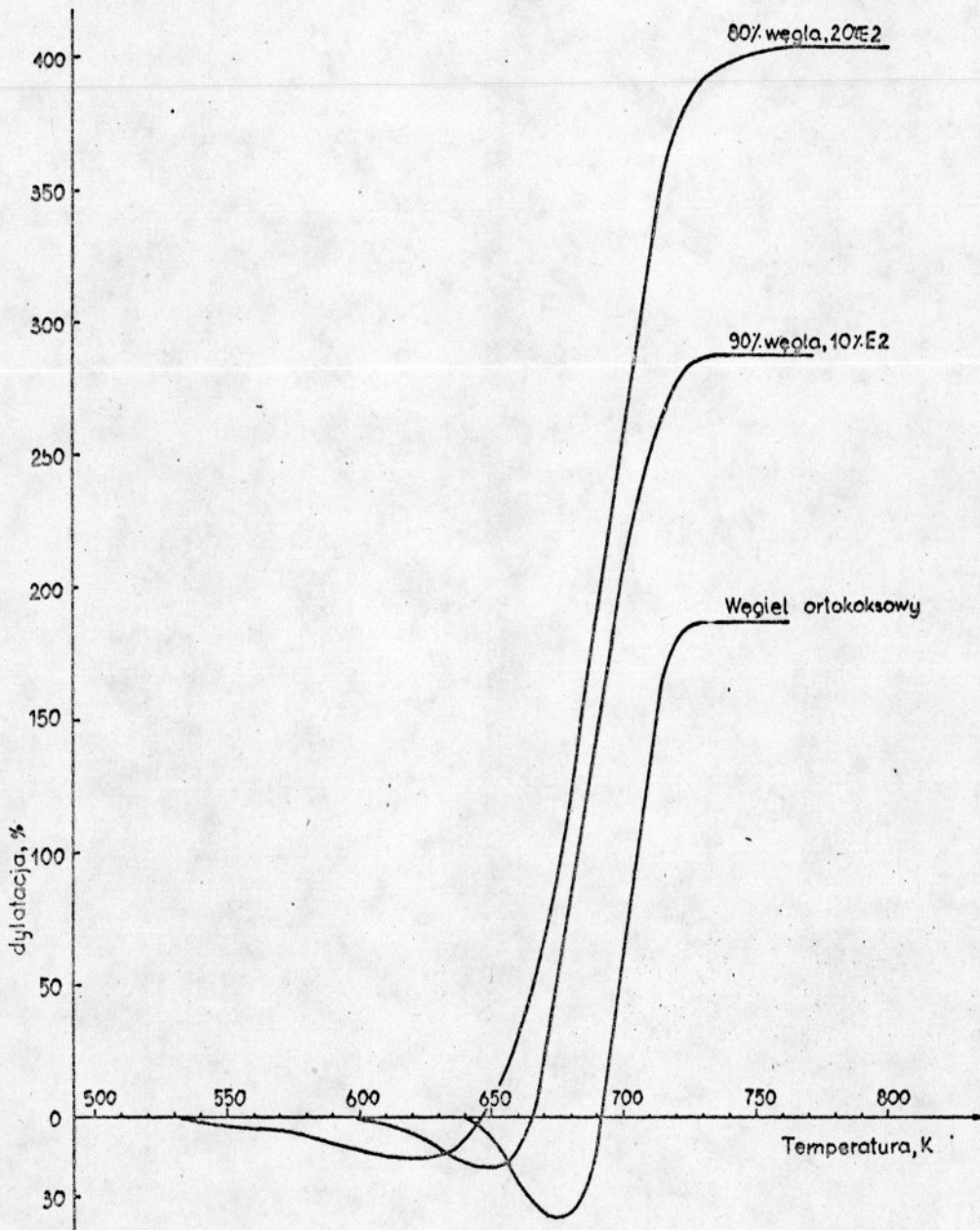
Rys.30 Krzywe dylatometryczne mieszanek z węgla gazowo-koksowego i ekstraktu E1



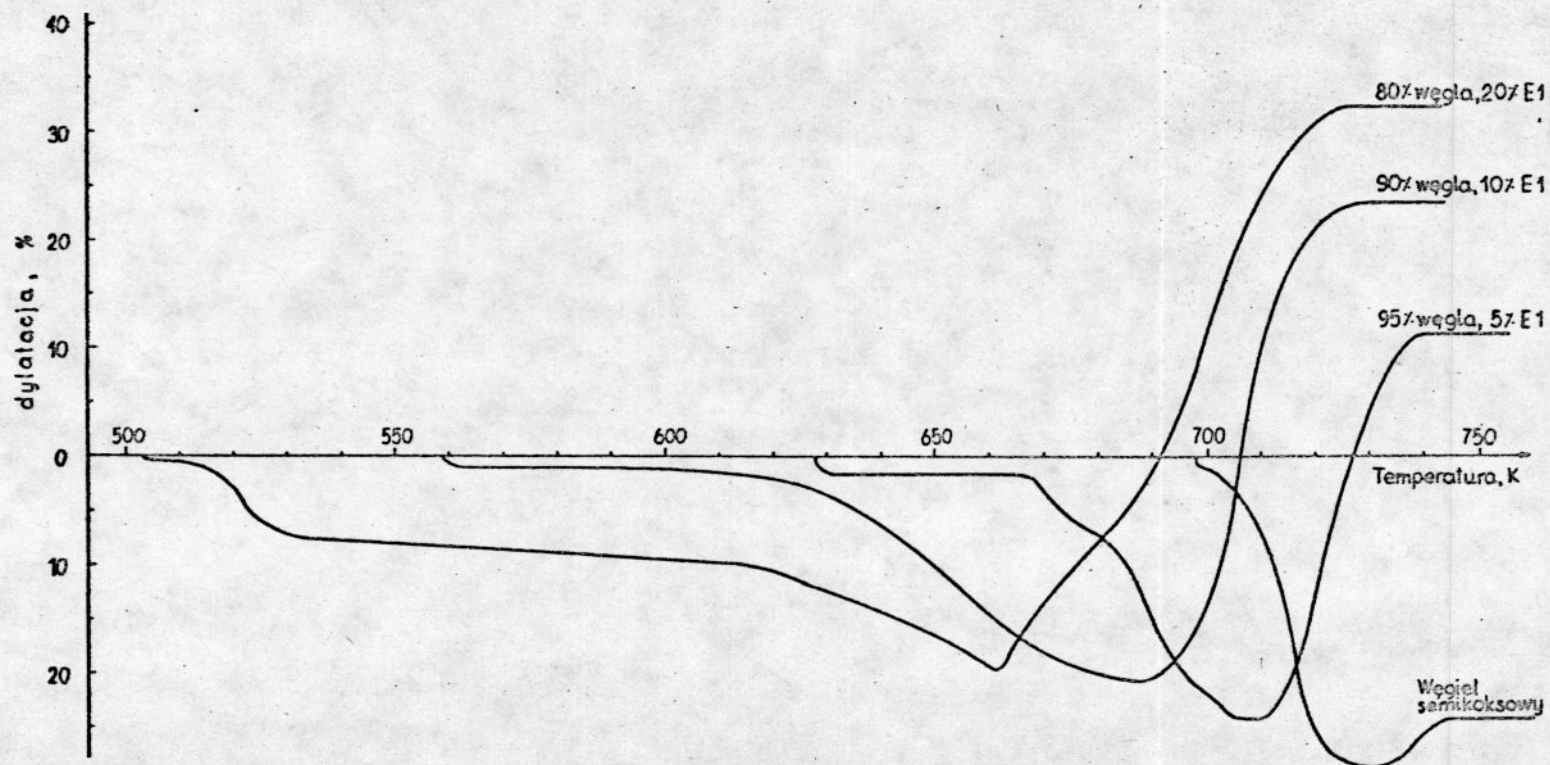
Rys.31 Krzywe dylatometryczne mieszanek z węgla gazowo-koksowego i ekstraktu E2



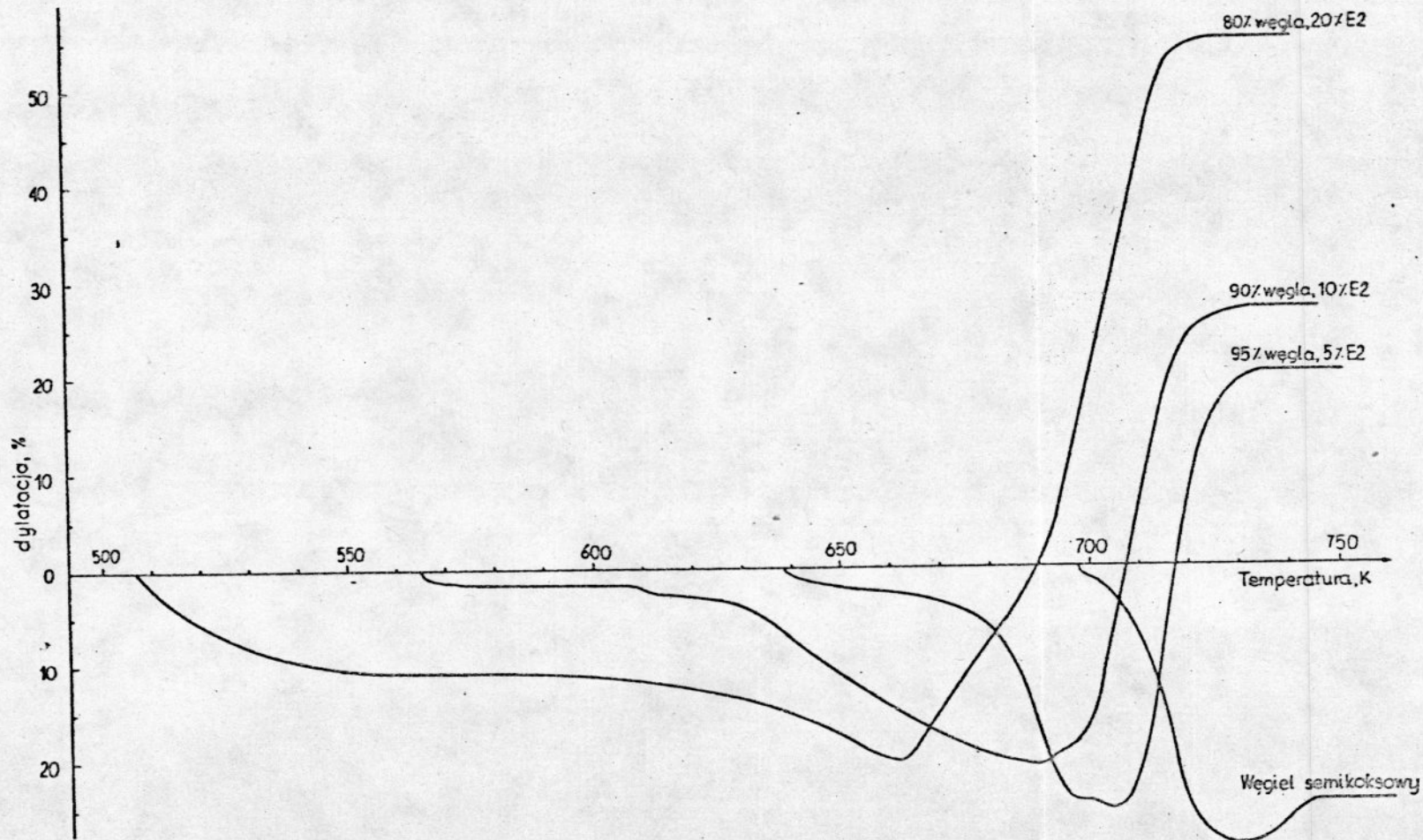
Rys. 32 Krzywe dylatometryczne mieszanek z węgla ortokoksowego i ekstraktu E1



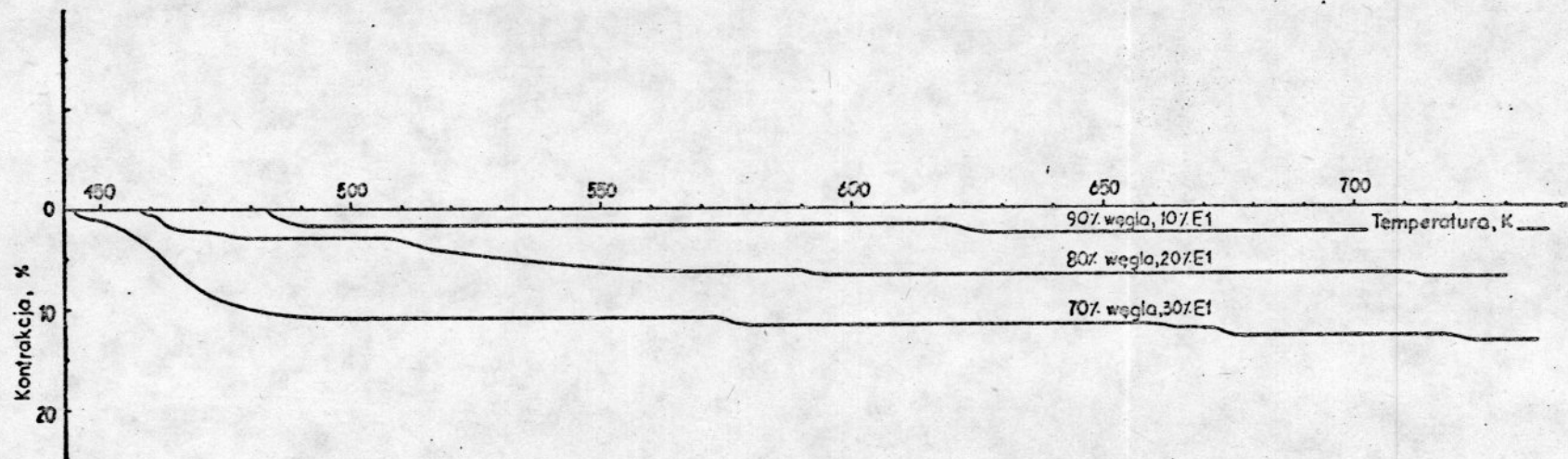
Rys.33 Krzywe dylatometyczne mieszanek z węgla ortokoksowego i ekstraktu E2



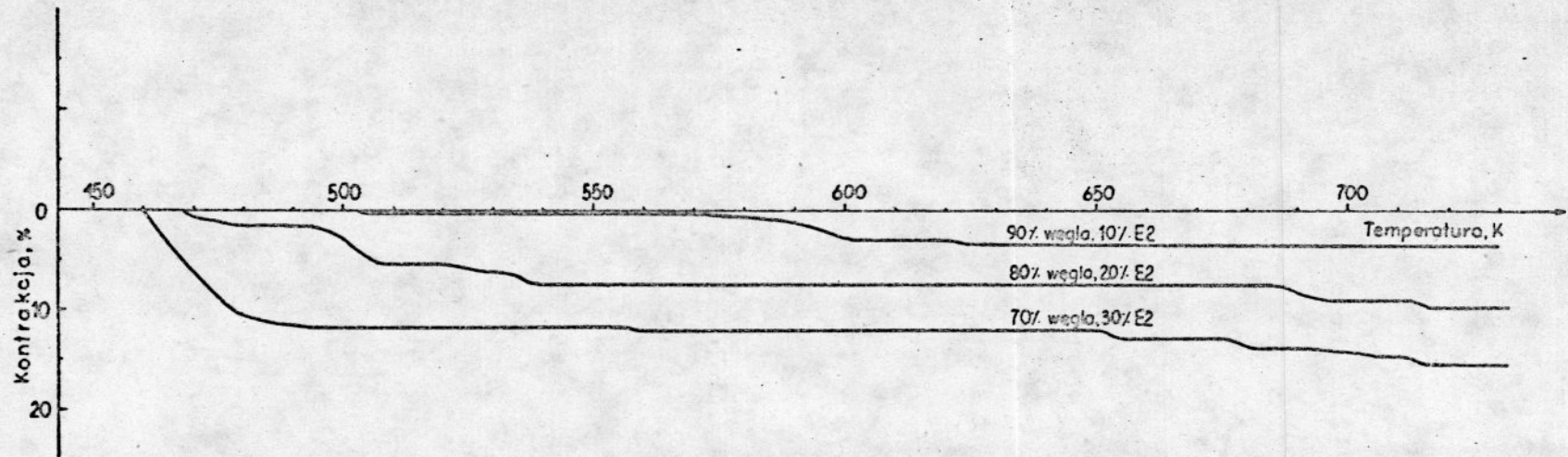
Rys.34 Krzywe dylatometryczne mieszanek z węgla semikoksowego i ekstraktu E1



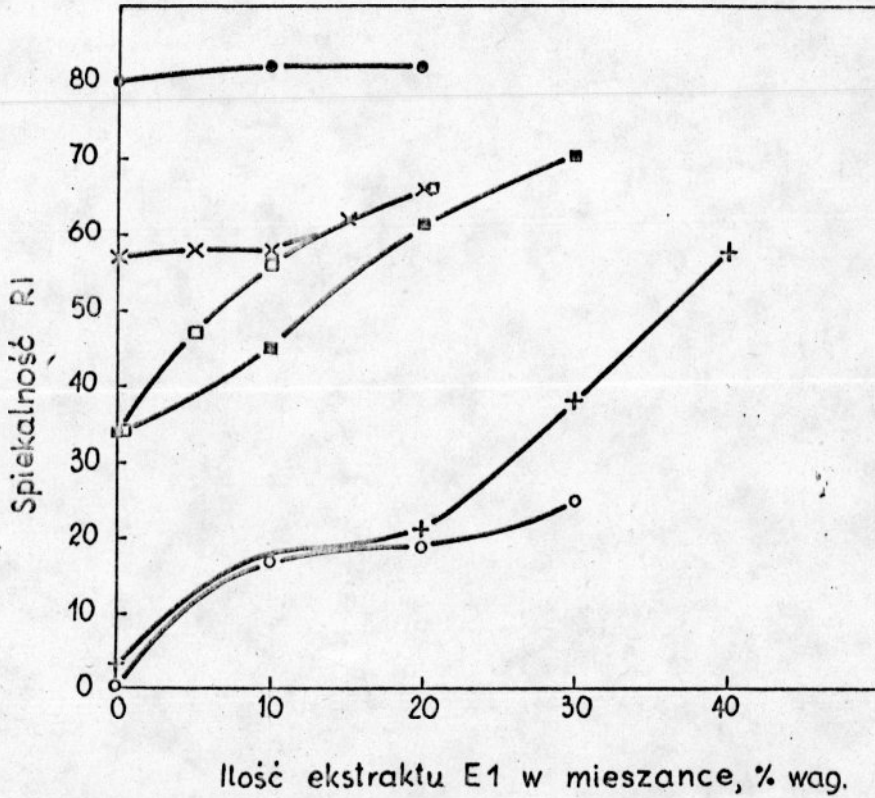
Rys.35 Krzywe dylatometryczne mieszanek z węgla semikoksowego i ekstraktu E2



Rys.36 Krzywe dylatometryczne mieszanek z antracytu i ekstraktu E1

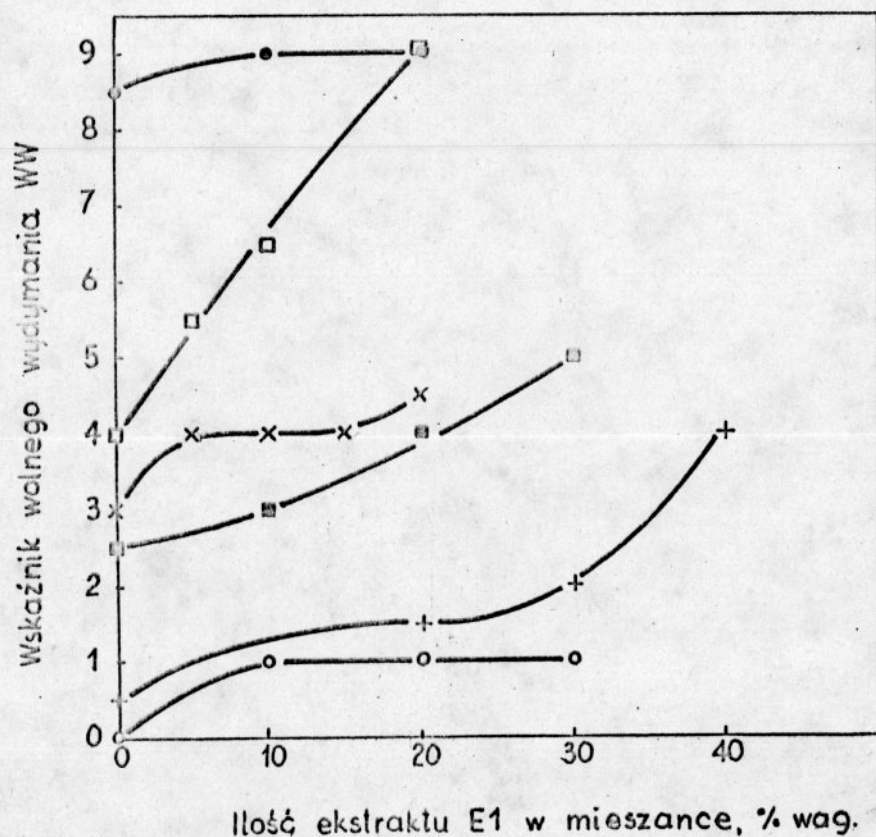


Rys.37 Krzywe dylatometryczne mieszanek z antracytu i ekstraktu E2



Rys.38 Zależność spiekalności RI mieszanek z węgla i ekstraktu E1 od zawartości ekstraktu w mieszance

- + mieszanki z węgla płomiennego i ekstraktu E1
- mieszanki z węgla gazowo-płomiennego i ekstraktu E1
- × mieszanki z węgla gazowo-koksowego i ekstraktu E1
- mieszanki z węgla ortokoksowego i ekstraktu E1
- mieszanki z węgla semikoksowego i ekstraktu E1
- mieszanki z antracytu i ekstraktu E1



Rys. 39 Zależność wskaźnika wolnego wydymania WW mieszanek z węgla i ekstraktu E1 od zawartości ekstraktu w mieszance

- + mieszanki z węgla płomiennego i ekstraktu E1
- mieszanki z węgla gazowo-płomiennego i ekstraktu E1
- × mieszanki z węgla gazowo-koksowego i ekstraktu E1
- mieszanki z węgla ortokoksowego i ekstraktu E1
- mieszanki z węgla semikoksowego i ekstraktu E1
- mieszanki z antracytu i ekstraktu E1

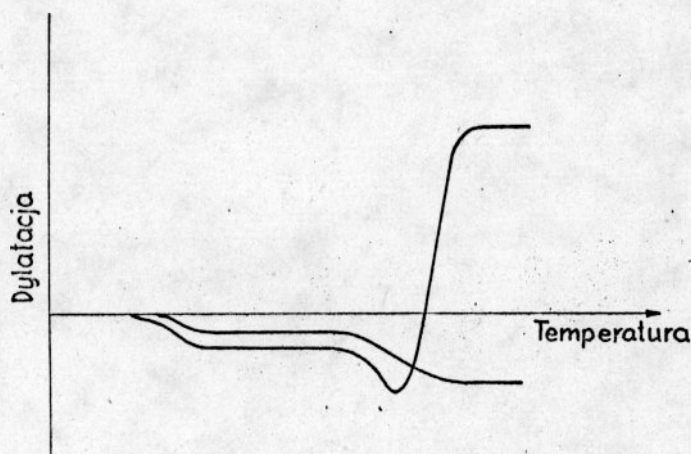
obserwuje się dla mieszanek sporządzonych z węgla semikoksowego i ekstraktów. Odmiennie zachowują się mieszanki z antracytu i ekstraktów. Dodatek ekstraktu w ilości 10% wag. powoduje wzrost wskaźnika wolnego wydymania do wartości 1 i który już nie rośnie nawet przy dodatku ekstraktu do węgla w ilości 30% wag.

Mieszanki z węgla ortokoksowego i ekstraktów wykazują najwyższe wartości wskaźnika wolnego wydymania.

Niewielkie zmiany zdolności spiekania i wskaźnika wolnego wydymania ze wzrostem ilości ekstraktu obserwowane dla mieszanek z węgla gazowo-koksowego i ekstraktów są spowodowane wyjątkowo dużą zawartością macerałów inertynitowych w tym węglu.

Zbadano również wpływ dodatku ekstraktów węglowych na własności dylatometryczne węgla całej skali uwęglenia.

Krzywe dylatometryczne mieszanek z węgla nie przechodzących w stan plastyczny / węgiel płomienny, antracyt / i ekstraktów oraz z węgla o niskiej plastyczności / węgiel gazowo-płomienny, węgiel semikoksowy / i ekstraktów wykazują specyficzny przebieg /rys.40/.



Rys.40 Schemat przebiegu krzywych dylatometrycznych

Po osiągnięciu temperatury mięknięcia przez mieszankę następuje obniżenie względnej długości słupka do określonej wartości,, która pozostaje niezmienną w dość szerokim zakresie temperatur. W tym przedziale temperatur, nie przekraczającym temperatury 623 K, za zachowanie się mieszanki odpowiedzialny jest głównie ekstrakt, bowiem węgiel jest jeszcze w stanie stałym.

Wielkość obniżenia tłoczka w rurze dylatometru zależy od rodzaju i ilości dodanego ekstraktu do węgla. Mieszanki sporządzone z węgla i ekstraktu z węgla gazowo-koksowego charakteryzują się większym obniżeniem w tym zakresie temperatur niż mieszanki zawierające taką samą ilość węgla i ekstraktu z węgla płomiennego. Im więcej ekstraktu zawiera mieszanka, tym większe jest obniżenie słupka węglowego. Jest to związane z rosnącą ilością ekstraktu będącego w tych temperaturach w stanie płynnym. Ze wzrostem ilości ekstraktu w mieszance maleje też temperatura mięknięcia mieszanki.

Dalej postępujące obniżenie słupka węglowego zachodzi w temperaturach odpowiadających właściwemu rozkładowi substancji węglowej. Zachowanie się mieszanek w tych temperaturach zależy od węgla i ekstraktu. Wielkość kontrakcji i dylatacji jest zdeterminowana oddziaływaniem ekstraktu z węglem.

Krzywe dylatometryczne otrzymane dla węgli średniowęglonych z dodatkiem ekstraktów węglowych mają przebieg typowy.

Mieszanki z węgla płomiennego i ekstraktów wykazują tylko kontrakcję. Wartość jej jest zbliżona dla mieszanek z węgla płomiennego i ekstraktu E1 oraz odpowiednich mieszanek z tego węgla i ekstraktu E2. Ze wzrostem ilości ekstraktu w mieszance obserwuje się tendencję wzrostu kontrakcji. Temperatury mięknięcia wszystkich mieszanek z węgla płomiennego i ekstraktu E1 są podobne i wynoszą 433 - 437 K, a mieszanek z węgla płomiennego i ekstraktu E2 są w zakresie 442 - 449 K. Badania dylatometryczne wykazały nieznaczny wzrost temperatury kontrakcji w miarę rosnącej ilości ekstraktu w mieszance.

Węgiel gazowo-płomienny wykazuje kontrakcję. Mieszanki z tego węgla i ekstraktu w ilości 10% wag. charakteryzują się kontrakcją,

a mieszanki o składzie 80% węgla, 20% ekstraktu wykazują ujemną dylatację, natomiast dodatek ekstraktu w ilości 30% wag. powoduje wzrost dylatacji do wartości dodatnich. Kontrakcja i dylatacja mieszanek zawierających ekstrakt z węgla gazowo-koksowego jest większa w porównaniu z odpowiednimi mieszankami z udziałem ekstraktu z węgla płomiennego. Ze wzrostem ilości ekstraktu w mieszance nieznacznie maleje kontrakcja, a temperatury kontrakcji przesuwają się w kierunku niższych wartości.

Temperatury mięknięcia mieszanek z węgla gazowo-płomiennego i ekstraktów maleją ze wzrostem zawartości ekstraktu w mieszance i są mniejsze dla mieszanek z udziałem ekstraktu E1 w porównaniu z odpowiednimi mieszankami zawierającymi ekstrakt E2, co łączy się z niższą temperaturą mięknięcia ekstraktu E1.

Węgiel gazowo-koksowy wykazuje ujemną dylatację, a mieszanki sporządzone z węgla i ekstraktów charakteryzują się dodatnią dylatacją z wyjątkiem mieszanki o składzie 95% węgla, 5% E1 o dylatacji wynoszącej -1. Ze wzrostem ilości ekstraktu w mieszance maleje kontrakcja, wyraźnie rośnie dylatacja. Większą dylatację obserwuje się dla mieszanek z udziałem ekstraktu E2 niż dla odpowiednich mieszanek zawierających ekstrakt E1.

Temperatury kontrakcji i dylatacji mieszanek są niższe w porównaniu z temperaturami kontrakcji i dylatacji węgla gazowo-koksowego. Temperatury mięknięcia mieszanek z udziałem ekstraktu E2 są wyższe niż z udziałem ekstraktu E1 i obniżają się ze wzrostem ilości ekstraktu w mieszance.

Podobne zmiany temperatury mięknięcia zaobserwowano w przypadku mieszanek z węgla ortokoksowego i ekstraktów. Dodatek ekstraktu do węgla ortokoksowego powoduje spadek kontrakcji o połowę i bardzo duży wzrost dylatacji, tym większy, im więcej zawiera mieszanka ekstraktu. Temperatury dylatacji przesuwają się w kierunku wyższych, a temperatury kontrakcji w kierunku niższych wartości.

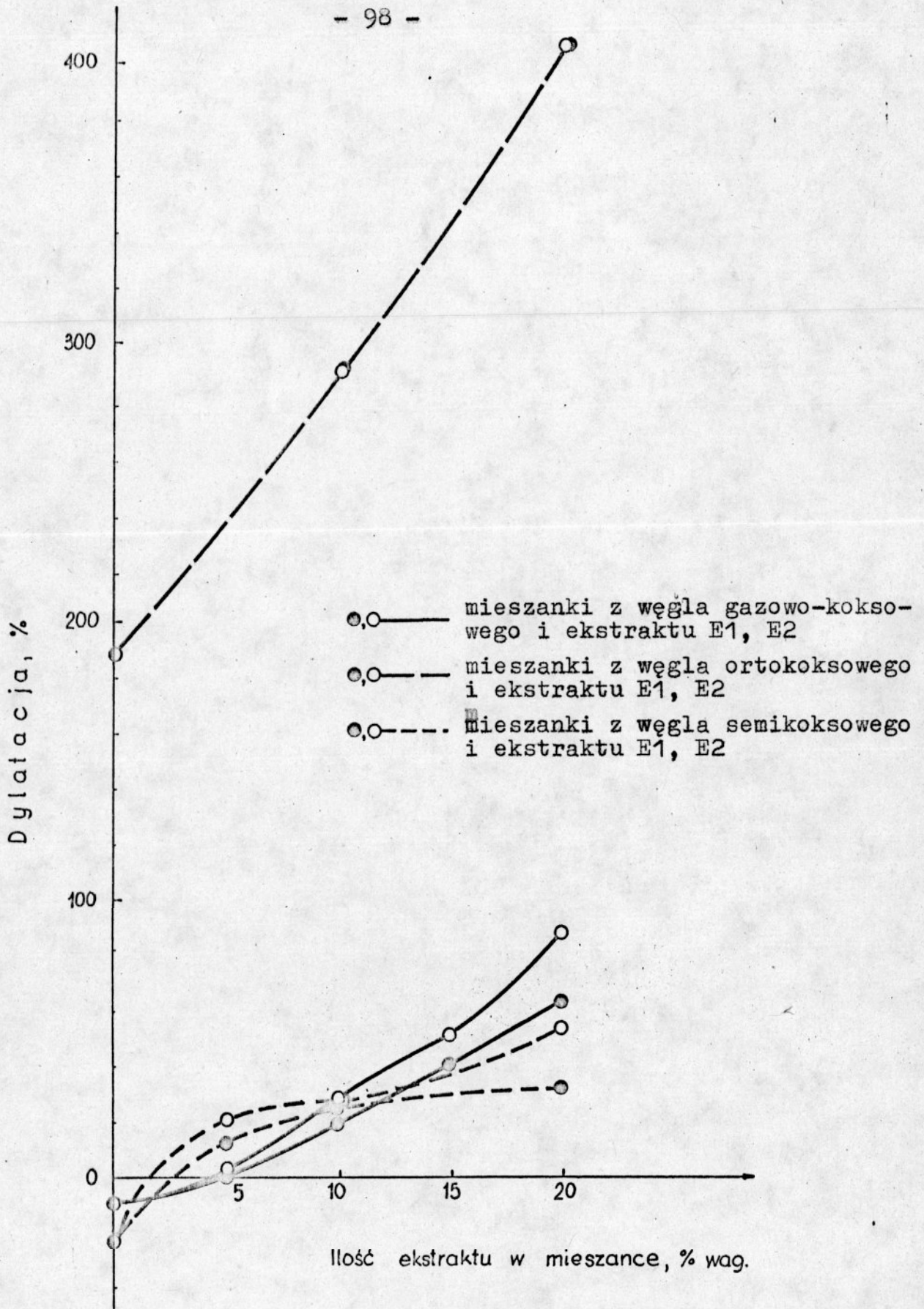
Wszystkie badane mieszanki z węgla semikoksowego i ekstraktów wykazują dodatnią dylatację, podczas gdy węgiel charakteryzuje się ujemną dylatacją. Ze wzrostem udziału ekstraktu w mieszance

maleje kontrakcja i rośnie dylatacja. Wielkość kontrakcji i temperatury kontrakcji są zbliżone dla mieszanek zawierających tę samą ilość ekstraktu E1 lub ekstraktu E2. Większy wzrost dylatacji powoduje dodatek do węgla semikoksowego ekstraktu z węgla wyżej uwęglonego. Temperatury dylatacji mieszanek są niższe od temperatury dylatacji węgla i maleją ze wzrostem ilości ekstraktu w mieszance. Temperatury mięknięcia mieszanek maleją w miarę rosnącej ilości ekstraktu w mieszance i są wyższe dla mieszanek z węgla semikoksowego i ekstraktu E2 niż dla mieszanek z węgla semikoksowego i tej samej ilości ekstraktu E1.

Antracyt nie wykazuje własności dylatometrycznych. Dodatek ekstraktu do antracytu powoduje obniżenie względnej długości słupka w rurze dylatometru, co wiąże się z przejściem ekstraktu w stan ciekły podczas ogrzewania. Antracyt będący substancją inertną i stałą w czasie ogrzewania jest inhibitorem procesów pęcznienia ekstraktu. Niewielkie obniżenie tłoczka dylatometru na początku ogrzewania utrzymuje się z bardzo małymi zmianami aż do temperatury 723 K, co świadczy o tym, że nawet w obecności ekstraktu antracyt nie zmienia swoich własności dylatometrycznych.

Z przeprowadzonych badań wynika, że dodatek ekstraktu z węgla wyżej uwęglonego / E2 / do węgla od płomiennych do antracytów ma korzystniejszy wpływ na własności dylatometryczne węgla niż dodatek ekstraktu z węgla niżej uwęglonego / E1 /. Zależność dylatacji od ilości ekstraktu w mieszankach dla węgla gazowo-koksowego, ortokoksowego i semikoksowego przedstawiono na rysunku 41.

Dla mieszanek z węgla płomiennego i ekstraktów, ze wzrostem ilości ekstraktu rośnie kontrakcja, a w przypadku mieszanek z pozostałych węgla / oprócz antracytu / i ekstraktów - maleje kontrakcja. Temperatury kontrakcji mieszanek z węgla i ekstraktów są przesunięte w kierunku niższych wartości w porównaniu z temperaturą kontrakcji odpowiedniego węgla. Dla węgla od płomiennego do antracytu zaobserwowano, że ze wzrostem ilości dodanego ekstraktu maleją temperatury mięknięcia mieszanek sporządzonych z tych węgla i ekstraktów, przy czym temperatury mięknięcia



Rys.41 Zależność dylatacji od ilości ekstraktu w mieszance

mieszanek z danego węgla i ekstraktu E1 są niższe od temperatur mięknięcia mieszanek z tego węgla i tej samej zawartości ekstraktu E2.

W przypadku węgla nie przechodzących w stan plastyczny lub o bardzo niskiej plastyczności, mieszanki sporządzone z tych węgla i ekstraktów w dość szerokim zakresie temperatur stanowią układ ciało stałe /węgiel/ - ciecz /ekstrakt/ i stąd trudno mówić o zakresie temperatur stanu plastycznego takiego układu.

Przebieg krzywych dylatometrycznych mieszanek z węgla średniouwęglonych i ekstraktów w początkowym okresie ogrzewania wskazuje na duży zasięg wzajemnego oddziaływania ekstraktu z węglem decydującego o zmianach długości słupka węglowego.

Węgiel płomienny i antracyt nie przechodzą w stan plastyczny, ale dodatek ekstraktu powoduje wyraźne zmiany własności dylatometrycznych węgla płomiennego, podczas gdy nie obserwuje się żadnych zmian w przypadku dodatku ekstraktu do antracytu. Antracyt bowiem stanowi substancję inertną, bardzo stabilną, natomiast węgiel płomienny posiada dużą ilość reaktywnych grup funkcyjnych.

4.5 Proces koksowania węgla, ekstraktów i mieszanek sporządzonych z węgla i ekstraktów

W celu poznania wpływu dodatku ekstraktu węglowego na proces tworzenia się struktury koksu z węgla całej skali uwęglenia poddano koksowaniu węgle, ekstrakty i mieszanki.

Ekstrakty z węgla płomiennego i gazowo-koksowego charakteryzują się taką samą wydajnością koksu i zawartością wody rozkładowej, a różną wydajnością smoły /tablica 16/. W procesie karbonizacji ekstraktów otrzymano koksy silnie wydęte w postaci srebrzystych blaszek.

Wydajność produktów koksowania węgla zmienia się charakterystycznie ze wzrostem stopnia uwęglenia węgla - wydajność koksu

Wydajność produktów koksowania ekstraktów węglowych

Lp	Rodzaj próby	Koks	Smoła	Woda rozkła-	Gaz+straty	Typ koksu wg Gray-Kinga
		K ^a	T ^a	dowa W ^a rk	G ^a .	
% wagowy						
1	Ekstrakt z węgla pło- miennego/E1/	64,0	25,5	2,0	8,5	nietypowy w postaci blaszek
2	Ekstrakt z węgla ga- zowo-koksowego/E2/	64,0	21,2	2,0	12,8	

rośnie od 60,5% wag. dla węgla płomiennego do 86,0% wag. dla antracytu, uzysk smoły rośnie od 11,0% wag. dla węgla płomiennego do 13,0% wag. dla węgla gazowo-płomiennego, a następnie maleje w kierunku antracytu - 2,0% wag., wydajność wody rozkładowej obniża się ze wzrostem stopnia uwęglenia węgla.

Wydajność produktów koksowania węgla i mieszanek sporządzonych z węgla i ekstraktów podano w tablicach 17 - 22.

Z badanych i obliczonych wydajności koksów z mieszanek na podstawie wydajności koksów ze składników wyjściowych wynika, że są to wielkości addytywne. Na rysunku 42 przedstawiono wydajności koksów z węgla całej skali uwęglenia z dodatkiem ekstraktu E1 i ekstraktu E2 w ilości 20% wag. oznaczone doświadczalnie i obliczone.

Dla wszystkich węgla zaobserwowano, że im wyższa jest zawartość ekstraktu w mieszance, tym większy jest uzysk smoły. Większą wydajność smoły otrzymano w procesie koksowania mieszanek z danego węgla i ekstraktu E1 niż mieszanek z tego węgla i tej samej ilości ekstraktu E2, co wiąże się z wyższą wydajnością smoły otrzymanej z ekstraktu E1 / 25,5% wag. / w porównaniu z ekstraktem E2 / 21,2% wag. /.

Im wyższa jest zawartość ekstraktu w mieszance, tym wyższy jest typ koksu według Gray-Kinga. Zależność ta nie dotyczy mieszanek z antracytu i ekstraktów. Mieszanki o składzie 90% antracytu, 10% ekstraktu E1 lub E2 dają koks typu C, a dalszy wzrost ilości ekstraktu w mieszance nie powoduje zmiany typu koksu.

4.6 Własności i struktura koksów z węgla, ekstraktów i mieszanek sporządzonych z węgla i ekstraktów

Własności chemiczne

Własności chemiczne koksów z ekstraktów z węgla płomiennego i gazowo-koksowego są bardzo podobne - prawie równe zawartości węgla, wodoru, popiołu, zbliżone zawartości wilgoci i części lotnych /tablica 23/.

Tablica 17

Wydajność produktów koksowania węgla płomiennego i mieszanek sporządzonych z węgla i ekstraktów

Lp	Rodzaj próby		Koks	Smola	Woda rozkła-	Gaz+straty	Typ koksu
			K ^a	T ^a	dowa	G ^a	wg Gray-Kin-
			% wagowy				
			W _{rk}				ga
1	Węgiel płomienny		60,5	11,0	8,1	20,4	A
2	Mieszanki o zawartości	80% węgla, 20% E1	58,5	12,5	6,4	22,6	F
3		70% węgla, 30% E1	60,5	14,0	5,4	20,1	F
4		60% węgla, 40% E1	60,0	14,0	5,3	20,7	E
5		80% węgla, 20% E2	62,0	9,2	7,4	21,4	F
6		70% węgla, 30% E2	63,0	12,8	5,4	18,8	F
7		60% węgla, 40% E2	63,5	13,8	4,8	17,9	G

Wydajność produktów koksowania węgla gazowo-płomiennego i mieszanek sporządzonych z węgla i ekstraktów

Lp	Rodzaj próby	Koks	Smoła	Woda rozkła-	Gaz+straty	Typ koksu wg Gray-Kin- ga	
		K ^a	T ^a	dowa W ^a rk	G ^a		
		% wagowy					
1	Węgiel gazowo-płomienny	66,5	13,0	5,9	14,6	D	
2	Mieszanki o zawartości	90% węgla, 10% E1	65,0	13,5	5,0	16,5	F
3		80% węgla, 20% E1	64,5	16,5	4,4	14,6	G ₁
4		70% węgla, 30% E1	64,5	19,2	4,0	12,3	G _{>3}
5		90% węgla, 10% E2	65,0	12,8	5,3	16,9	F
6	80% węgla, 20% E2	65,5	15,1	4,4	15,0	G ₁	
7	70% węgla, 30% E2	65,5	19,0	3,7	11,8	G _{>3}	

Wydajność produktów koksowania węgla gazowo-koksowego i mieszanek sporządzonych z węgla i ekstraktów

Lp	Rodzaj próby	Koks	Smoła	Woda rozkła- dowa	Gaz+straty	Typ koksu wg Gray-Kin- ga	
		K ^a	T ^a	W ^a rk	G ^a		
		% wagowy					
1	Węgiel gazowo-koksowy	80,0	7,2	1,0	11,8	F	
2	Mieszanki o zawartości	95% węgla, 5% E1	78,2	8,0	0,7	13,1	G
3		90% węgla, 10% E1	78,0	8,2	1,3	12,5	G ₁
4		85% węgla, 15% E1	77,0	9,6	1,1	12,3	G ₃
5		80% węgla, 20% E1	75,8	10,0	1,0	13,2	G _{>3}
6		95% węgla, 5% E2	79,0	7,5	1,2	12,3	G
7	90% węgla, 10% E2	77,9	8,0	1,3	12,8	G ₁	
8	85% węgla, 15% E2	77,6	8,6	1,8	12,0	G ₃	
9	80% węgla, 20% E2	76,3	9,6	1,0	13,1	G _{>3}	

Tablica 20

Wydajność produktów koksowania węgla ortokoksowego i mieszanek sporządzonych z węgla i ekstraktów

Lp	Rodzaj próby	Koks	Smoła	Woda rozkła-	Gaz+straty	Typ koksu wg Gray-Kin- ga	
		K ^a	T ^a	dowa W ^a rk	G ^a		
% wagowy							
1	Węgiel ortokoksowy	76,0	6,6	1,8	15,6	G ₃	
2	Mieszanki o zawar- tości	90% węgla, 10% E1	73,8	7,8	1,2	17,2	G _{>3}
3		80% węgla, 20% E1	72,9	9,4	1,8	15,9	G _{>3}
4		90% węgla, 10% E2	74,7	7,7	1,4	16,2	G _{>3}
5		80% węgla, 20% E2	74,0	8,7	1,3	16,0	G _{>3}

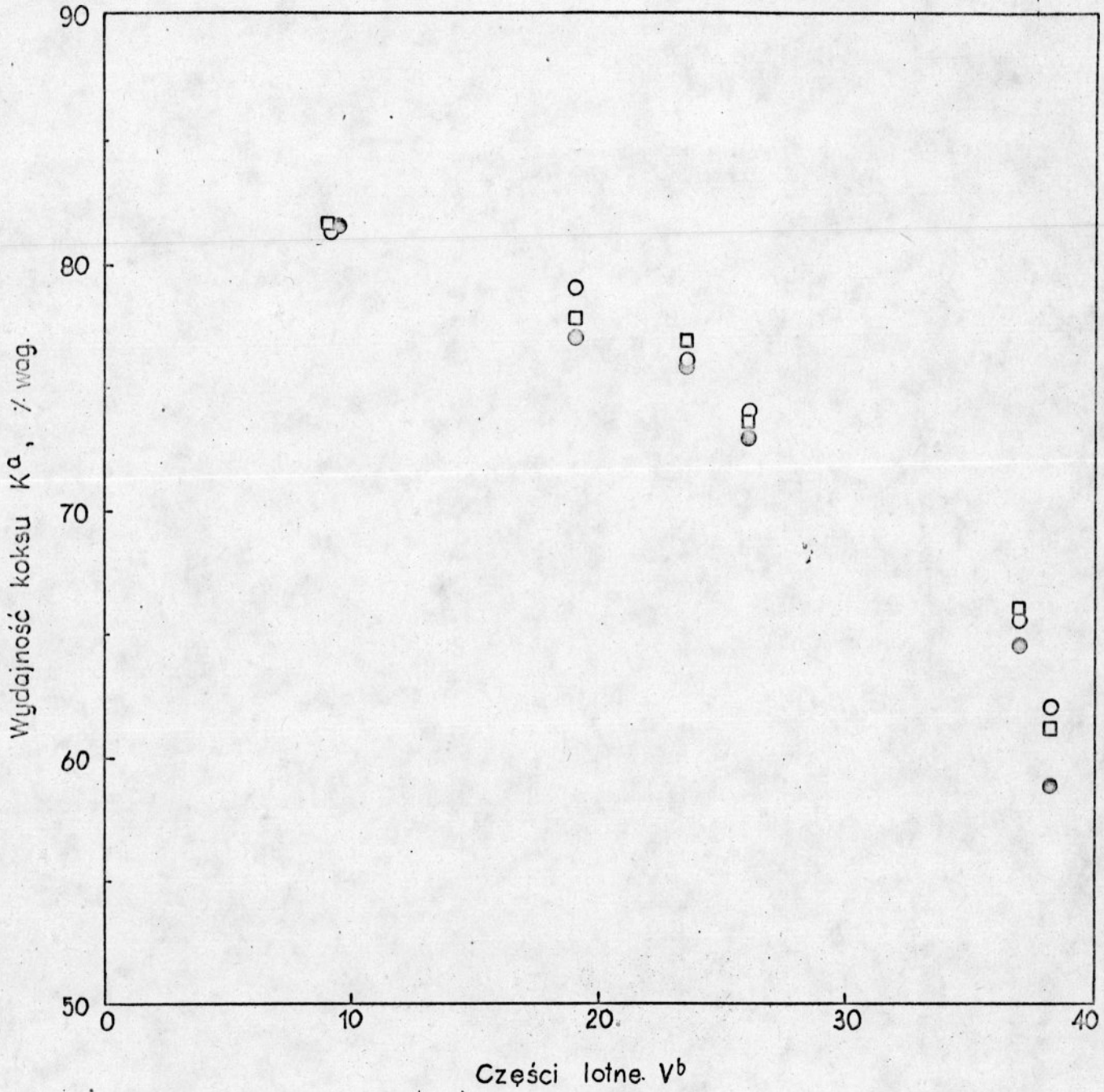
Wydajność produktów koksowania węgla semikoksowego i mieszanek sporządzonych z węgla i ekstraktów

Lp	Rodzaj próby	Koks	Smola	Woda rozkła- dowa	Gaz+straty	Typ koksu wg Gray-Kin- ga	
		K ^a	T ^a	W ^a rk	G ^a		
		% wagowy					
1	Węgiel semikoksowy	81,0	5,0	1,0	13,0	C	
2	Mieszanki o zawartości	95% węgla, 5% E1	80,0	6,1	1,3	12,6	G
3		90% węgla, 10% E1	80,5	6,8	1,4	11,3	G ₂
4		80% węgla, 20% E1	77,0	8,2	1,6	13,2	G ₃
5		95% węgla, 5% E2	81,0	5,9	1,3	11,8	G ₁
6		90% węgla, 10% E2	80,5	6,6	1,3	11,6	G ₂
7		80% węgla, 20% E2	79,0	7,2	1,6	12,2	G ₃

Tablica 22

Wydajność produktów koksowania antracytu i mieszanek sporządzonych z węgla i ekstraktów

Lp	Rodzaj próby	Koks	Smola	Woda roz- kładowa	Gaz+straty	Typ koksu wg Gray-Kin- ga	
		K ^a	T ^a	W _{rk} ^a	G ^a		
		% wagowy					
1	Antracyt	86,0	2,0	0,9	11,1	A	
2	Mieszanki o zawartości	90% węgla, 10% E1	84,2	3,8	0,8	11,2	C
3		80% węgla, 20% E1	81,5	6,5	1,0	11,0	C
4		70% węgla, 30% E1	79,5	8,4	1,2	10,9	C
5		90% węgla, 10% E2	84,1	3,0	0,7	12,2	C
6	80% węgla, 20% E2	83,0	5,3	0,8	10,9	C	
7	70% węgla, 30% E2	81,3	6,8	1,1	10,8	C	



Rys.42 Wydajność koksów z mieszanek węgla i ekstraktów węglowych

- obliczona wydajność koksów
- oznaczona wydajność koksów z węgla z dodatkiem 20% wag. ekstraktu E1
- oznaczona wydajność koksów z węgla z dodatkiem 20% wag. ekstraktu E2

Tablica 23

Charakterystyka koksów z ekstraktów węglowych

Rodzaj próby	Analiza techniczna			Analiza elementarna	
	W ^a	A ^a	V ^b	C ^b	H ^b
	% wagowy				
Koks z ekstraktu z węgla płomiennego	1,8	0,3	1,9	96,6	0,9
Koks z ekstraktu z węgla gazowo-koksowego	1,5	0,4	1,5	96,3	1,0

Wyniki analizy technicznej koksów z węgla i koksów z węgla z dodatkiem 20% wag. ekstraktu E1 i E2 przedstawiono w tablicy 24.

Własności mechaniczne koksów

W ocenie koksów metalurgicznych do bardzo ważnych własności należą wytrzymałość mechaniczna, ścieralność i reaktywność. Parametry wytrzymałościowe są określane w próbie bębnowej Micum w temperaturze pokojowej, w próbie Irshid, a także metodami ASTM Tumbler Test i Shatter Test [185-188].

W metodzie Micum oznacza się odporność koksu na działanie sił mechanicznych. Wskaźnik M40 wskazuje na odporność na rozkruszanie, a wskaźnik M10 odpowiada odporności na ścieranie. Metoda Micum / 100 obrotów bębna / nie odzwierciedla jednak całkowicie zjawisk mechanicznych zachodzących w koksie w wielkim piecu, a szczególnie brak adekwatności tej metody w odniesieniu do działania termicznego na koks i siły oddziaływań mechanicznych, jakim podlega koks w wielkim piecu [189,190]. Rozważa się więc zastąpienie metody Micum metodą Irshid, w której czas bębnowania jest znacznie dłuższy / 500 obrotów bębna / [186,187]. W metodzie ASTM Tumbler Test bęben wykonuje 1400 obrotów [186,188].

Charakterystyka koksów z węgla i mieszanek
sporządzonych z węgla i ekstraktów

Lp	Rodzaj próby	Analiza techniczna, % wag.		
		W ^a	A ^a	V ^b
1	Koks z węgla płomiennego	0,7	3,0	0,8
2	Koks z węgla płomiennego z dodatkiem 20% E1	1,7	2,8	1,6
3	Koks z węgla płomiennego z dodatkiem 20% E2	1,7	2,7	1,5
4	Koks z węgla gazowo-płomiennego	2,3	11,2	1,0
5	Koks z węgla gazowo-płomiennego z dodatkiem 20% E1	1,3	9,4	1,6
6	Koks z węgla gazowo-płomiennego z dodatkiem 20% E2	1,2	9,1	1,2
7	Koks z węgla gazowo-koksowego	1,0	3,8	1,0
8	Koks z węgla gazowo-koksowego z dodatkiem 20% E1	0,3	3,2	1,7
9	Koks z węgla gazowo-koksowego z dodatkiem 20% E2	0,3	3,2	1,6
10	Koks z węgla ortokoksowego	0,4	11,9	1,1
11	Koks z węgla ortokoksowego z dodatkiem 20% E1	0,6	9,7	1,2
12	Koks z węgla ortokoksowego z dodatkiem 20% E2	0,4	9,6	1,2
13	Koks z węgla semikoksowego	0,2	12,3	0,9
14	Koks z węgla semikoksowego z dodatkiem 20% E1	0,3	10,8	1,8
15	Koks z węgla semikoksowego z dodatkiem 20% E2	0,2	10,5	1,2
16	Koks z antracytu	1,4	5,7	1,2
17	Koks z antracytu z dodatkiem 20% E1	0,7	4,6	1,0
18	Koks z antracytu z dodatkiem 20% E2	0,7	4,6	0,6

Podejmuje się również próby opracowania metody oceny własności mechanicznych koksu w bębnie ogrzewanym do odpowiednio wysokiej temperatury [191] .

Przestarzałą, ale prostą jest metoda Shatter Test, w której oznacza się odporność na uderzenie [186,188] .

Jeszcze więcej trudności sprawia ocena wytrzymałości i ścieralności koksu w warunkach laboratoryjnych, gdy dysponuje się niewielką ilością próbki koksu. Zwykle poddaje się ocenie wytrzymałość strukturalną koksu czyli wytrzymałość koksowej substancji porowatej pozbawionej szczelin i spękań. Podczas gdy w technologii określa się wytrzymałość kawałkowatego koksu, która zależy od wytrzymałości substancji porowatej koksu i jego szczelinowatości oraz występowania lokalnych naprężeń w strukturze kawałka koksu [190] .

Wytrzymałość strukturalna koksu jest funkcją ilości i rodzaju porów oraz wytrzymałości samej substancji tworzącej koks.

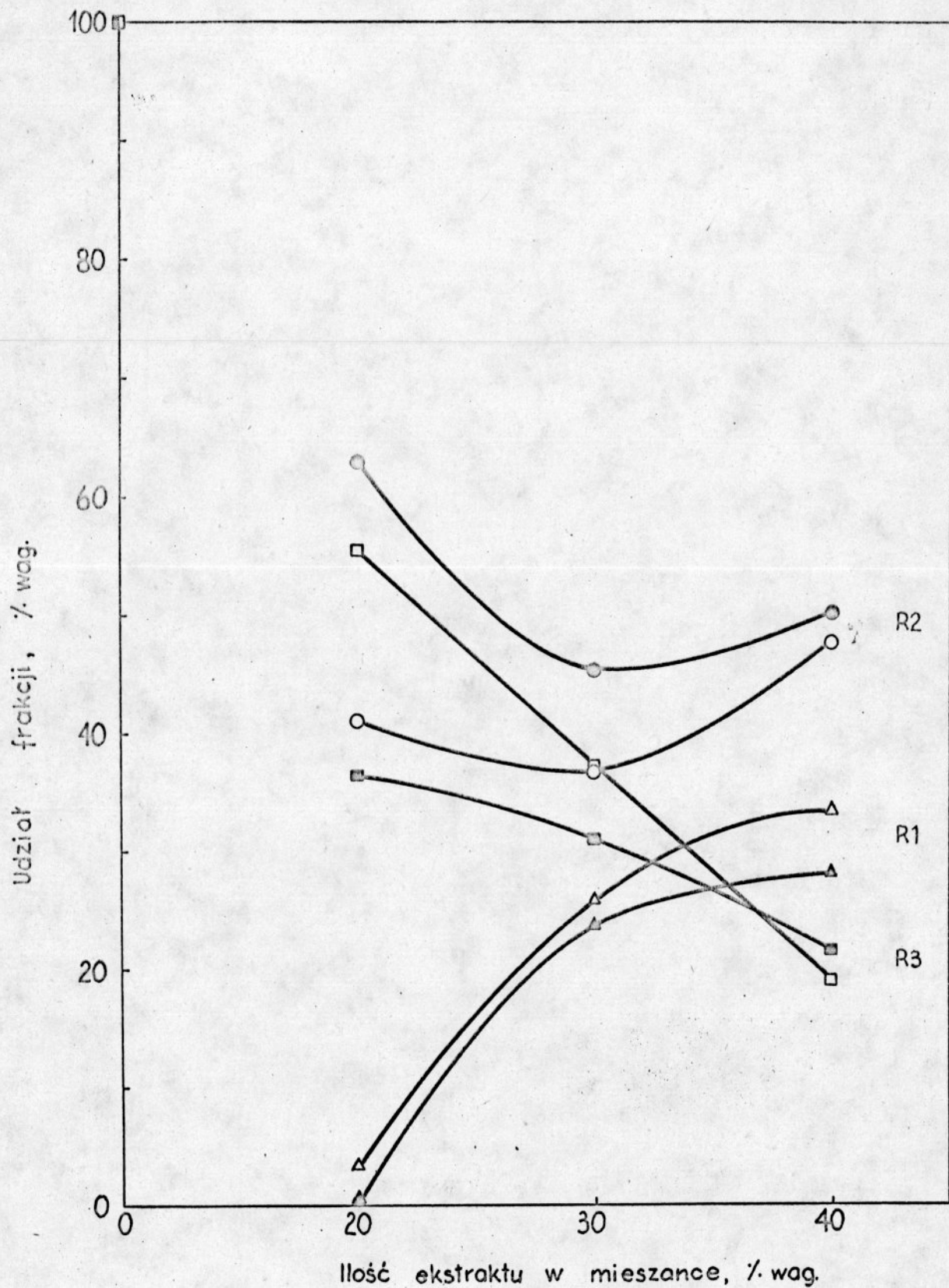
Laboratoryjne metody określenia wytrzymałości koksu były podane przez Blaydena, Noble'a i Riley'a [192], Griaznova [193], Ragana i Marsha [179-181].

Wpływ dodatku ekstraktów węglowych na wytrzymałość kokсів z węgla całej skali uwęglenia badano stosując test mikrowytrzymałości opisany w punkcie 4.2, w metodyce badań.

Udział frakcji o rozdrobnieniu powyżej 0,6 mm /R1/ charakteryzuje wytrzymałość substancji koksowej, a udział frakcji poniżej 0,2 mm /R3/ jest związana z jej odpornością na ścieranie.

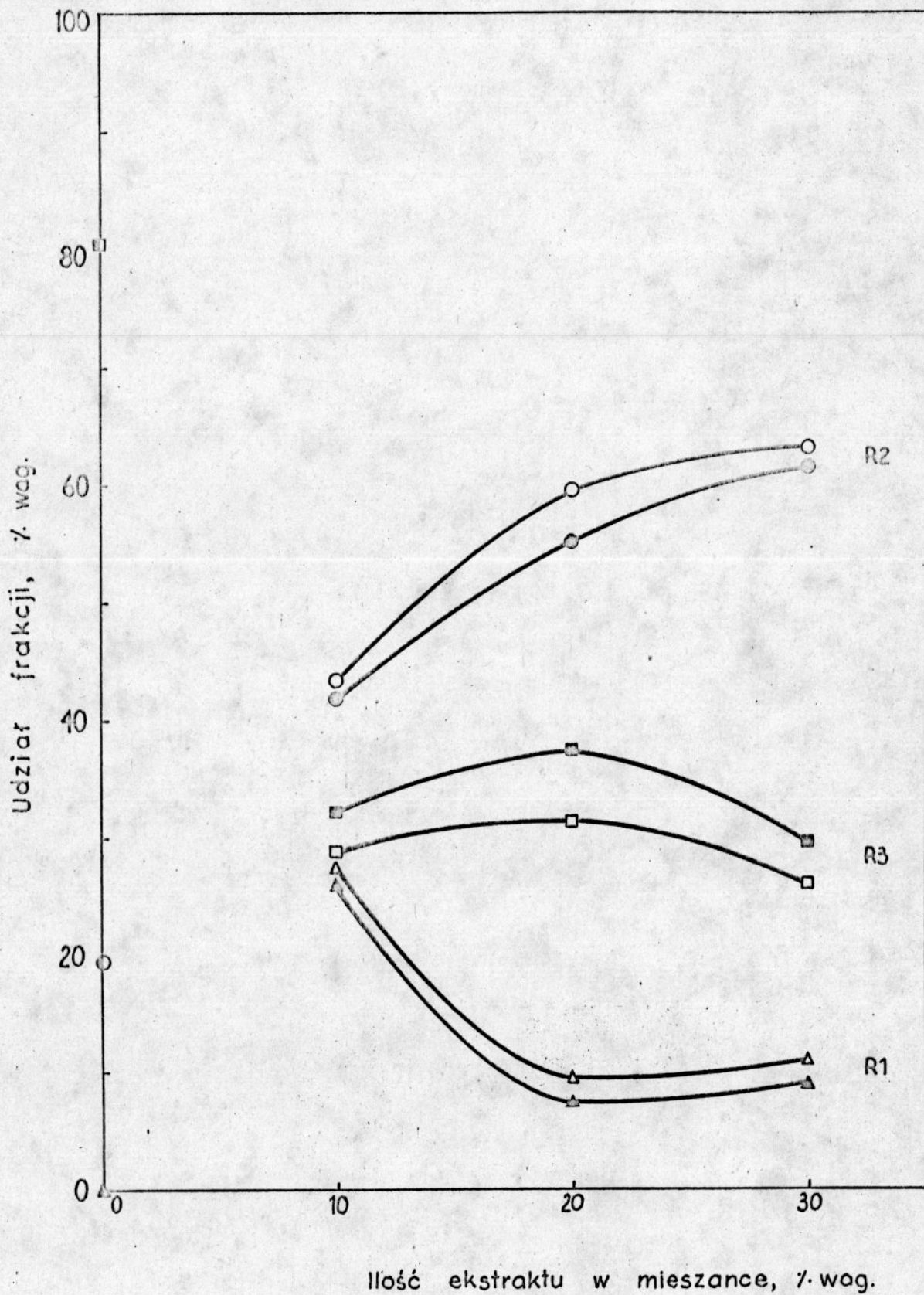
Zmiany wskaźników R1, R2, R3 ze wzrostem ilości ekstraktu w mieszance dla kokсів z węgla od płomiennego do antracytu z dodatkiem ekstraktu E1 lub E2 przedstawiono na rysunkach 43-48.

Węgiel płomienny i antracyt pojedynczo koksowane dają koksy proszkowe /R3=100% wag./, natomiast w procesie ko-karbonizacji tych węgla z ekstraktami otrzymano koksy zlepione, bądź spieczone. Wskaźnik mikrowytrzymałości R1 wyznaczony dla tych kokсів wyraźnie rośnie ze wzrostem ilości ekstraktu w mieszance, a wskaźnik R3, odpowiadający ścieralności, maleje. W przypadku kokсів z mieszanek węgla płomiennego i ekstraktów, ekstrakt z węgla płomiennego ma korzystniejszy wpływ na własności mechaniczne



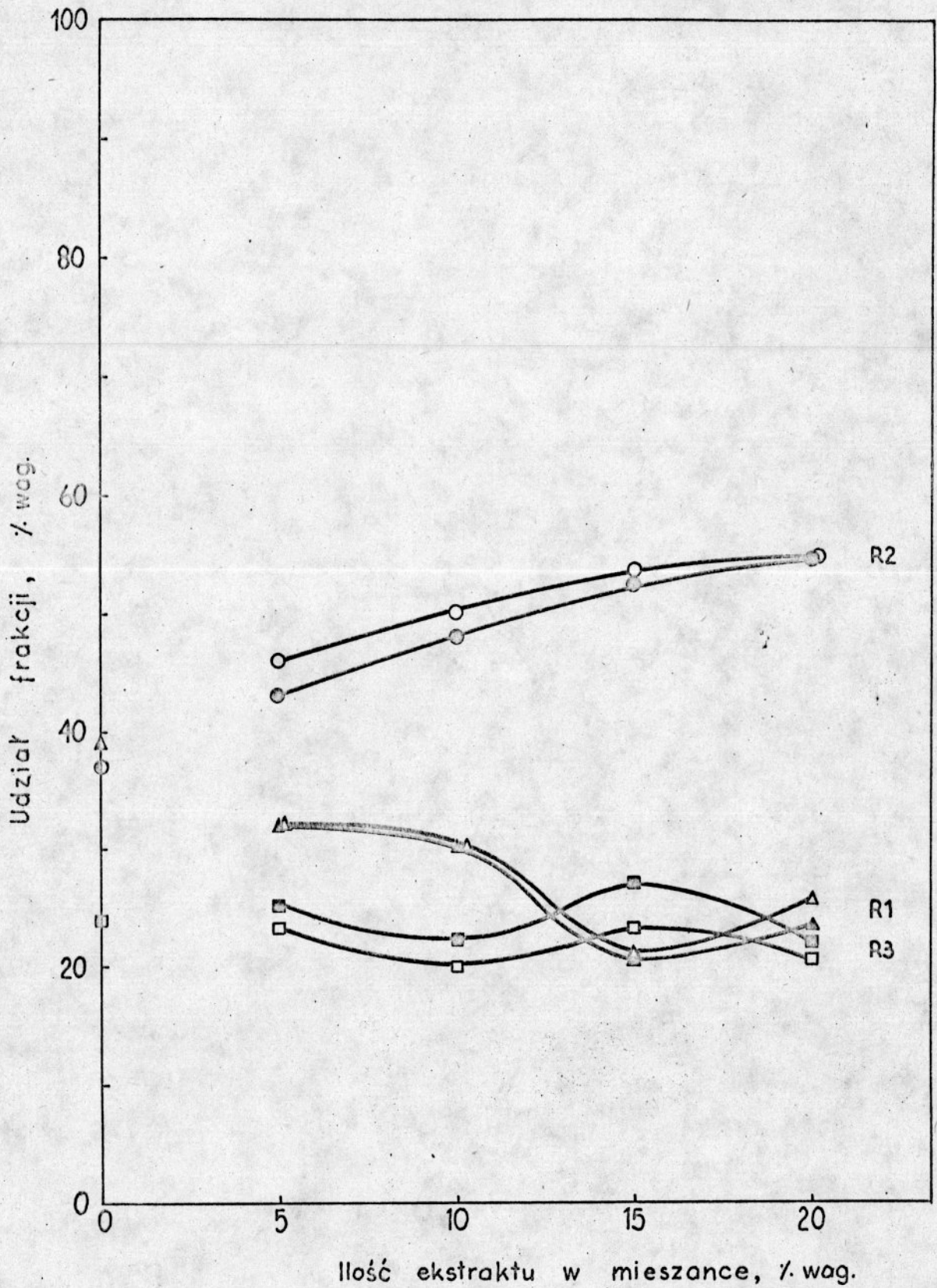
Rys.43 Wytrzymałość koksów z mieszanek węgla płomiennego i ekstraktów

▲●■ koksy z węgla płomiennego z dodatkiem ekstraktu E1
△○□ koksy z węgla płomiennego z dodatkiem ekstraktu E2



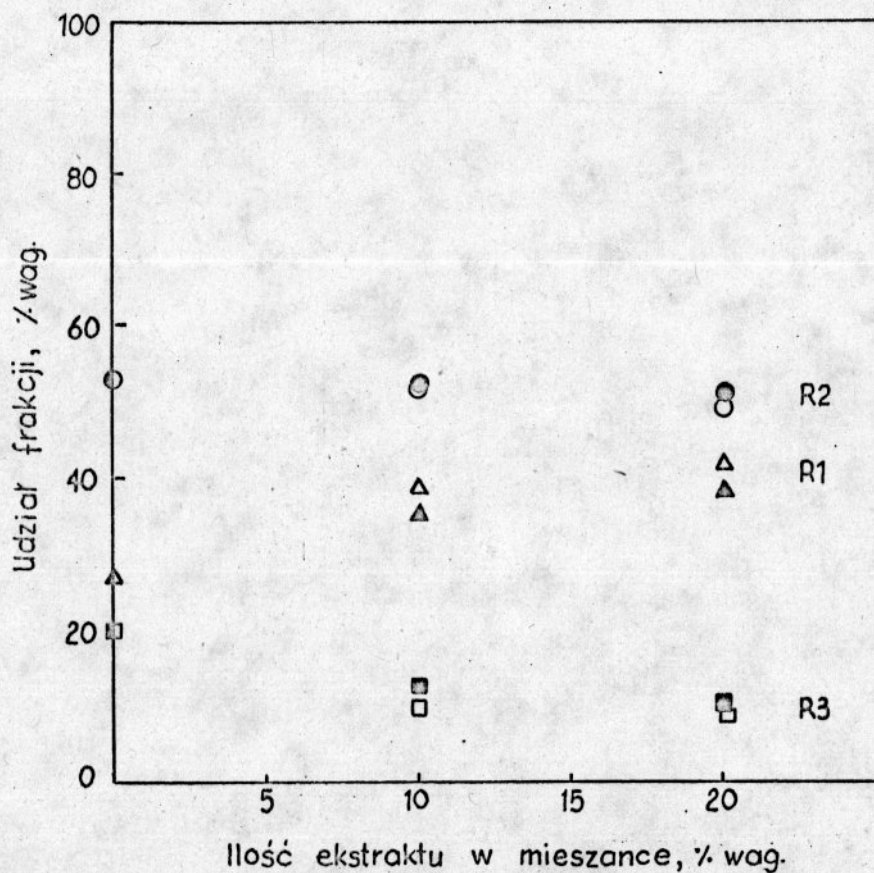
Rys.44 Wytrzymałość koksów z mieszanek węgla gazowo-płomiennego i ekstraktów

- ▲●■ koksy z węgla gazowo-płomiennego z dodatkiem ekstraktu E1
- △○□ koksy z węgla gazowo-płomiennego z dodatkiem ekstraktu E2



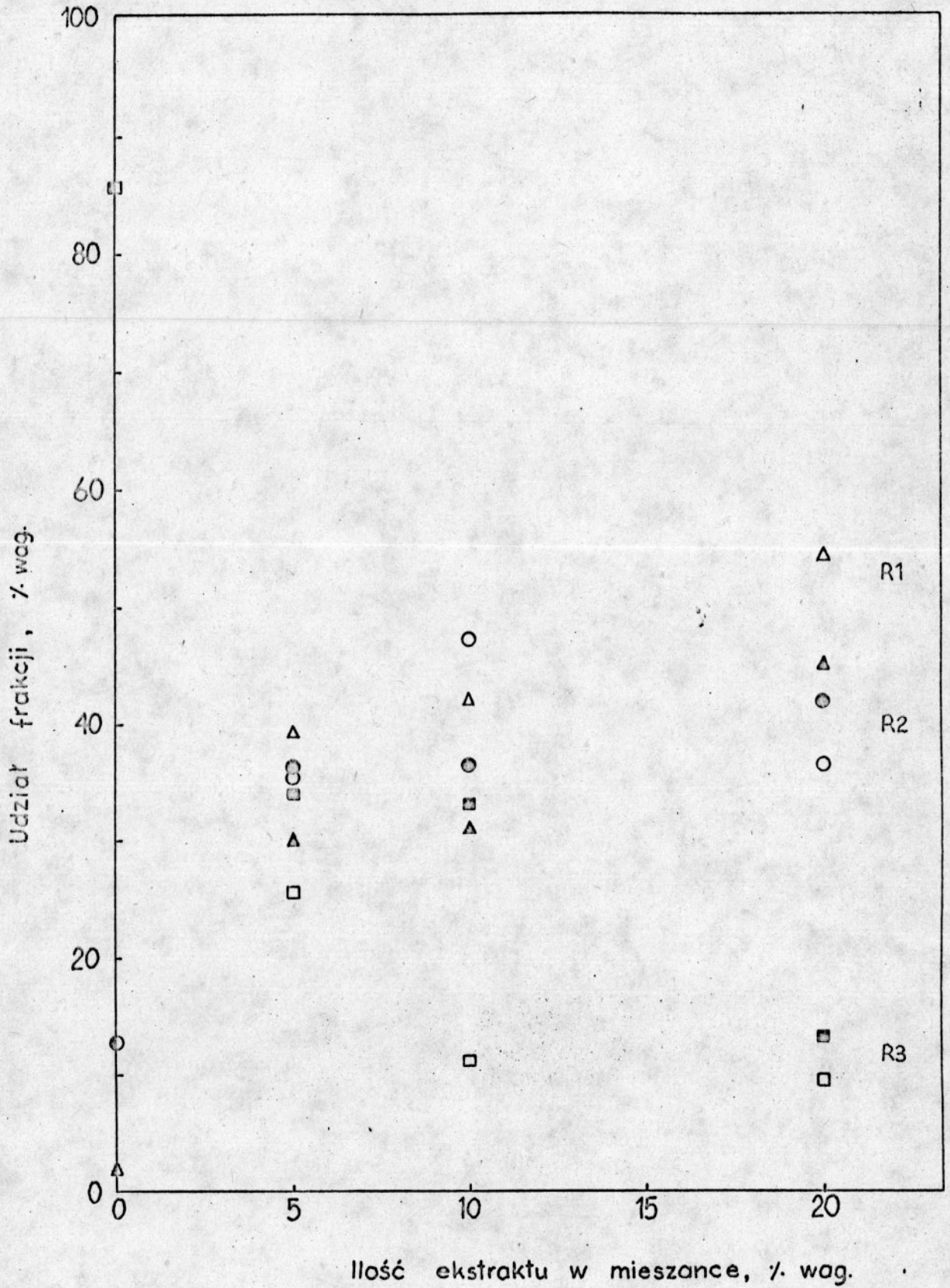
Rys.45 Wytrzymałość kokсів z mieszanek węgla gazowo-koksowego i ekstraktów

- ▲ ● ■ koksy z węgla gazowo-koksowego z dodatkiem ekstraktu E1
- △ ○ □ koksy z węgla gazowo-koksowego z dodatkiem ekstraktu E2



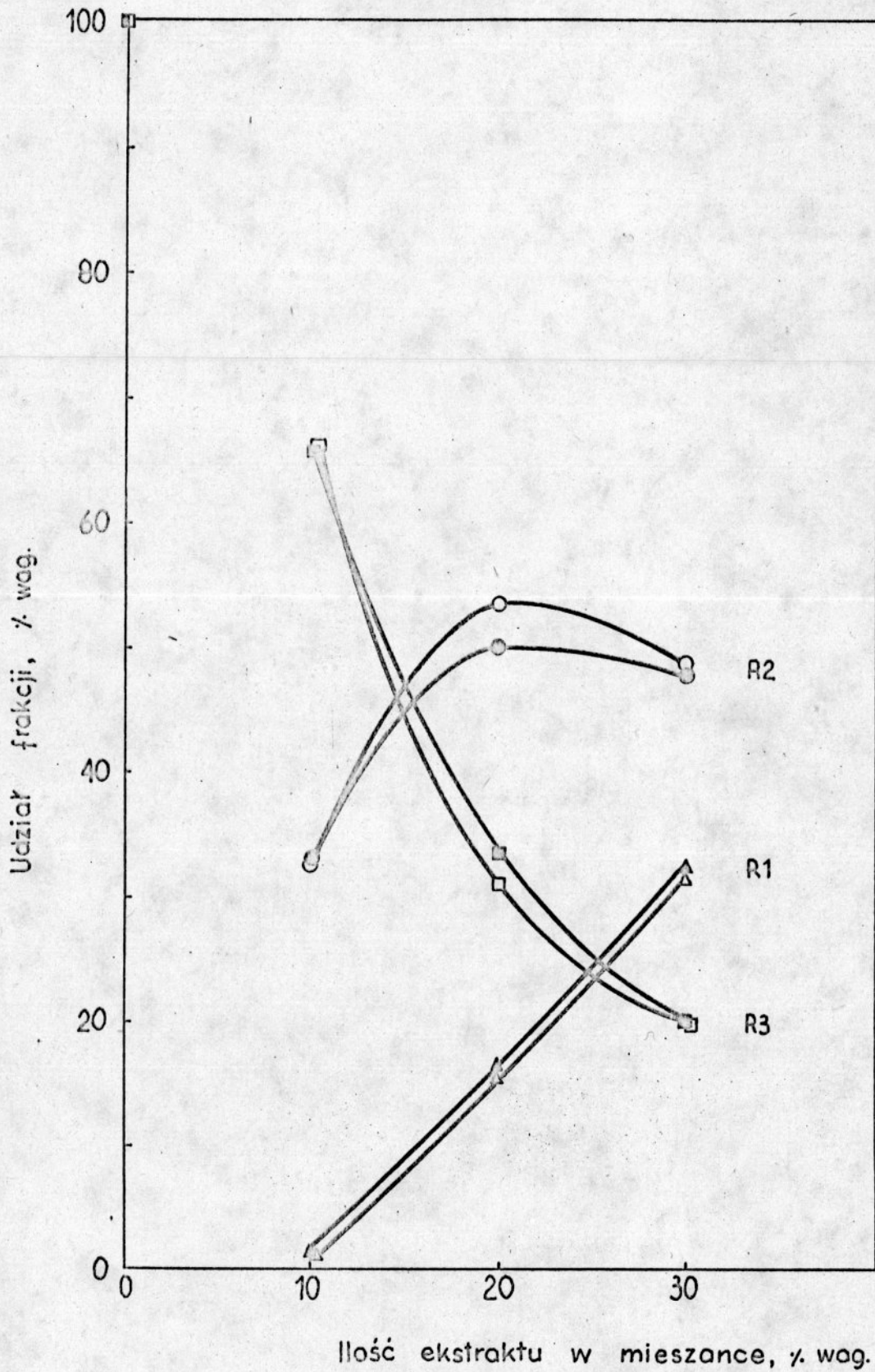
Rys.46 Wytrzymałość koksów z mieszanek węgla ortokoksowego i ekstraktów

- ▲ ○ □ koksy z węgla ortokoksowego z dodatkiem ekstraktu E1
- △ ○ □ koksy z węgla ortokoksowego z dodatkiem ekstraktu E2



Rys.47 Wytrzymałość koksów z mieszanek węgla semikoksowego i ekstraktów

▲●■ koksy z węgla semikoksowego z dodatkiem ekstraktu E1
△○□ koksy z węgla semikoksowego z dodatkiem ekstraktu E2



Rys.48 Wytrzymałość koksów z mieszanek antracytu i ekstraktów

- ▲●■ koksy z antracytu z dodatkiem ekstraktu E1
- △○□ koksy z antracytu z dodatkiem ekstraktu E2

koksów niż ekstrakt z węgla gazowo-koksowego / rys.43 /. Koksy z antracytu z dodatkiem ekstraktu E1 i koksy z antracytu z dodatkiem tej samej ilości ekstraktu E2 charakteryzują się podobnymi wskaźnikami R1, R2, R3 / rys.48 /.

Dodatek ekstraktu do węgla gazowo-płomiennego powoduje wzrost wskaźnika mikrowytrzymałości R1, a zmniejszenie wskaźnika R3 w porównaniu z koksem z samego węgla / rys.44 /. Koksy z węgla gazowo-płomiennego z dodatkiem 20%, 30% wag. ekstraktu wykazują niższe wartości R1 niż koks z mieszanki o składzie 90% węgla gazowo-płomiennego, 10% ekstraktu. Koksy otrzymane z mieszanek węgla gazowo-płomiennego i ekstraktu E2 charakteryzują się lepszymi własnościami wytrzymałościowymi w porównaniu z kokсами z mieszanek tego węgla i ekstraktu E1.

Ekstrakt dodany do węgla gazowo-koksowego wpływa ujemnie na własności mechaniczne koksów: maleje wskaźnik R1, nieznacznie rośnie wskaźnik R3 ze wzrostem udziału ekstraktu w mieszankach / rys.45 /. Wskaźnik R3 odpowiadający ścieralności jest niższy dla koksów z węgla gazowo-koksowego z dodatkiem ekstraktu E2 w porównaniu z kokсами z mieszanek zawierających tę samą ilość ekstraktu E1, natomiast wskaźniki R1 są jednakowe dla koksów z węgla i tej samej ilości ekstraktu E1 lub E2.

Pogorszenie się własności wytrzymałościowych koksu z węgla gazowo-koksowego wskutek dodatku ekstraktu do węgla jest prawdopodobnie związane ze zmianą układu porowatego koksu i z niższą wytrzymałością zwartej substancji koksowej, będącej być może wynikiem braku oddziaływania ekstraktu na macerały grupy inertynitu.

W procesie koksowania węgla ortokoksowego otrzymano koks bardzo wydęty, a węgiel ortokoksowy z dodatkiem ekstraktu daje koksy również bardzo wydęte, ale o większej wytrzymałości / R1 / rosnącej ze wzrostem ilości dodanego ekstraktu i o mniejszej ścieralności / R3 /, rys.46. Ekstrakt z węgla gazowo-koksowego wpływa korzystnie na własności wytrzymałościowe koksu z węgla niż ekstrakt z węgla płomiennego.

Podobnie w przypadku koksów z węgla semikoksowego z dodatkiem ekstraktów węglowych obserwuje się wzrost wskaźnika R1 i obniżenie wskaźnika R3 ze wzrostem ilości dodanego ekstraktu do węgla,

przy czym wyraźniejsze zmiany własności wytrzymałościowych koksu z węgla wywołuje ekstrakt z węgla wyżej uwęglonego - gazowo-koksowego / rys.47 /.

Dodatek ekstraktu do węgla, które oddzielnie koksowane dają koksy proszkowe bądź zlepione, ale w postaci pojedynczych ziaren, powoduje wyraźny wzrost wytrzymałości koksu w miarę rosnącej ilości dodanego ekstraktu. Ekstrakt spełnia rolę lepiszcza.

Strukturalne badania mikroskopowe koksów

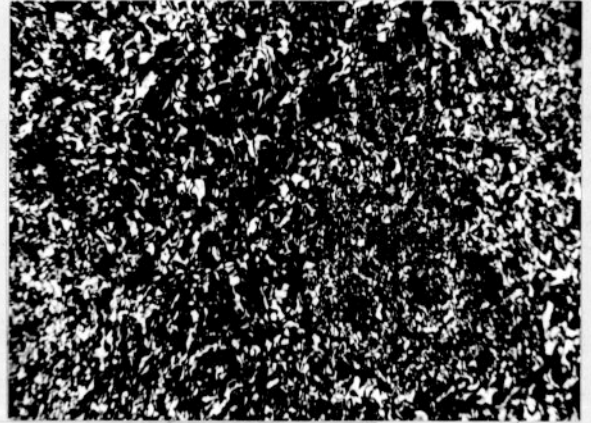
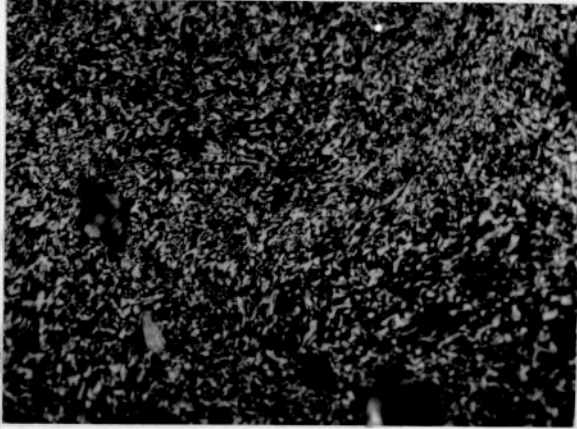
Badania mikroskopowe koksów z węgla i mieszanek sporządzonych z węgla i ekstraktów węglowych, pozwalają na obserwacje zmian zachodzących w optycznej teksturze koksów z węgla spowodowanych przez dodatek ekstraktu.

Struktura koksów z ekstraktów węglowych

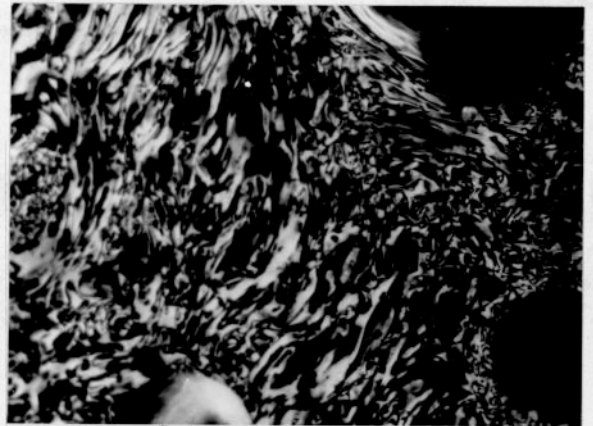
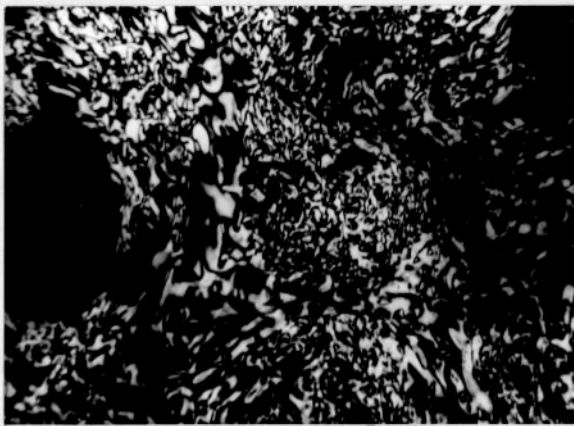
Koks z ekstraktu z węgla płomiennego charakteryzuje się stosunkowo jednorodną strukturą / rys.49a /. Duże obszary substancji zwartej koksu wykazują anizotropię łuskową w postaci małych łusek, znacznie mniej jest obszarów o anizotropii w postaci średnich łusek i gruboziarnistej. Zaobserwowano nieliczne pory.

Substancja zwarta koksu z ekstraktu z węgla gazowo-koksowego na całej powierzchni wykazuje optyczną anizotropię różnych typów: łuskową o małych, średnich i dużych łuskach, listkową i łuskowo-włóknistą / rys.49b /. Miejscami występują obszary o anizotropii wirowej. Również zaobserwowano nieliczne pory.

Wyniki ilościowego oznaczenia typów anizotropii w kokсах z ekstraktów węglowych przedstawiono na rysunku 50.

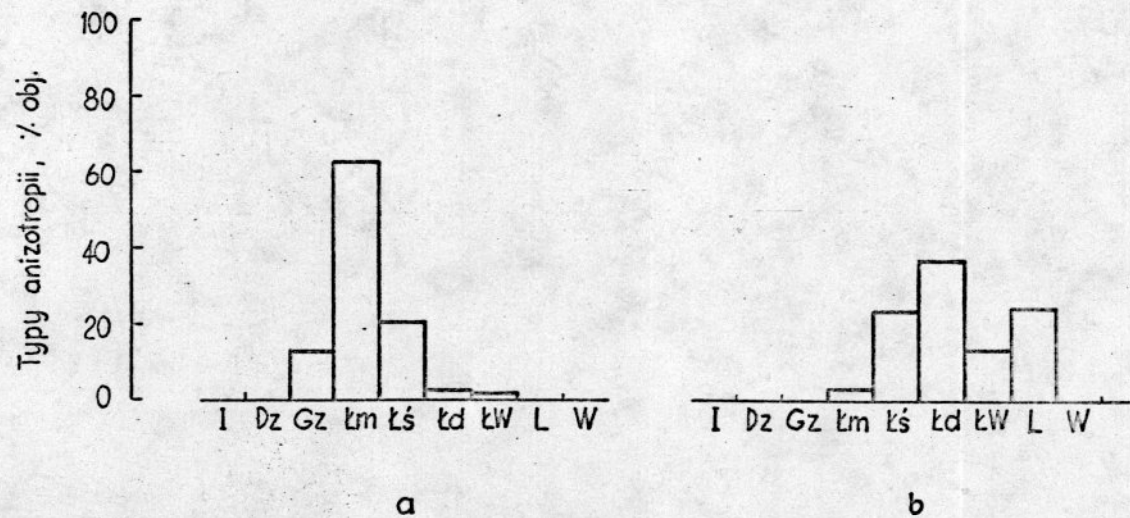


a



b

Rys.49 Zdjęcia mikroskopowe koków z ekstraktów węglowych
/ światło spolaryzowane, powiększenie ~ 200x /,
a - koks z ekstraktu z węgla płomiennego,
b - koks z ekstraktu z węgla gazowo-koksowego.



Rys.50 Typy anizotropii w koksach z ekstraktów węglowych
 a/ koks z ekstraktu z węgla płomiennego /E1/
 b/ koks z ekstraktu z węgla gazowo-koksowego /E2/

Struktura koksów z węgla płomiennego i mieszanek

Dodatek ekstraktu do węgla powoduje wyraźne zmiany w optycznej teksturze koksów otrzymanych w procesie ko-karbonizacji.

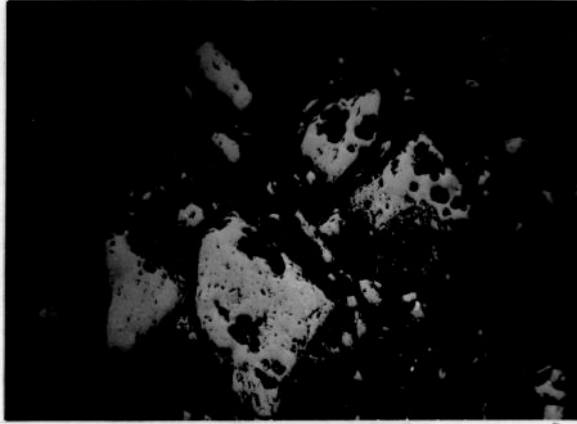
W procesie ko-karbonizacji węgla płomiennego z dodatkiem ekstraktu węglowego, koks izotropowy przechodzi częściowo w anizotropowy. Opis obserwacji mikroskopowych koksów z węgla płomiennego i mieszanek zamieszczono w tablicy 25. Charakterystyczne obszary obserwacji koksów z węgla płomiennego i mieszanek sporządzonych z tego węgla i ekstraktu z węgla gazowo-koksowego / E2 / przedstawiono na rysunkach 51 i 52.

Tablica 25

Obserwacje mikroskopowe koksów z węgla płomiennego i mieszanek sporządzonych z węgla i ekstraktów

Lp	Przedmiot badań	Opis obserwacji mikroskopowych
1	Koks z węgla płomiennego	Pojedyncze ziarna koksu są optycznie izotropowe. Zaobserwowano nieliczne ziarna z małymi porami /rys.51/.
2	Koks z mieszanki o zawartości 80% węgla płomiennego, 20% E1	Substancja zwarta koksu występująca w postaci pojedynczych ziaren i skupisk zlepionych ziaren jest częściowo anizotropowa. Występują obszary o anizotropii drobnoziarnistej o bardzo słabym natężeniu. Zdecydowanie przeważają obszary optycznie izotropowe. Pory są małe, o różnych kształtach.
3	Koks z mieszanki o zawartości 70% węgla płomiennego, 30% E1	Prawie wszystkie ziarna koksu są zlepione. Występują obszary wykazujące anizotropię drobnoziarnistą o bardzo słabym natężeniu; jest ich więcej w porównaniu z koksem z mieszanki: 80% węgla, 20% E1.

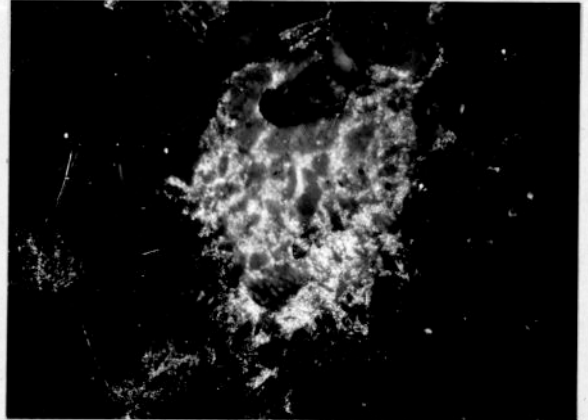
Lp	Przedmiot badań	Opis obserwacji mikroskopowych
4	Koks z mieszanki o zawartości 60% węgla płomiennego, 40% E1	Substancja zwarta koksu jest w większości optycznie izotropowa, ale znacznie więcej w porównaniu z powyższymi kokсами jest obszarów wykazujących anizotropię drobnoziarnistą. Występują pory małe i średnie, owalne, o grubych ściankach.
5	Koks z mieszanki o zawartości 80% węgla płomiennego, 20% E2	Tylko niektóre ziarna koksu są zlepione. Występują głównie obszary o anizotropii drobnoziarnistej o słabym i średnim natężeniu. W charakterze wtrąceń występują obszary wykazujące anizotropię gruboziarnistą. W ziarnach koksu obserwuje się pojedyncze, małe pory lub ich skupiska.
6	Koks z mieszanki o zawartości 70% węgla płomiennego, 30% E2	Zaobserwowano w koksie więcej obszarów optycznie anizotropowych, ale nadal przeważają obszary izotropowe. Ziarna koksu z węgla są bardziej pozlepiane /rys.52/.
7	Koks z mieszanki o zawartości 60% węgla płomiennego, 40% E2	Ze wzrostem ilości ekstraktu w mieszance rośnie udział obszarów optycznie anizotropowych w koksie. Występują obszary wykazujące anizotropię drobnoziarnistą o różnym natężeniu, głównie średnim oraz anizotropię gruboziarnistą. Substancja koksowa charakteryzuje się większą porowatością w porównaniu z kokсами z mieszanek o mniejszej zawartości ekstraktu /rys.52/.



Rys.51 Zdjęcia mikroskopowe koksu z węgla płomiennego /światło zwykłe, powiększenie ~200x/

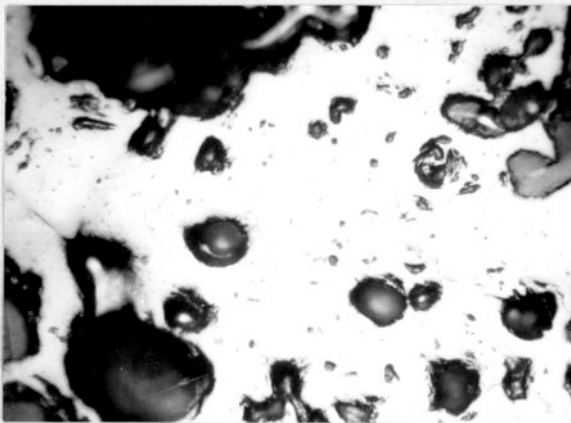


a

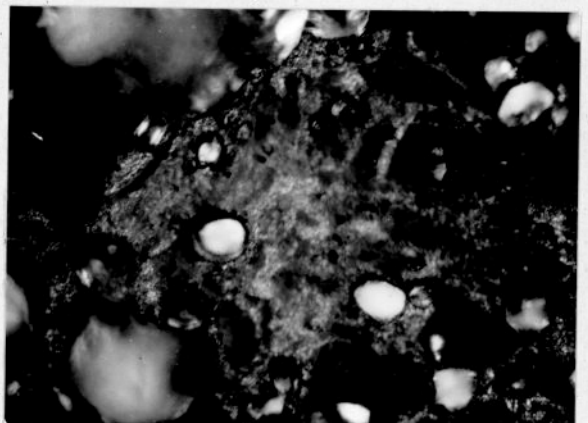


b

Koks z mieszanki o zawartości 70% węgla płomiennego, 30% E2



a



b

Koks z mieszanki o zawartości 60% węgla płomiennego, 40% E2

Rys.52 Zdjęcia mikroskopowe koksów z węgla płomiennego z dodatkiem ekstraktu z węgla gazowo-koksowego /E2/ / a - światło zwykłe, b - światło spolaryzowane, powiększenie ~200x /

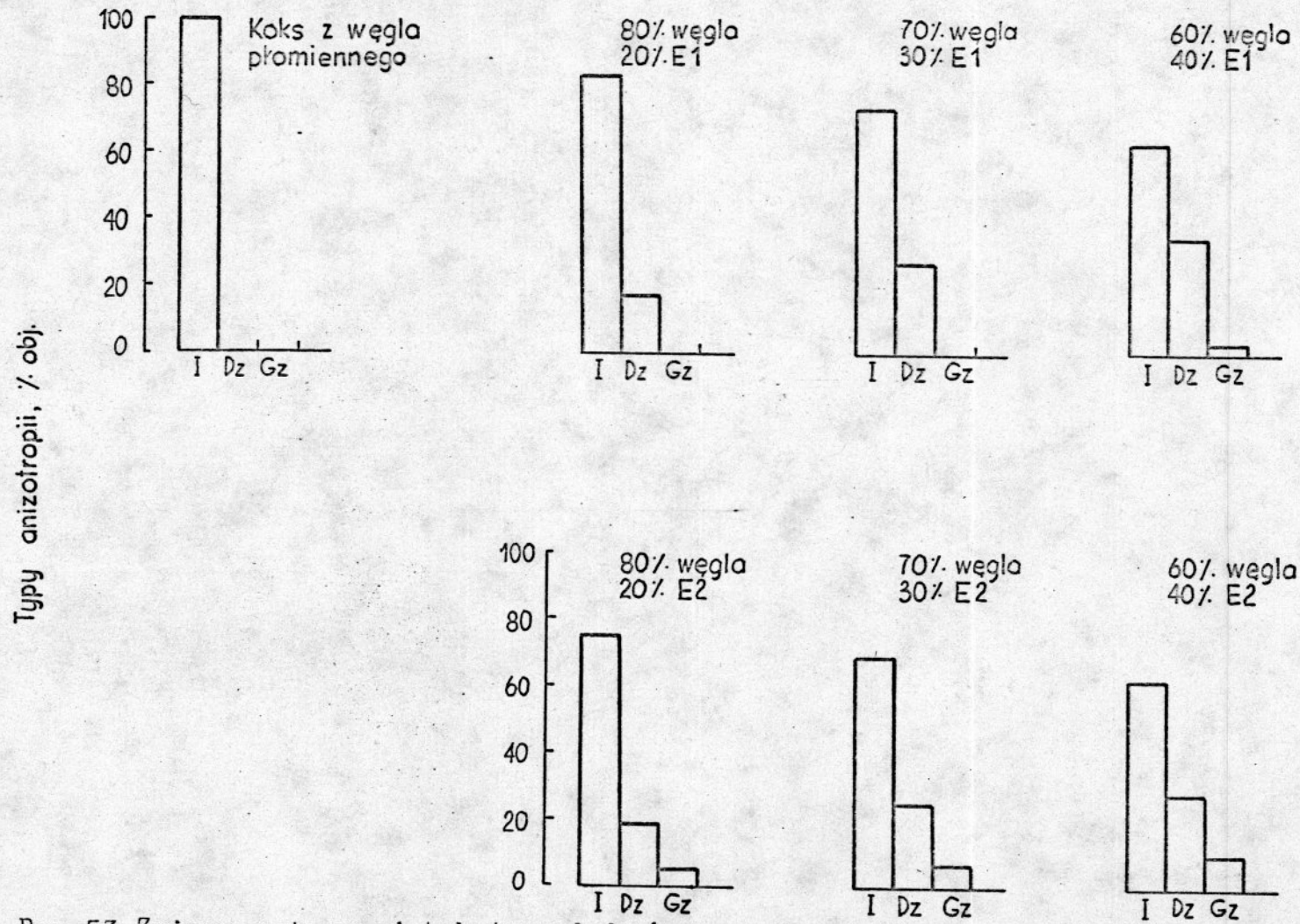
Zasięg modyfikacji zależy od stosunku węgla do ekstraktu w mieszance. Im większy jest udział ekstraktu w mieszance, tym więcej jest obszarów optycznie anizotropowych w produkcie ko-karbonizacji / rys.53 /. Wielkość jednostek anizotropowych w koksach z mieszanek zależy od rodzaju ekstraktu. Koksy z węgla płomiennego z dodatkiem ekstraktu E1 wykazują anizotropię o słabym natężeniu, gdy w koksach z węgla płomiennego z dodatkiem ekstraktu E2 występują obszary o anizotropii drobnoziarnistej o różnym natężeniu, głównie o średnim oraz nieliczne obszary wykazujące anizotropię gruboziarnistą.

Ze wzrostem ilości ekstraktu w mieszance rośnie ilość ziaren posklejanych ze sobą i zwartość substancji koksowej oraz rośnie wielkość porów.

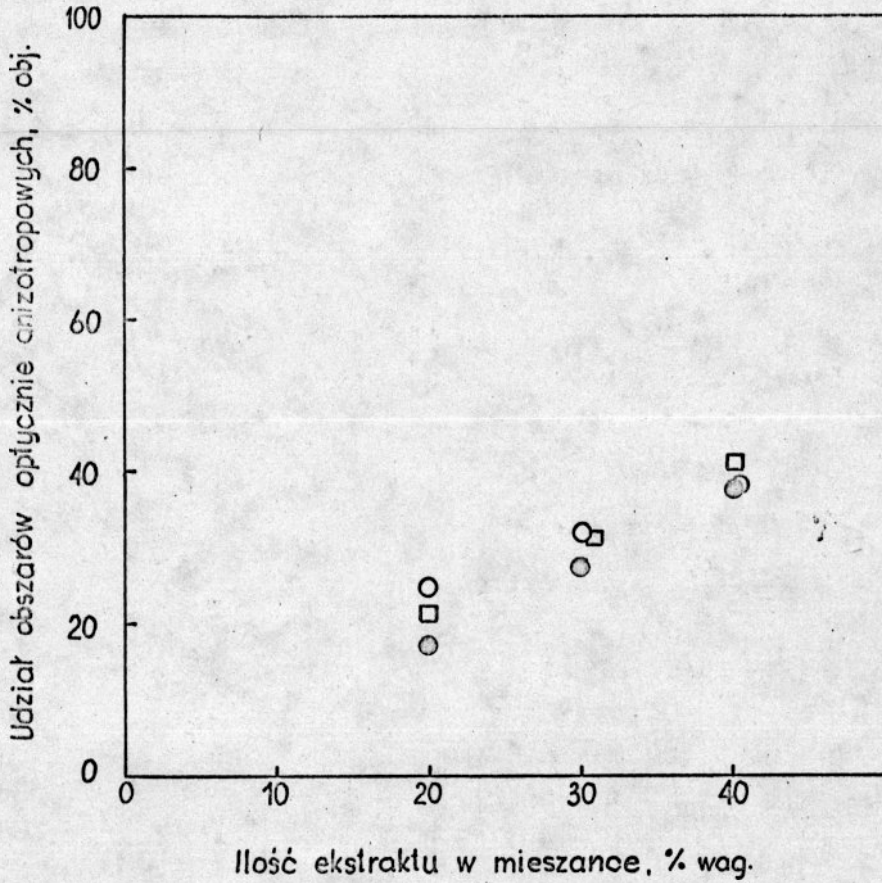
Na podstawie ilościowej analizy mikroskopowej koksów oraz ich wydajności w procesie koksowania można w koksach z mieszanek obliczyć procentowy udział obszarów optycznie anizotropowych przy założeniu, że pochodzą tylko z substancji wyjściowych. Obliczone w ten sposób udziały obszarów optycznie anizotropowych w koksach z węgla płomiennego z dodatkiem ekstraktów są zbliżone do ilości obszarów optycznie anizotropowych wyznaczonej doświadczalnie / rys.54 /.

W procesie ko-karbonizacji węgiel płomienny nie ulega modyfikacji. W koksach z mieszanek obserwuje się fazę izotropową koksu z węgla i fazę anizotropową koksu z ekstraktu. W procesie ko-karbonizacji zachodzi redukcja wymiarów jednostek anizotropowych w porównaniu z koksem z ekstraktu, natomiast węgiel płomienny daje niezmienny izotropowy koks. Zmiany optycznej tekstury koksu z ekstraktu mogą być wynikiem oddziaływania części lotnych węgla z ekstraktem w czasie procesu ko-karbonizacji. Ciekły ekstrakt penetruje stały węgiel i przechwytuje części lotne z węgla i to może jest przyczyną zmiany jego zachowania podczas ogrzewania. Poza tym ekstrahowany materiał z węgla może być mieszalny z ekstraktem. Duże cząsteczki węgla nie przechodzące w stan plastyczny przeszkadzają procesom wzrostu jednostek anizotropowych mezofazy prowadzącym do utworzenia większych

KOKSY Z MIESZANEK O ZAWARTOŚCI



Rys.53 Zmiany optycznej tekstury kokсів z węgla promiennego z dodatkiem ekstraktów węglowych



Rys.54 Zmiany ilości obszarów optycznie anizotropowych w zależności od zawartości ekstraktu w mieszankach węgla płomiennego z ekstraktami węglowymi

- obliczona ilość obszarów optycznie anizotropowych
- oznaczona ilość obszarów optycznie anizotropowych w koksach z mieszanek węgla płomiennego i ekstraktu E1
- oznaczona ilość obszarów optycznie anizotropowych w koksach z mieszanek węgla płomiennego i ekstraktu E2

obszarów anizotropowych, zapobiegają dalszej koalescencji mezofazy. Cząsteczki substancji węglowej nie biorą udziału w procesie powstawania anizotropowej struktury koksu i powodują zmniejszenie wymiarów strukturalnych cząstek optycznej tekstury koksu z ekstraktu. Gdy ekstraktu jest więcej w układzie ko-karbonizacyjnym, to redukcja wymiarów jednostek anizotropowych koksu jest mniejsza.

Węgiel płomienny jest aktywny w stosunku do ekstraktu, natomiast ekstrakt nie zmienia optycznej tekstury koksu z węgla. Koks z ekstraktu o zmodyfikowanej optycznej teksturze spełnia rolę lepiszcza. Izotropowe obszary pochodzące z koksu z węgla są połączone anizotropowymi obszarami koksu z ekstraktu.

Struktura kokсів z węgla gazowo-płomiennego i mieszanek

Koks z węgla gazowo-płomiennego jest optycznie izotropowy. Koksy z mieszanek węgla gazowo-płomiennego i ekstraktów są częściowo anizotropowe.

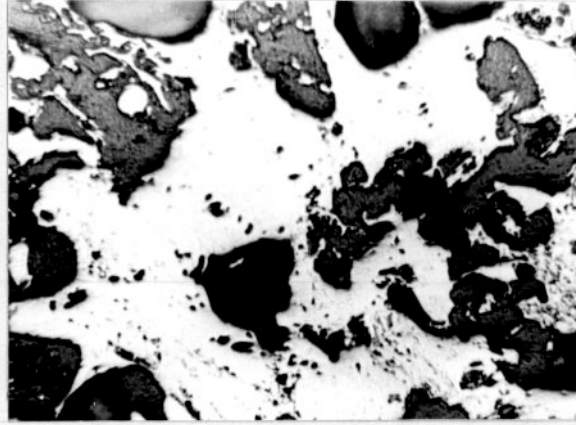
Opis obserwacji mikroskopowych kokсів otrzymanych z węgla i mieszanek przedstawiono w tablicy 26.

Tablica 26

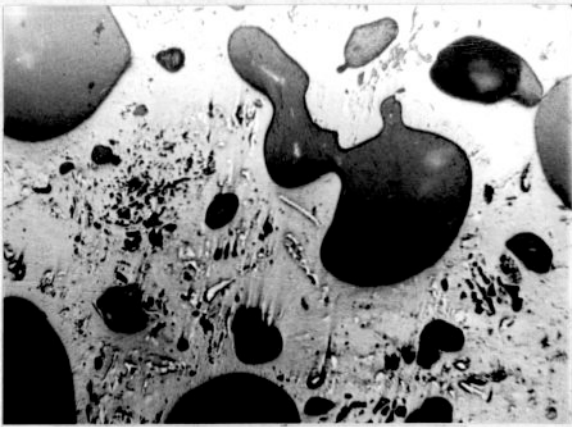
Obserwacje mikroskopowe kokсів z węgla gazowo-płomiennego i mieszanek sporządzonych z węgla i ekstraktów

Lp	Przedmiot badań	Opis obserwacji mikroskopowych
1	Koks z węgla gazowo-płomiennego	Substancja zwarta koksu jest optycznie izotropowa. Występują pojedyncze pory niewielkich rozmiarów, owalne i wydłużone /rys.55/.
2	Koks z mieszanki o zawartości 90% węgla gazowo-płomiennego, 10% E1	Substancja zwarta koksu jest na małych obszarach optycznie anizotropowa. Jest to anizotropia drobnoziarnista o słabym natężeniu. Układ porowaty stanowią głównie pory o nieregularnych kształtach, małe i średnie. Zaobserwowano struktury fuzynitowe.

Lp	Przedmiot badań	Opis obserwacji mikroskopowych
3	Koks z mieszanki o zawartości 80% węgla gazowo-płomiennego, 20% E1	W koksie występują obszary o anizotropii drobnoziarnistej o słabym i średnim natężeniu. Prawie połowa obszarów koksu jest optycznie izotropowa. Pory są przeważnie kształtu owalnego, małe i średnie, o grubych ściankach /rys.56/.
4	Koks z mieszanki o zawartości 70% węgla gazowo-płomiennego, 30% E1	Substancja zwarta koksu jest w większości optycznie anizotropowa. Jest to anizotropia drobnoziarnista o słabym i średnim natężeniu. Występują pory głównie średnie, owalne, grubościenne.
5	Koks z mieszanki o zawartości 90% węgla gazowo-płomiennego, 10% E2	Substancja koksowa jest częściowo anizotropowa. Występują obszary o anizotropii drobnoziarnistej o małym i średnim natężeniu. Przeważają jednak obszary optycznie izotropowe pochodzące między innymi od struktur fuzynitowych. Występują pojedyncze pory o różnym kształcie i wymiarach.
6	Koks z mieszanki o zawartości 80% węgla gazowo-płomiennego, 20% E2	Zaobserwowano obszary optycznie anizotropowe - o anizotropii drobnoziarnistej o słabym i średnim natężeniu z niewielkimi wtrąceniami obszarów wykazujących anizotropię gruboziarnistą. Ilość obszarów optycznie izotropowych jest prawie równa ilości obszarów anizotropowych /rys.56/.
7	Koks z mieszanki o zawartości 70% węgla gazowo-płomiennego, 30% E2	Znacznie mniej występuje w koksie obszarów optycznie izotropowych niż anizotropowych. Są to obszary o anizotropii drobnoziarnistej o słabym, średnim i silnym natężeniu. Zaobserwowano strefy dyfuzyjne. Występują nieliczne, małe obszary wykazujące anizotropię gruboziarnistą. Strukturę porowatą stanowią głównie pory owalne, o grubych ściankach, przeważają pory średnie.



Rys.55 Zdjęcie mikroskopowe koksu z węgla gazowo-płomiennego / światło zwykłe, powiększenie ~200x /

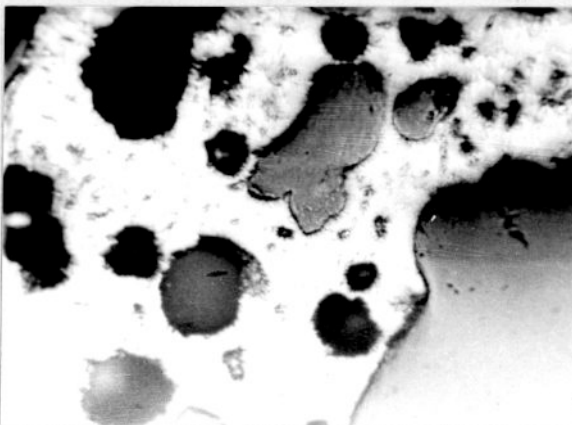


a

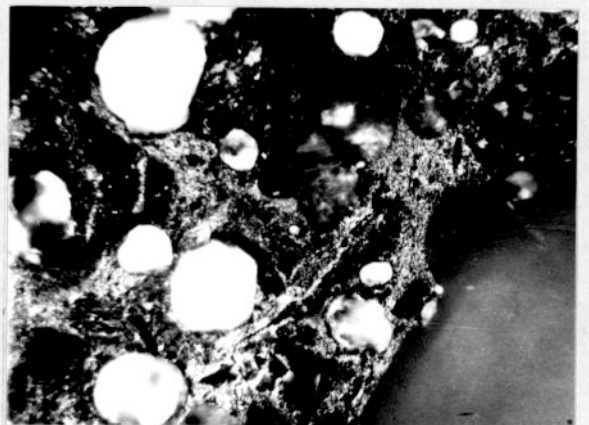


b

Koks z mieszanki o zawartości 80% węgla gazowo-płomiennego, 20% E1



a



b

Koks z mieszanki o zawartości 80% węgla gazowo-płomiennego, 20% E2

Rys.56 Zdjęcia mikroskopowe kokсів z węgla gazowo-płomiennego z dodatkiem ekstraktów węglowych /a - światło zwykłe, b - światło spolaryzowane, powiększenie ~200x/

Zmiany optycznej tekstury koksu z węgla gazowo-płomiennego przedstawiono na rysunku 57.

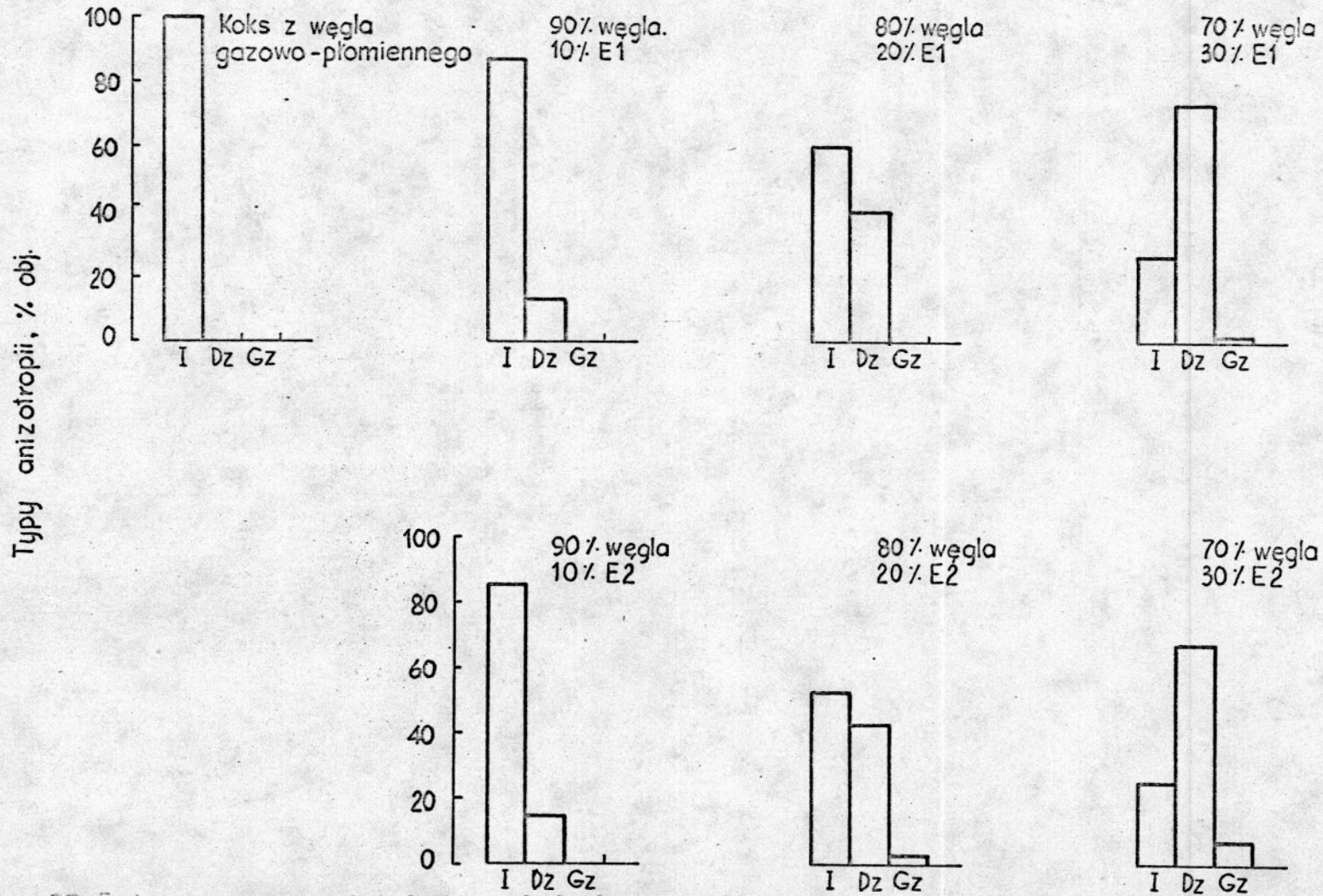
W kokсах otrzymanych z węgla gazowo-płomiennego i ekstraktów występują obszary o anizotropii drobnoziarnistej o różnym natężeniu, rosnącym ze wzrostem ilości ekstraktu w mieszance oraz wtrącenia obszarów o anizotropii gruboziarnistej. Zasięg modyfikacji optycznej tekstury koksu z węgla gazowo-płomiennego jest większy w przypadku dodatku do węgla ekstraktu z węgla gazowo-kokсового niż ekstraktu z węgla płomiennego.

W procesie ko-karbonizacji węgla gazowo-płomiennego i ekstraktu E1 lub E2 otrzymano koksy o wyższej zawartości fazy anizotropowej niż to wynika z obliczeń / rys.58 /. Ze wzrostem ilości ekstraktu w mieszance rośnie udział obszarów optycznie anizotropowych w stałym produkcie ko-karbonizacji oraz zawartość substancji koksowej.

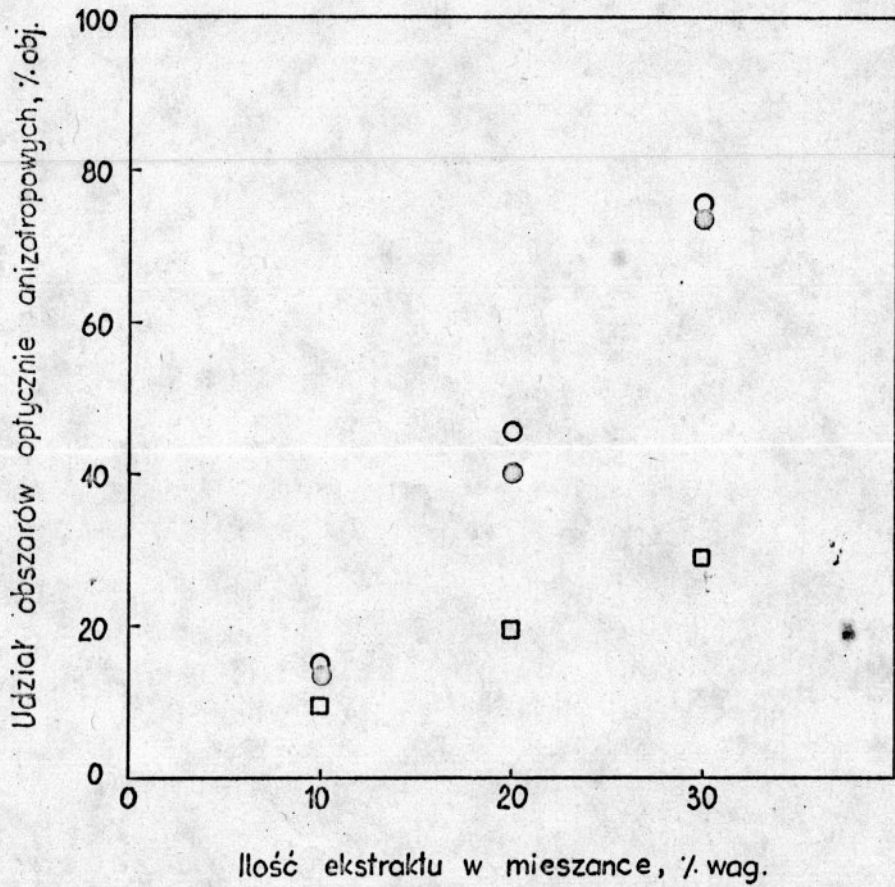
Węgiel gazowo-płomienny jest słabo spiekający, o niskiej plastyczności. Ekstrakt wnika do substancji węglowej w procesie ko-karbonizacji przyspieszając depolimeryzację węgla / potwierdzają to badania dylatometryczne / i włączając w fazę ciekłą więcej cząsteczek pochodzących od węgla, a tym sposobem rozszerza się zakres plastyczności węgla. Obecność ekstraktu węglowego podwyższa chemiczną stabilność układu ciekłego zapobiegając zbyt szybkiej repolimeryzacji substancji węglowej oraz polepsza warunki dla poruszania się molekuł i porządkowania w struktury ciekłych kryształów. Zaobserwowano w kokсах z mieszanek tak zwane obszary dyfuzyjne - obszary o rosnącym wymiarze jednostek optycznie anizotropowych i intensywności optycznej anizotropii w kierunku od obszarów izotropowych do brzegów ziaren.

W procesie ko-karbonizacji węgla gazowo-płomiennego z dodatkiem ekstraktów węglowych, w wyniku oddziaływania węgla z ekstraktem powstaje ciekła faza o nowych własnościach, a konsekwencją tego jest nowa optyczna tekstura koksu.

Optyczna tekstura koksu z węgla gazowo-płomiennego i ekstraktu węglowego jest niepodobna ani do koksu z węgla ani do koksu z ekstraktu. Węgiel i ekstrakt uległy modyfikacji w procesie



Rys.57 Zmiany optycznej tekstury kokсів z węgla gazowo-płomiennego z dodatkiem ekstraktów węglowych



Rys.58 Zmiany ilości obszarów optycznie anizotropowych w zależności od zawartości ekstraktu w mieszankach węgla gazowo-płomiennego z ekstraktami węglowymi

- obliczona ilość obszarów optycznie anizotropowych
- oznaczona ilość obszarów optycznie anizotropowych w koksach z mieszanek węgla gazowo-płomiennego i ekstraktu E1
- oznaczona ilość obszarów optycznie anizotropowych w koksach z mieszanek węgla gazowo-płomiennego i ekstraktu E2

ko-karbonizacji.

Obecność obszarów optycznie izotropowych w koksach z mieszanek świadczy o tym, że składniki inertne i część substancji węglowej nie biorą udziału w tworzeniu mezofazy. Ze wzrostem ilości dodawanego ekstraktu do węgla rośnie stopień przemiany reaktywnej części substancji węglowej / wityrynit, egzynitu /, w procesie ko-karbonizacji, w optycznie anizotropowy koks, przy czym dodatek ekstraktu w ilości 30% wag. powoduje prawie całkowitą przemianę macerałów reaktywnych węgla gazowo-płomiennego w optycznie anizotropowy produkt.

Występowanie stref dyfuzyjnych w koksach z mieszanek i przyspieszenie depolimeryzacji węgla gazowo-płomiennego wskazują na solwolityczną aktywność ekstraktu węglowego w procesie ko-karbonizacji w stosunku do węgla chociaż nieznacznie przechodzących w stan plastyczny. Badane ekstrakty są natomiast nieaktywne względem węgla niskowęglonych nie przechodzących w stan plastyczny. Uwodorniony ekstrakt węglowy wykazywałby znacznie większą aktywność w stosunku do tej grupy węgla, dzięki zwiększonej ilości wodoru labilnego. [157].

Struktura kokсів z węgla gazowo-koksowego i mieszanek

Opis obserwacji mikroskopowych kokсів z węgla gazowo-koksowego i mieszanek sporządzonych z tego węgla i ekstraktów przedstawiono w tablicy 27.

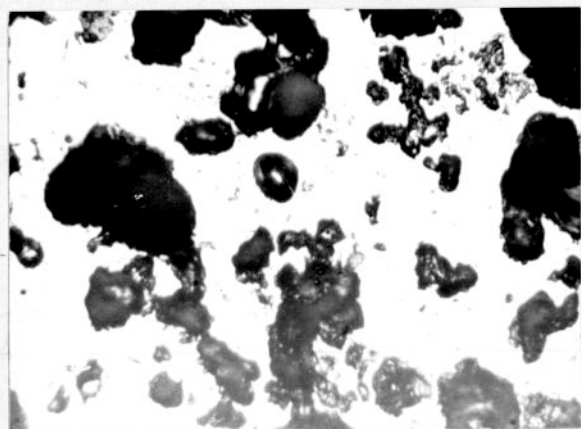
Tablica 27

Obserwacje kokсів z węgla gazowo-koksowego i mieszanek sporządzonych z węgla i ekstraktów

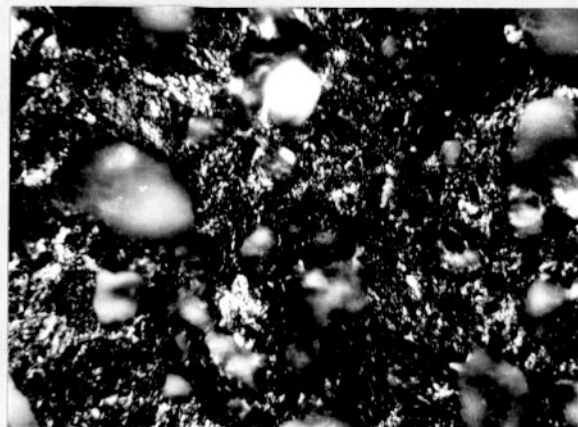
Lp	Przedmiot badań	Opis obserwacji mikroskopowych
1	Koks z węgla gazowo-koksowego	Substancja zwarta koksu jest w większości optycznie anizotropowa. Występują obszary o anizotropii drobnoziarnistej o średnim i dużym natężeniu, o anizotropii gruboziarnistej oraz wtrącenia pojedynczych łusek. Obszary izotropowe pochodzą od fuzynitowych składników węgla. Pory są małe i średnie, o różnych kształtach /rys.59/.

Lp	Przedmiot badań	Opis obserwacji mikroskopowych
2	Koks z mieszanki o zawartości 95% węgla gazowokoksowego, 5% E1	W koksie występują obszary optycznie anizotropowe i izotropowe pochodzące od macerałów fuzynitowych. Najwięcej jest obszarów o anizotropii drobnoziarnistej o słabym, średnim i silnym natężeniu. Miejscami anizotropowy koks z ekstraktu wypełnia puste szczeliny w strukturach fuzynitowych. Występują pory o różnych kształtach, głównie małe i średnie, grubościennie.
3	Koks z mieszanki o zawartości 90% węgla gazowokoksowego, 10% E1	Koks charakteryzuje się występowaniem obszarów wykazujących optyczną anizotropię drobnoziarnistą i gruboziarnistą, prawie w równej ilości. Zaobserwowano także obszary optycznie izotropowe. Pory są małe i średnie, o grubych ściankach i kształcie owalnym.
4	Koks z mieszanki o zawartości 85% węgla gazowokoksowego, 15% E1	Substancja zwarta koksu jest optycznie anizotropowa. Jest to anizotropia gruboziarnista, drobnoziarnista o słabym i średnim natężeniu, anizotropia w postaci małych żusek. Występują również obszary optycznie izotropowe pochodzące od struktur fuzynitowych. Koks wykazuje mniejszą porowatość niż koks z mieszanki o zawartości 90% węgla, 10% E1.
5	Koks z mieszanki o zawartości 80% węgla gazowokoksowego, 20% E1	Najwięcej jest obszarów wykazujących anizotropię drobnoziarnistą o słabym, średnim i silnym natężeniu, mniej jest obszarów o anizotropii gruboziarnistej a obszary o anizotropii w postaci bardzo małych żusek występują w charakterze wtrąceń. Koks charakteryzuje się wyższą porowatością w porównaniu z koksem z mieszanki zawierającej 15% wag. ekstraktu E1, pory raczej owalne, małe i średnie, o grubych ściankach /rys.60/.

Lp	Przedmiot badań	Opis obserwacji mikroskopowych
6	Koks z mieszanki o zawartości 95% węgla gazowo-koksowego, 5% E2	W koksie występują obszary optycznie anizotropowe - o anizotropii drobnoziarnistej o słabym, średnim i silnym natężeniu, gruboziarnistej oraz łuskowej w postaci małych łusek, które występują w zdecydowanie mniejszej ilości w charakterze wtrąceń. Spotyka się wypełnione przez koks z ekstraktu puste komórki w strukturach fuzynitowych. Zaobserwowano głównie pory małe i średnie, o różnych kształtach, ale znacznie większe niż w koksie z samego węgla.
7	Koks z mieszanki o zawartości 90% węgla gazowo-koksowego, 10% E2	Substancja zwarta koksu jest w większości optycznie anizotropowa - najwięcej jest obszarów o anizotropii gruboziarnistej. Koks charakteryzuje się mniejszą porowatością niż koks z mieszanki o zawartości 95% węgla gazowo-koksowego, 5% E2.
8	Koks z mieszanki o zawartości 85% węgla gazowo-koksowego, 15% E2	W koksie występują obszary o anizotropii gruboziarnistej, drobnoziarnistej o średnim i silnym natężeniu oraz łuskowej w postaci małych łusek. Zaobserwowano izotropowe struktury fuzynitowe, których puste komórki wypełnione są anizotropowym koksem. Występują pory małe, znacznie mniej jest porów średnich, owalne i o grubych ściankach.
9	Koks z mieszanki o zawartości 80% węgla gazowo-koksowego, 20% E2	W koksie występują obszary wykazujące anizotropię gruboziarnistą, drobnoziarnistą i w postaci małych łusek. Strukturę porowatą stanowią pory małe i średnie, głównie owalne, o grubych ściankach, stopień porowatości koksu jest trochę większy w porównaniu z koksem z mieszanki zawierającej 15% wag. ekstraktu E2 /rys.60/.

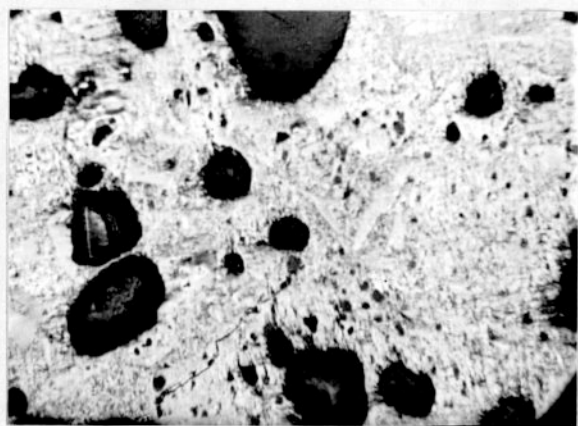


a

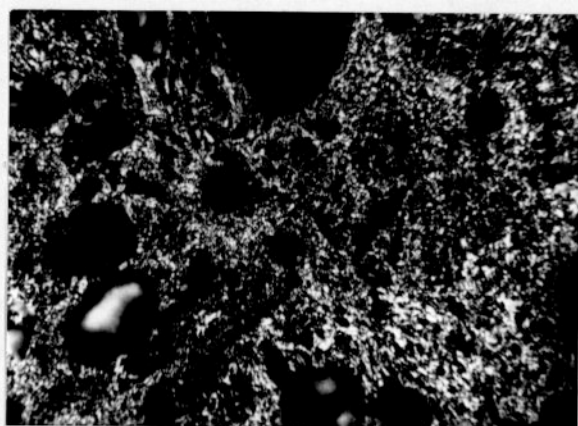


b

Rys.59 Zdjęcia mikroskopowe koksu z węgla gazowo-koksowego / a - światło zwykłe, b - światło spolaryzowane, powiększenie ~200x /



a

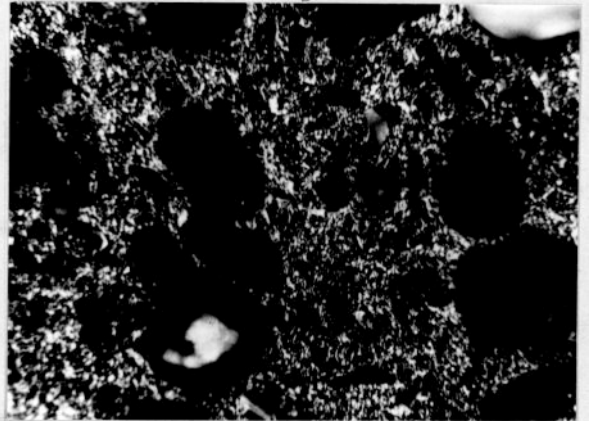
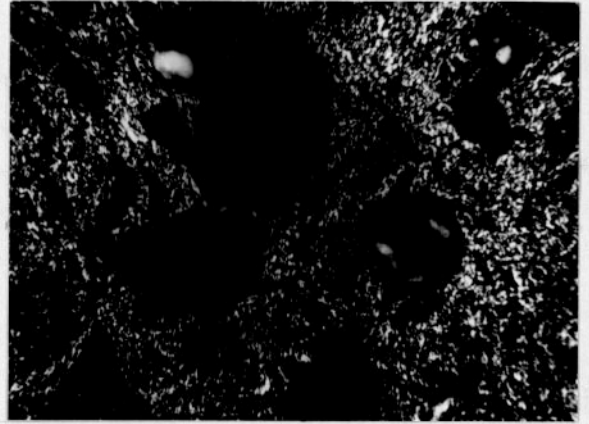
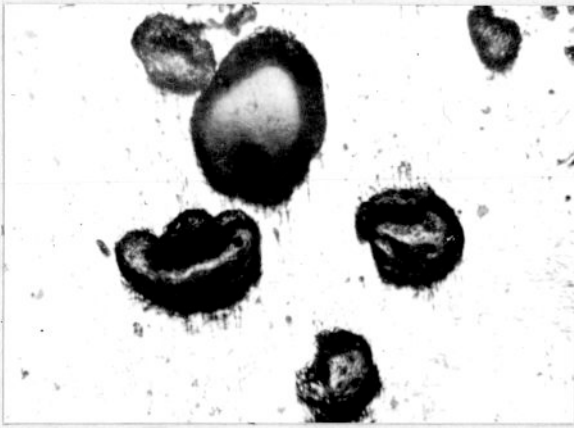


b

Koks z mieszanki o zawartości 80% węgla gazowo-koksowego, 20% E1

Rys.60 Zdjęcia mikroskopowe kokсів z węgla gazowo-koksowego z dodatkiem ekstraktów węglowych / a - światło zwykłe, b - światło spolaryzowane, powiększenie ~200x /

c.d. rysunku 60



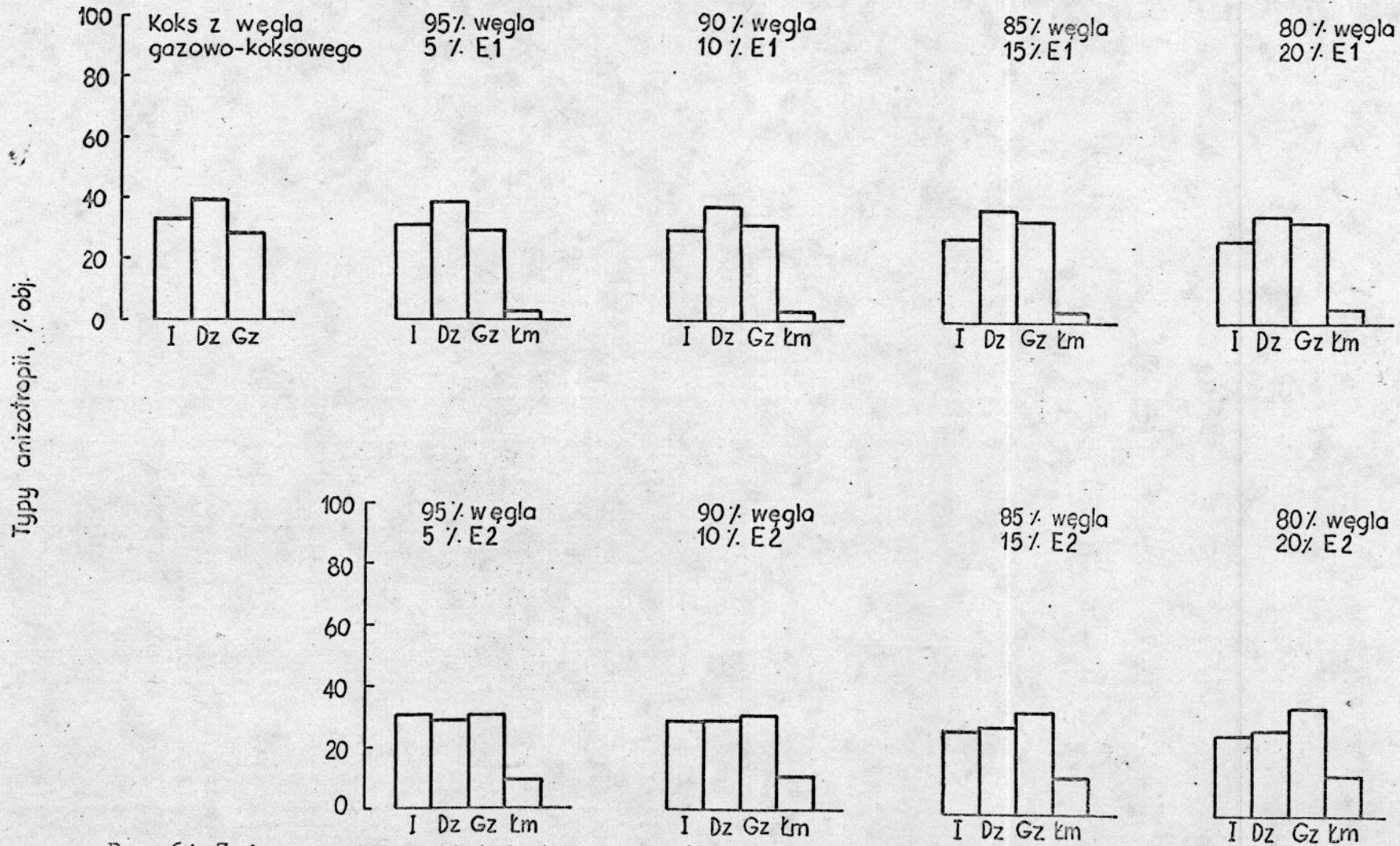
a

b

Koks z mieszanki o zawartości 80% węgla gazowo-koksowego, 20% E2

Wyniki ilościowego oznaczenia typów anizotropii w koksach z węgla gazowo-koksowego i mieszanek sporządzonych z węgla i ekstraktów przedstawiono na rysunku 61.

KOKSY Z MIESZANEK O ZAWARTOŚCI :



Rys.61 Zmiany optycznej tekstury kokсів z węgla gazowo-koksowego z dodatkiem ekstraktów węglowych

Węgiel gazowo-koksowy zawiera bardzo dużo fuzynitu i semifuzynitu / 37,5% wag./, które nie biorą udziału w tworzeniu plastycznej masy podczas ogrzewania węgla. Obecność macerałów inertynitowych w węglu w tak dużej ilości jest przyczyną sząbnych własności koksoowniczych badanego węgla.

Macerały grupy inertynitu są rozpoznawalne w koksie z węgla, często o strukturze komórkowej, typowej dla kokсів z fuzynitu, są optycznie izotropowe i stanowią znaczny udział substancji zwartej koksu / 32,4% obj./.

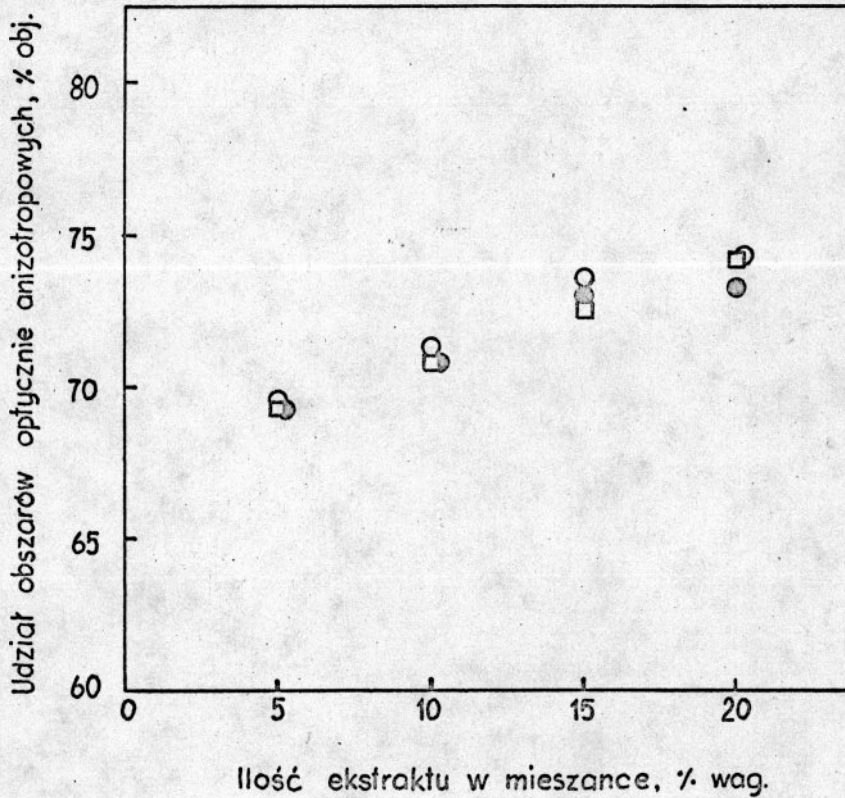
Pozostała część substancji koksowej jest optycznie anizotropowa. Występują obszary wykazujące anizotropię drobnoziarnistą o różnym natężeniu, głównie o średnim oraz anizotropię gruboziarnistą.

Koksy otrzymane z mieszanek węgla gazowo-koksowego i ekstraktu E1 lub E2 zawierają mniej obszarów optycznie izotropowych niż koks z węgla, tym mniej, im większy jest udział ekstraktu w mieszance. Zmiany ilości obszarów optycznie anizotropowych w kokсах z węgla gazowo-koksowego z dodatkiem ekstraktów w zależności od zawartości ekstraktu w mieszance przedstawiono na rysunku 62.

Różnice między ilością fazy anizotropowej w kokсах z mieszanek oznaczoną a obliczoną są bardzo małe. Wydaje się, że dodatek ekstraktu E1 lub E2 nie wywołał zmiany w zachowaniu się macerałów inertynitowych podczas ogrzewania. Składniki inertne są nadal rozpoznawalne w kokсах, przeważnie o charakterystycznych kształtach struktur fuzynitowych / rys.60 /.

Dodatek ekstraktu do węgla gazowo-koksowego powoduje spadek porowatości koksu, nieznaczny jej wzrost obserwuje się w przypadku kokсів z mieszanek zawierających 20% wag. ekstraktu.

Z analizy mikroskopowej kokсів z mieszanek wynika, że ze wzrostem zawartości ekstraktu w mieszance maleje ilość obszarów wykazujących anizotropię drobnoziarnistą, a rośnie ilość obszarów o anizotropii gruboziarnistej i anizotropii w postaci małych łusek. Koksy z mieszanek z węgla gazowo-koksowego i ekstraktu E1 zawierają znacznie więcej obszarów wykazujących anizotropię drobnoziarnistą, natomiast mniej obszarów o anizotropii w posta-



Rys.62 Zmiany ilości obszarów optycznie anizotropowych w zależności od zawartości ekstraktu w mieszankach węgla gazowo-koksowego z ekstraktami węglowymi

- obliczona ilość obszarów optycznie anizotropowych
- oznaczona ilość obszarów optycznie anizotropowych w koksach z mieszanek węgla gazowo-koksowego i ekstraktu E1
- oznaczona ilość obszarów optycznie anizotropowych w koksach z mieszanek węgla gazowo-koksowego i ekstraktu E2

ci małych łusek niż koksy z mieszanek węgla gazowo-koksowego i ekstraktu E2. Koksy z mieszanek charakteryzują się mniejszą ilością obszarów o anizotropii drobnoziarnistej, a większą ilością obszarów wykazujących anizotropię gruboziarnistą w porównaniu z koksem z węgla. W kokсах z mieszanek występują ponadto obszary optycznie anizotropowe w postaci małych łusek, których to nie obserwuje się w koksie z węgla.

W procesie ko-karbonizacji węgla gazowo-koksowego z dodatkiem ekstraktów węglowych, w wyniku oddziaływania węgla z ekstraktem powstaje nowa plastyczna masa, która lepiej zwilża macerazy inertynitowe niż masa plastyczna pochodząca od składników reaktywnych węgla. Tworzy się koks lepiej zlepiony, o pojedynczych porach owalnych, większych niż w koksie z węgla. Być może jest to związane z niższą lepkością fazy plastycznej układu ko-karbonizacyjnego oraz z większym zakresem temperatur plastyczności, co zapewnia lepszą zwilżalność składników inertnych, a w konsekwencji polepsza jednorodność masy plastycznej.

Struktura kokсів z węgla ortokoksowego i mieszanek

Dodatek ekstraktu węglowego do węgla ortokoksowego wywołał większe zmiany w optycznej teksturze koksu niż w przypadku węgla gazowo-koksowego.

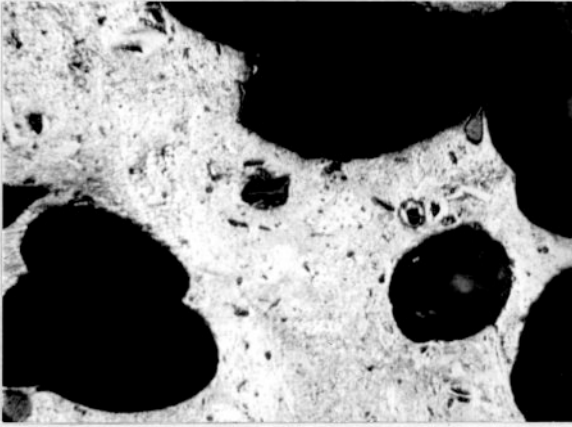
Opis obserwacji mikroskopowych kokсів z węgla ortokoksowego i mieszanek przedstawiono w tabelicy 28.

Tablica 28

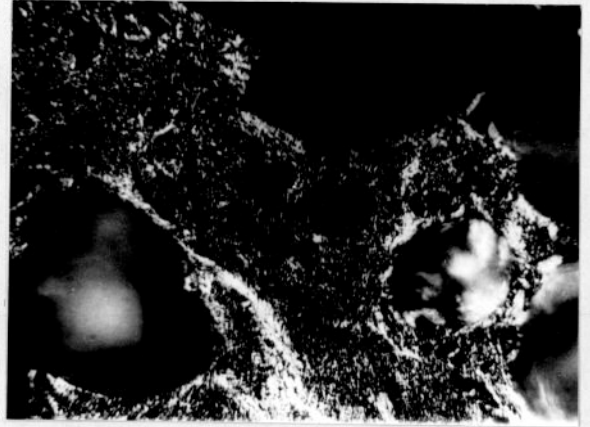
Obserwacje mikroskopowe kokсів z węgla ortokoksowego i mieszanek sporządzonych z węgla i ekstraktów

Lp.	Przedmiot badań	Opis obserwacji mikroskopowych
1	Koks z węgla ortokoksowego	W koksie występują obszary głównie o anizotropii drobnoziarnistej o różnym natężeniu, od słabego do bardzo silnego oraz obszary o anizotropii gruboziarnistej z wtrąceniami małych łusek. Obszary optycznie izotropowe pochodzą od struktur fuzynitowych. Pory są owalne, cienkościennie, mniej zaobserwowano porów o grubych ściankach /rys.63/.

Lp	Przedmiot badań	Opis obserwacji mikroskopowych
2	Koks z mieszanki o zawartości 90% węgla ortokoksowego, 10% E1	Faza zwarta koksu jest optycznie anizotropowa. Jest to anizotropia drobnoziarnista i gruboziarnista miejscami przechodząca w łuskową, o małych łuskach. Zaobserwowano pory cienkościenne i grubościenne /rys.64/.
3	Koks z mieszanki o zawartości 80% węgla ortokoksowego, 20% E1	Ze wzrostem ilości ekstraktu w mieszance maleje udział obszarów wykazujących anizotropię drobnoziarnistą, rośnie udział obszarów o większych jednostkach anizotropowych. W koksie występują obszary o anizotropii gruboziarnistej oraz drobnoziarnistej, głównie o natężeniu średnim. W pobliżu granic ziaren i porów obserwuje się niewielkie obszary układających się łusek w pasemka /rys.64/. Pory są duże i średnie, owalne, o grubych i cienkich ściankach. Przeważają pory grubościenne.
4	Koks z mieszanki o zawartości 90% węgla ortokoksowego, 10% E2	W koksie występują obszary wykazujące te same typy anizotropii, co w koksie z mieszanki o zawartości 90% węgla ortokoksowego, 10% E1, ale o większym natężeniu. Pory są cienkościenne i grubościenne, głównie owalne i średnie.
5	Koks z mieszanki o zawartości 80% węgla ortokoksowego, 20% E2	Substancja zwarta koksu jest optycznie anizotropowa. Jest to anizotropia gruboziarnista miejscami przechodząca w łuskową w postaci małych łusek, najczęściej w pobliżu porów lub granicy ziaren oraz anizotropia drobnoziarnista głównie o silnym natężeniu. Obszary optycznie izotropowe pochodzą od składników inertnych węgla. Zaobserwowano więcej porów o grubych niż cienkich ściankach, przeważają pory średnie, owalne.

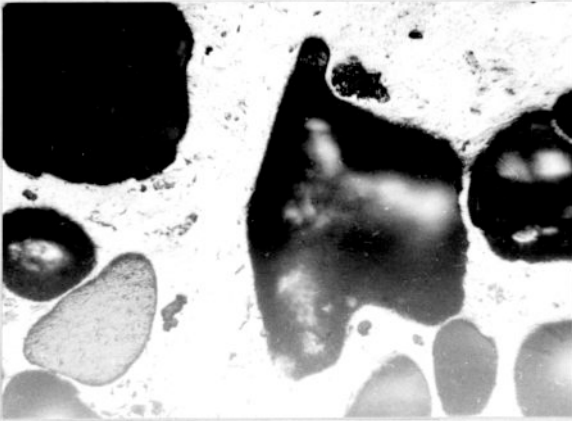


a

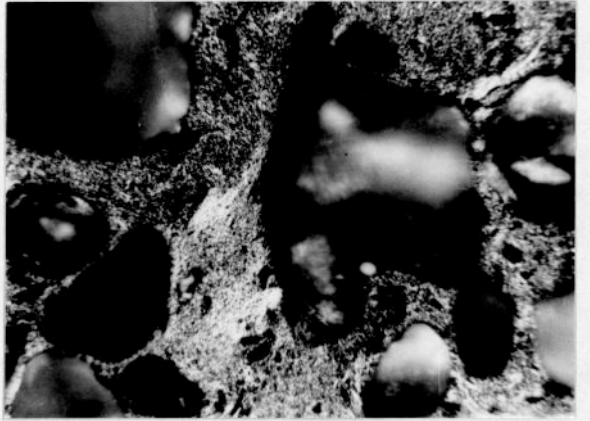


b

Rys.63 Zdjęcia mikroskopowe koksu z węgla ortokoksowego / a - światło zwykłe, b - światło spolaryzowane, powiększenie ~200x /

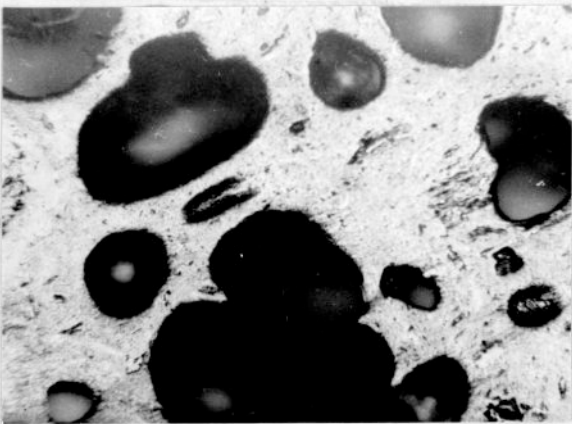


a

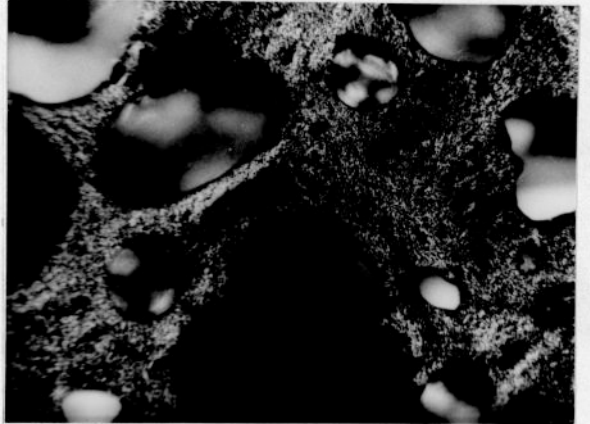


b

Koks z mieszanki o zawartości 90% węgla ortokoksowego, 10% E1



a



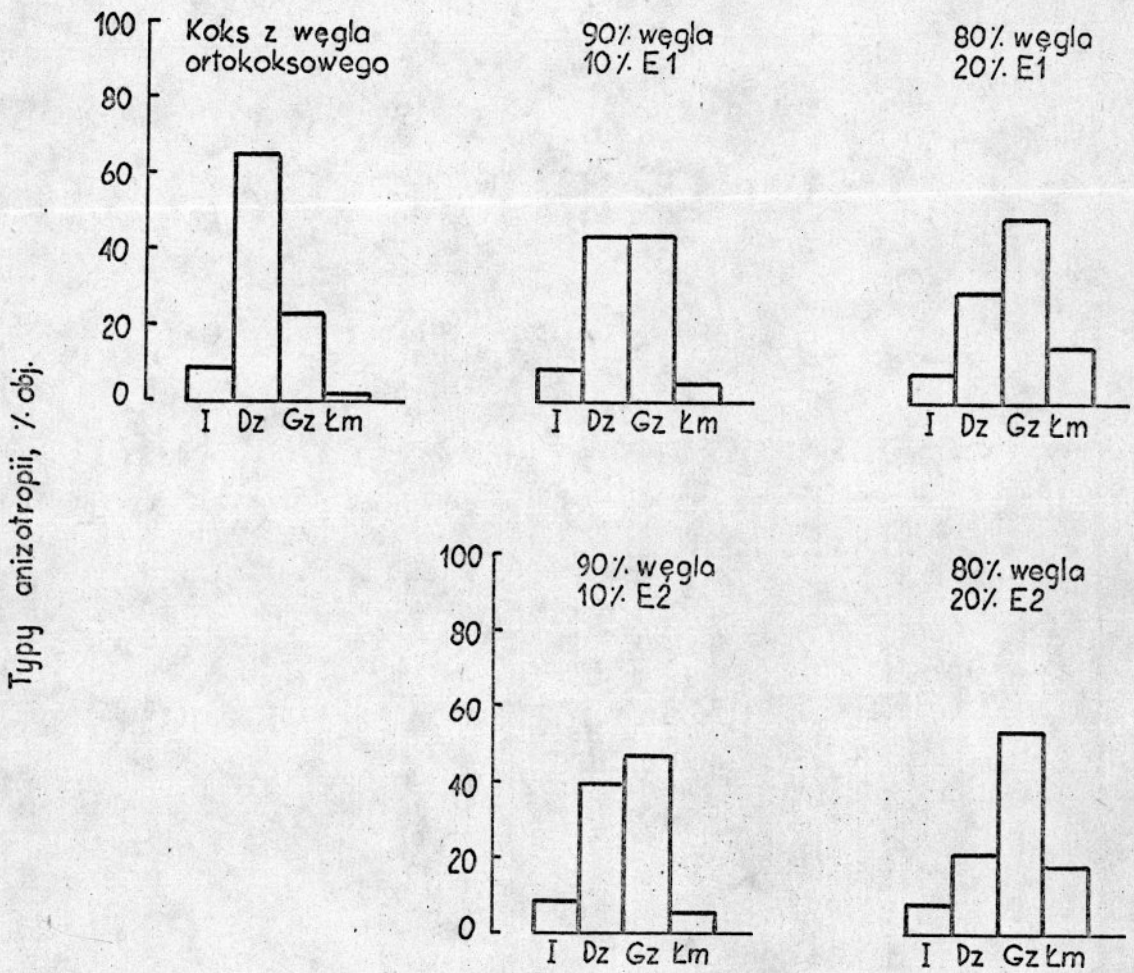
b

Koks z mieszanki o zawartości 80% węgla ortokoksowego, 20% E1

Rys.64 Zdjęcia mikroskopowe kokсів z węgla ortokoksowego z dodatkiem ekstraktów węglowych / a - światło zwykłe, b - światło spolaryzowane, powiększenie ~200x /

Zmiany optycznej tekstury koksu z węgla ortokoksowego spowodowane przez ekstrakt zilustrowano na rysunku 65.

KOKSY Z MIESZANEK O ZAWARTOŚCI :



Rys.65 Zmiany optycznej tekstury kokсів z mieszank węgla ortokoksowego i ekstraktów węglowych.

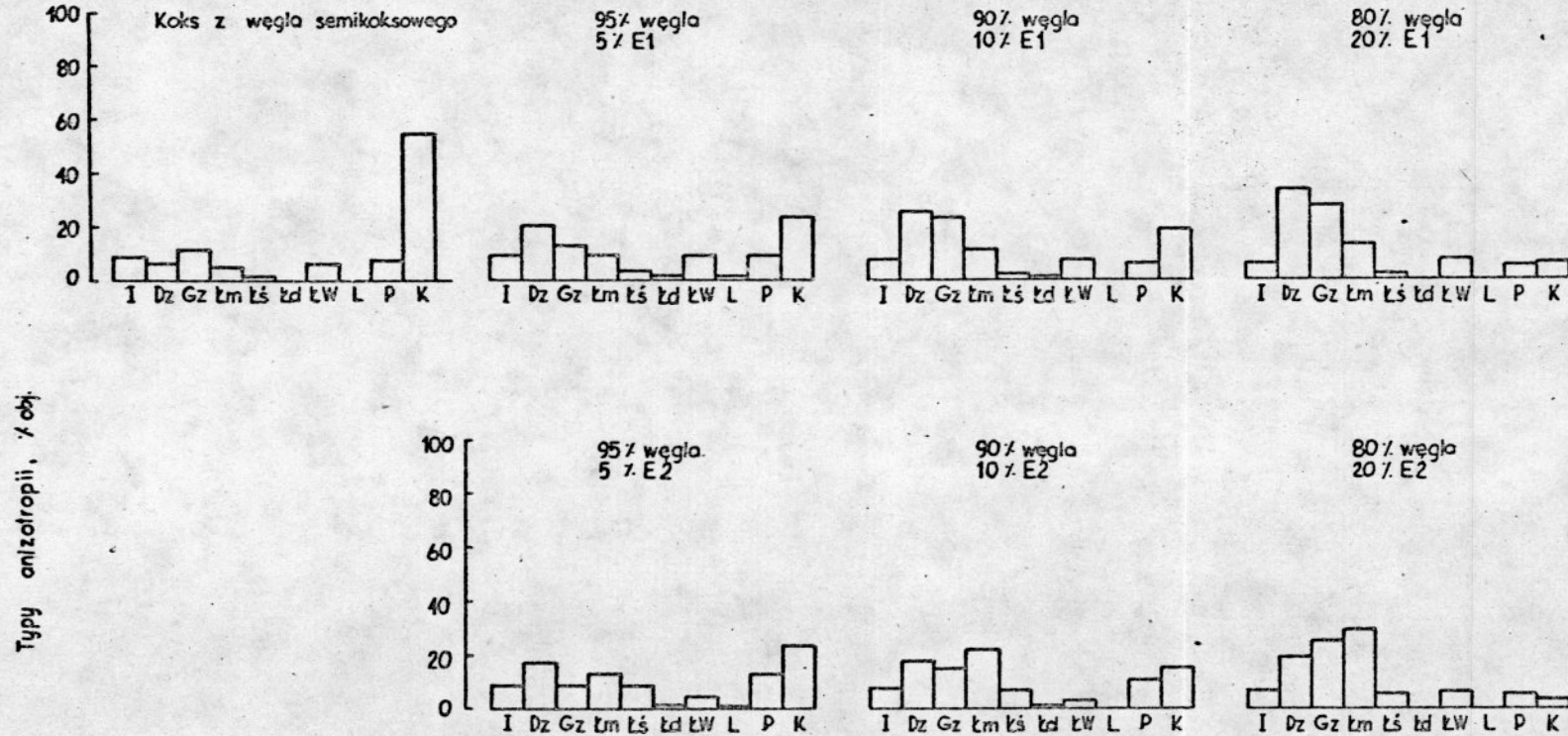
Ze wzrostem ilości ekstraktu w mieszance maleje udział obszarów wykazujących anizotropię drobnoziarnistą, rośnie udział obszarów o anizotropii gruboziarnistej i łuskowej w postaci małych łusek w kokсах otrzymanych w procesie ko-karbonizacji. Obszary o anizotropii gruboziarnistej przechodzącej w łuskową występują najczęściej na brzegach ziaren i w pobliżu porów. Koksy z mieszanek węgla ortokoksowego i ekstraktu E2 zawierają więcej obszarów optycznie anizotropowych o większych jednostkach niż odpowiednie koksy z mieszanek tego węgla i ekstraktu E1.

W procesie ko-karbonizacji następuje spadek porowatości - koksów - maleje ogólna liczba porów, ich wielkość, maleje ilość porów cienkościennych, a rośnie ilość porów grubościennych.

Dodatek ekstraktu węglowego do węgla ortokoksowego powoduje wzrost wielkości jednostek optycznie anizotropowych optycznej tekstury koksu w porównaniu z koksem z węgla. W procesie ko-karbonizacji powstaje faza plastyczna o nowym składzie i większej płynności sprzyjającej ruchliwości dużych skondensowanych molekuł, formowaniu się ciekłych kryształów i tworzeniu optycznej tekstury o wyższym stopniu uporządkowania. Obniżenie lepkości układu ko-karbonizacyjnego jest związane z nakładaniem się, chociaż częściowym, zakresu temperatur plastyczności węgla i ekstraktu.

Wielkość jednostek anizotropowych koksów z mieszanek jest mniejsza w porównaniu z koksem z ekstraktu. Brak jednorodności molekularnej izotropowej fazy plastycznej nie sprzyja procesom wzrostu ciekłych kryształów, gdyż różne cząsteczki składowe mają różny zakres temperatur, w którym tworzą układy ciekłych kryształów. Węgłe charakteryzują się znacznie większymi jednostkami strukturalnymi niż ekstrakty. Duże "molekuły" węgla i produkty kondensacji powodują redukcję wielkości jednostek optycznie anizotropowych koksu z ekstraktu, ponieważ nie mogą tak swobodnie poruszać się w fazie plastycznej, jak mniejsze cząsteczki ekstraktu, co wiąże się z ograniczeniem procesów wzrostu ciekłych kryształów.

KOKSY Z MIESZANEK O ZAWARTOŚCI:



Rys.66 Zmiany optycznej tekstury kokсів z węgla semikoksowego z dodatkiem ekstraktów węglowych

Szybkość wzrostu ciekłych kryształów zależy również od szybkości tworzenia się odpowiednio ukształtowanych cząsteczek. Ekstrakt kontroluje szybkość reakcji kondensacji w układzie ko-karbonizacyjnym i w dużej mierze decyduje o typie struktury związków przejściowych zdolnych do tworzenia układów ciekłych kryształów.

Istotną rolę odgrywa ruch pęcherzyków gazu, który przemieszcza cząstki mezofazy i promotuje koalescencję, o czym świadczy występowanie na granicy porów obszarów o anizotropii gruboziarnistej przechodzącej w łuskową / rys.64 /.

Struktura koksów z węgla semikoksowego i mieszanek

W procesie ko-karbonizacji węgla semikoksowego z dodatkiem ekstraktów węglowych następuje degradacja optycznej tekstury koksu z węgla. W miejsce obszarów o anizotropii kawałkowej tworzy się tekstura o mniejszych jednostkach optycznie anizotropowych. W koksach z mieszanek ze wzrostem ilości ekstraktu rośnie udział obszarów wykazujących anizotropię drobnoziarnistą, gruboziarnistą i łuskową w postaci małych łusek / rys.66 /. Opis obserwacji mikroskopowych koksów z węgla semikoksowego i mieszanek przedstawiono w tabelicy 29.

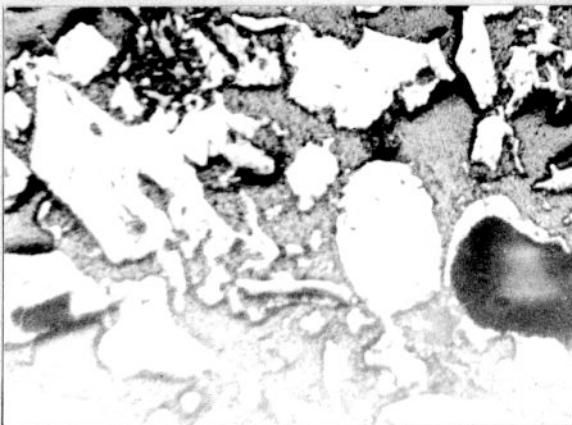
Tablica 29

Obserwacje mikroskopowe koksów z węgla semikoksowego i mieszanek sporządzonych z węgla i ekstraktów

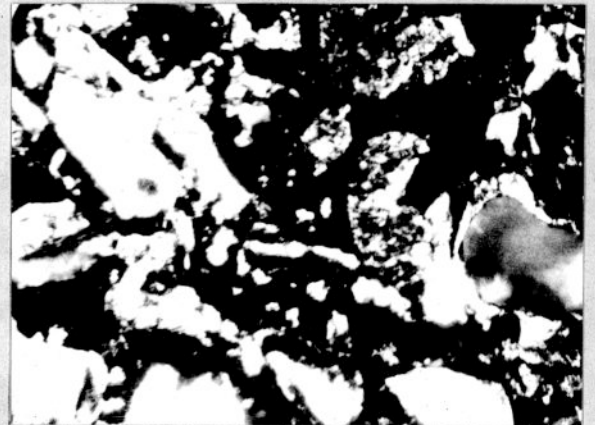
Lp	Przedmiot badań	Opis obserwacji mikroskopowych
1	Koks z węgla semikoksowego	Koks składa się z pojedynczych ziaren o anizotropii kawałkowej, o różnej zdolności odbicia światła i o anizotropii pasmowej. Na małych obszarach występuje anizotropia ziarnista i w postaci małych łusek. Zaobserwowano obszary optycznie izotropowe pochodzące od macerałów inertynitowych. Występują sporadycznie ziarna w środku których znajdują się owalne, pojedyncze pory, w otoczeniu obszarów o anizotropii pasmowo-kawałkowej - tylko takie formy porowatości obserwowano w koksie z węgla /rys.67/.

Lp.	Przedmiot badań	Opis obserwacji mikroskopowych
2	Koks z mieszanki o zawartości 95% węgla semikoksowego, 5% E1	Obszary o anizotropii kawałkowej i pasmowej, występują głównie w okolicy porów. Jest ich znacznie mniej niż w koksie z węgla. Zaobserwowano też obszary wykazujące anizotropię drobnoziarnistą i gruboziarnistą o różnym natężeniu, łuskową i łuskowo-włóknistą. Izotropowe obszary pochodzą od dobrze rozpoznawalnych fuzynitów. Pory są małe, średnie i duże, o różnych kształtach, głównie grubościennie, mniej jest porów o cienkich ściankach /rys.68/.
3	Koks z mieszanki o zawartości 90% węgla semikoksowego, 10% E1	W koksie występuje najwięcej obszarów o anizotropii ziarnistej i łuskowej w postaci małych łusek. Mniej jest obszarów o anizotropii kawałkowej w porównaniu z koksem z mieszanki zawierającej 5% węgla ekstraktu E1. Zaobserwowano pory średnie i duże, owalne, o grubych ściankach /rys.68/.
4	Koks z mieszanki o zawartości 80% węgla semikoksowego, 20% E1	Ze wzrostem zawartości ekstraktu w mieszance maleje ilość obszarów o anizotropii kawałkowej, rośnie ilość obszarów o mniejszych jednostkach optycznie anizotropowych. Obszary wykazujące anizotropię pasmową występują w otoczeniu porów. Koks charakteryzuje się mniejszą porowatością niż koksy z mieszanek o niższej zawartości ekstraktu /rys.68/.
5	Koks z mieszanki o zawartości 95% węgla semikoksowego, 5% E2	Koks jest optycznie anizotropowy. Obserwuje się obszary o anizotropii kawałkowej, pasmowej, ziarnistej i łuskowej. Struktura porowata jest lepiej rozwinięta niż w koksie z węgla. Występują pory cienkościennie i grubościennie, o różnych kształtach.

Lp	Przedmiot badań	Opis obserwacji mikroskopowych
6	Koks z mieszanki o zawartości 90% węgla semikoksowego, 10% E2	Zwarta substancją koksowa wykazuje optyczną anizotropię. Najwięcej jest obszarów o anizotropii łuskowej w postaci małych łusek, o anizotropii kawałkowej i ziarnistej. Strukturę porowatą stanowią pory duże i średnie, o cienkich i grubych ściankach, głównie owalne.
7	Koks z mieszanki o zawartości 80% węgla semikoksowego, 20% E2	W tym koksie, w porównaniu z kokсами z mieszanek zawierających mniej ekstraktu E2, wyraźnie zmalała ilość obszarów o anizotropii kawałkowej i pasmowej, a wzrosła ilość obszarów wykazujących anizotropię gruboziarnistą i łuskową w postaci małych łusek. Występują również obszary optycznie izotropowe pochodzące od składników inertnych. Zaobserwowano pory średnie i duże, raczej owalne, o grubych i cienkich ściankach.

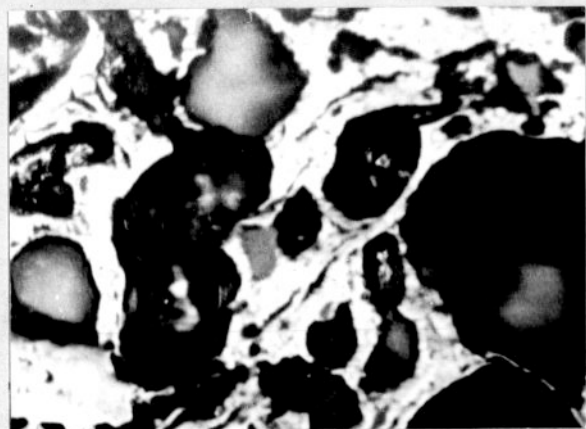


a

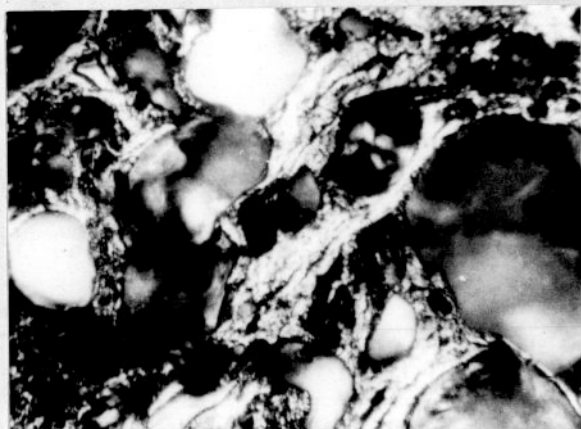


b

Rys.67 Zdjęcia mikroskopowe koksu z węgla semikoksowego / a - światło zwykłe, b - światło spolaryzowane, powiększenie ~ 200x /

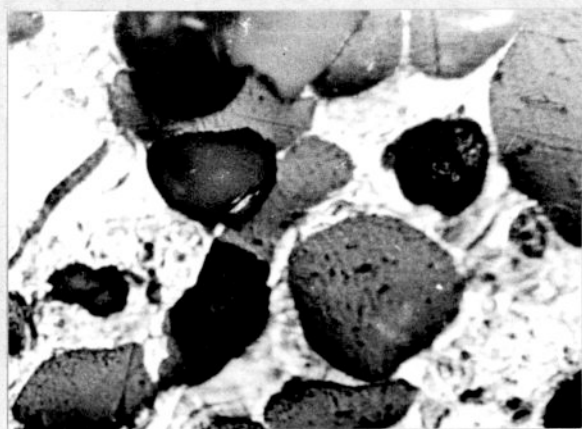


a

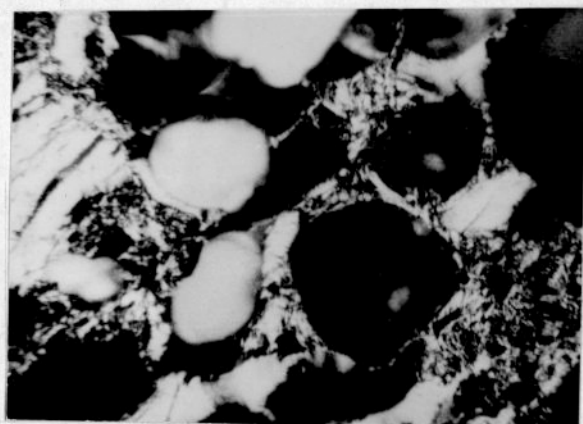


b

Koks z mieszanki o zawartości 95% węgla semikoksowego, 5% E1

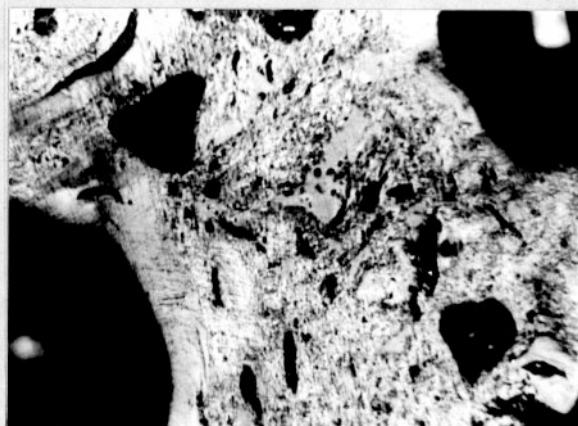


a



b

Koks z mieszanki o zawartości 90% węgla semikoksowego, 10% E1



a



b

Koks z mieszanki o zawartości 80% węgla semikoksowego, 20% E1

Rys. 68 Zdjęcia mikroskopowe koków z mieszanek węgla semikoksowego i ekstraktu z węgla płomiennego E1 /a - światło zwykłe, b - światło spolaryzowane, powiększenie ~200x/

Koks z węgla semikoksowego jest optycznie anizotropowy. Występowanie obszarów o anizotropii kawałkowej obok drobnoziarnistej, gruboziarnistej i łuskowej świadczy o tym, że węgiel semikoksowy jest mieszaniną typów 34 - 41.

Anizotropia kawałkowa koksu z węgla semikoksowego jest związana z wyjściową anizotropią węgla. W procesie karbonizacji węgla natężenie i zasięg optycznej anizotropii ulegają zwiększeniu.

Koksy otrzymane z mieszanek charakteryzują się optyczną teksturą o mniejszych jednostkach anizotropowych w porównaniu z koksem z samego węgla.

Zasięg modyfikacji optycznej tekstury koksu z węgla zależy od rodzaju i ilości dodanego ekstraktu. W kokсах z mieszanek węgla semikoksowego i ekstraktu E1, w miejscu obszarów o anizotropii kawałkowej występują obszary o anizotropii głównie drobno- i gruboziarnistej oraz łuskowej. W kokсах z mieszanek węgla semikoksowego i ekstraktu E2, ze wzrostem ilości dodawanego ekstraktu do węgla, wyraźnie rośnie udział obszarów o anizotropii łuskowej.

Im więcej jest ekstraktu w układzie ko-karbonizacyjnym, tym bardziej zmodyfikowany jest węgiel. W kokсах z mieszanek maleje ilość obszarów o anizotropii kawałkowej charakterystycznej dla koksu z węgla, a rośnie udział obszarów o nowej optycznej teksturze - wynik wzrastającego oddziaływania ekstraktu z węglem. Duży stopień modyfikacji optycznej tekstury koksu z węgla semikoksowego jest konsekwencją niejednorodnej struktury węgla, a także wzrostu wielkości powierzchni wewnętrznej tego typu węgla. Ciekły ekstrakt penetruje substancję węglową i promotuje depolimeryzację niektórych składników węgla w kierunku powstawania reaktywnych związków, które w wyniku reakcji kondensacji i przegrupowań tworzą cząsteczki zdolne do formowania układu ciekłych kryształów. W procesie ko-karbonizacji następuje obniżenie lepkości fazy plastycznej, co polepsza zdolność do dyfuzji dużych skondensowanych molekuł i sprzyja porządkowaniu się tych cząsteczek.

Zaobserwowano, że w kokсах z mieszanek występuje więcej obszarów o anizotropii łuskowej niż w koksie z samego węgla, co świadczy

o poprawie warunków dla porządkowania się molekuł w struktury ciekłych kryształów i tworzenia się mezofazy o większych jednostkach. O wzroście płynności układu karbonizacyjnego świadczy również występowanie obszarów o anizotropii pasmowej w otoczeniu porów. Na granicy ciecz - gaz zachodzi wzmożony ruch cząstek mezofazy promotujący ich koalescencję.

W procesie ko-karbonizacji węgla semikokсового z dodatkiem ekstraktów nastąpił wyraźny wzrost porowatości koksu w porównaniu z koksem z węgla. Jednakże porowatość koksów z mieszanek maleje ze wzrostem ilości ekstraktu w mieszance, rośnie ilość porów grubościennych kosztem porów cienkościennych.

Struktura koksów z antracytu i mieszanek

Dodatek ekstraktu węglowego nie zmienia optycznej tekstury koksu z antracytu. Opis obserwacji mikroskopowych koksów z antracytu i mieszanek przedstawiono w tablicy 30. Charakterystyczne obszary obserwacji mikroskopowych koksu z antracytu i wybranych koksów z mieszanek pokazano na rysunkach 69 i 70.

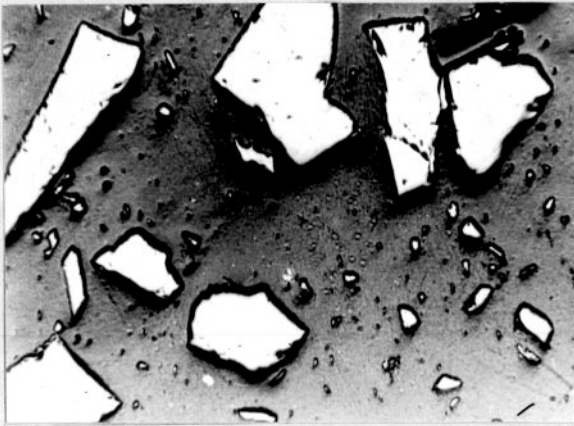
Tablica 30

Obserwacje mikroskopowe koksów z antracytu i mieszanek sporządzonych z antracytu i ekstraktów

Lp	Przedmiot badań	Opis obserwacji mikroskopowych
1	Koks z antracytu	Pojedyncze ziarna koksu wykazują optyczną anizotropię kawałkową o niskim natężeniu. Rozpoznawalne są również struktury fuzynitowe. Nie zaobserwowano porów /rys.69/.

Lp	Przedmiot badań	Opis obserwacji mikroskopowych
2	Koks z mieszanki o zawartości 90% antracytu, 10% E1	Koks składa się z pojedynczych ziaren o anizotropii kawałkowej miejscami zlepionych zmodyfikowanym ekstraktem. Obszary łączące niektóre ziarna wykazują anizotropię drobnoziarnistą o słabym i średnim natężeniu oraz anizotropię gruboziarnistą.
3	Koks z mieszanki o zawartości 80% antracytu, 20% E1	Koks składa się z pojedynczych ziaren oraz ze skupisk ziaren połączonych koksem ze zmodyfikowanego ekstraktu. Widoczna jest rola ekstraktu jako lepiszcza. Więcej jest obszarów o anizotropii drobnoziarnistej i gruboziarnistej niż w poprzednim koksie, łączą pojedyncze ziarna koksu o anizotropii kawałkowej oraz występują na brzegach ziaren. Obserwuje się również ziarna optycznie izotropowe pochodzące od fuzynitu oraz wtrącenia fuzynitowe w anizotropowej substancji koksowej /rys.70/.
4	Koks z mieszanki o zawartości 70% antracytu, 30% E1	Jeszcze więcej ziaren o anizotropii kawałkowej jest zlepionych ekstraktem. W koksie wyraźnie wzrósł udział obszarów o anizotropii łuskowej w porównaniu z kokсами z mieszanek o mniejszej zawartości ekstraktu E1.

Lp	Przedmiot badań	Opis obserwacji mikroskopowych
5	Koks z mieszanki o zawartości 90% antracytu, 10% E2	Pojedyncze ziarna koksu wykazujące anizotropię kawałkową o niskim natężeniu są miejscami połączone obszarami o anizotropii drobnoziarnistej, głównie o średnim natężeniu oraz o anizotropii gruboziarnistej. Spotyka się optycznie izotropowe, pojedyncze ziarna fuzynitowe bądź wtrącenia fuzy-nitowe.
6	Koks z mieszanki o zawartości 80% antracytu, 20% E2	Obszary łączące niezmodyfikowane ziarna koksu z antracytu wykazują optyczną anizotropię drobnoziarnistą o słabym, średnim i silnym natężeniu, anizotropię gruboziarnistą i łuskową w postaci małych łusek. Obserwuje się obszary optycznie izotropowe pochodzące od charakterystycznych struktur fuzynitowych /rys.70/.
7	Koks z mieszanki o zawartości 70% antracytu 30% E2	Prawie wszystkie ziarna koksu wykazujące anizotropię kawałkową są połączone obszarami o anizotropii drobnoziarnistej, gruboziarnistej i łuskowej, głównie w postaci małych i średnich łusek. Występują także obszary optycznie izotropowe pochodzące od macerałów inertynitowych.



a



b

Rys.69 Zdjęcia mikroskopowe koksu z antracytu /a - światło zwykłe, b - światło spolaryzowane, powiększenie ~200x/



a

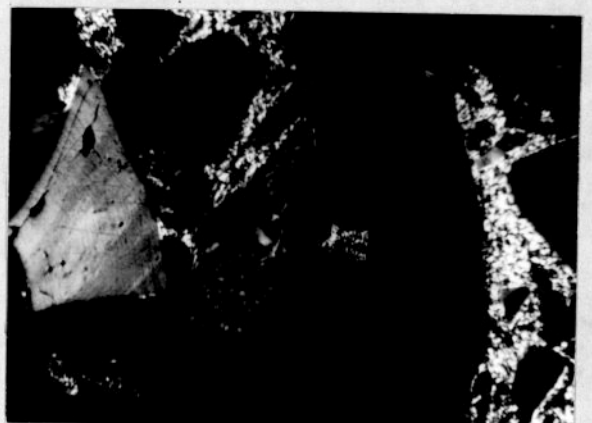


b

Koks z mieszanki o zawartości 80% antracytu, 20% E1



a



b

Koks z mieszanki o zawartości 80% antracytu, 20% E2

Rys.70 Zdjęcia mikroskopowe koksów z antracytu z dodatkiem ekstraktów węglowych /a - światło zwykłe, b - światło spolaryzowane, powiększenie ~200x/

Zmiany optycznej tekstury koksów z antracytu z dodatkiem ekstraktów węglowych przedstawiono na rysunku 71.

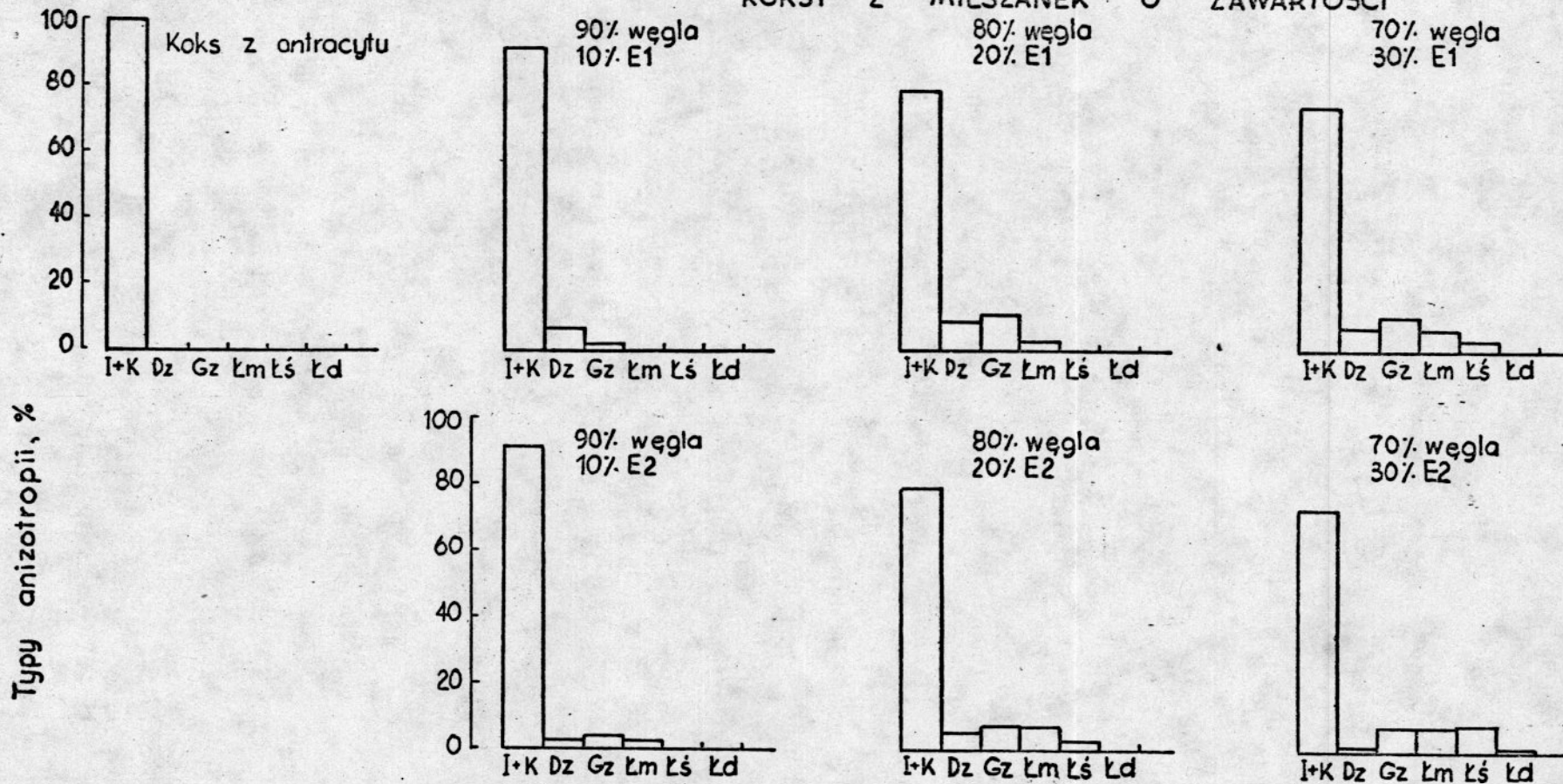
Koks z antracytu jest optycznie anizotropowy. Jest to anizotropia kawałkowa związana z anizotropią samego węgla. W koksach z mieszanek można wyróżnić dwa typy optycznej tekstury: anizotropię kawałkową koksu z węgla i anizotropię drobnoziarnistą, gruboziarnistą oraz łuskową koksu ze zmodyfikowanego ekstraktu. Nie zaobserwowano żadnych zmian w optycznej teksturze koksu z antracytu. Ekstrakt węglowy nie jest zdolny do modyfikacji optycznej tekstury koksu z antracytu / rys.72 /, natomiast sam ulega modyfikacji w procesie ko-karbonizacji, prawdopodobnie w wyniku oddziaływania części lotnych antracytu z ciekłym ekstraktem, a także z powodu obecności w układzie inertnego materiału.

W procesie ko-karbonizacji antracytu z ekstraktem zachodzi zmniejszenie wymiarów jednostek anizotropowych w porównaniu z koksem z ekstraktu. Ekstrakt spełnia rolę lepiszcza. W koksach z mieszanek ziarna koksu z węgla o anizotropii kawałkowej są połączone obszarami wykazującymi anizotropię drobnoziarnistą, gruboziarnistą i łuskową koksu z ekstraktu. Ze wzrostem zawartości ekstraktu w mieszance rośnie ilość ziaren antracytu zlepionych za pomocą ekstraktu i wielkość jednostek anizotropowych koksu ze zmodyfikowanego ekstraktu. Im więcej ekstraktu zawiera mieszanka, tym mniejszy jest stopień rozcieńczenia ciekłego ekstraktu częściami lotnymi antracytu.

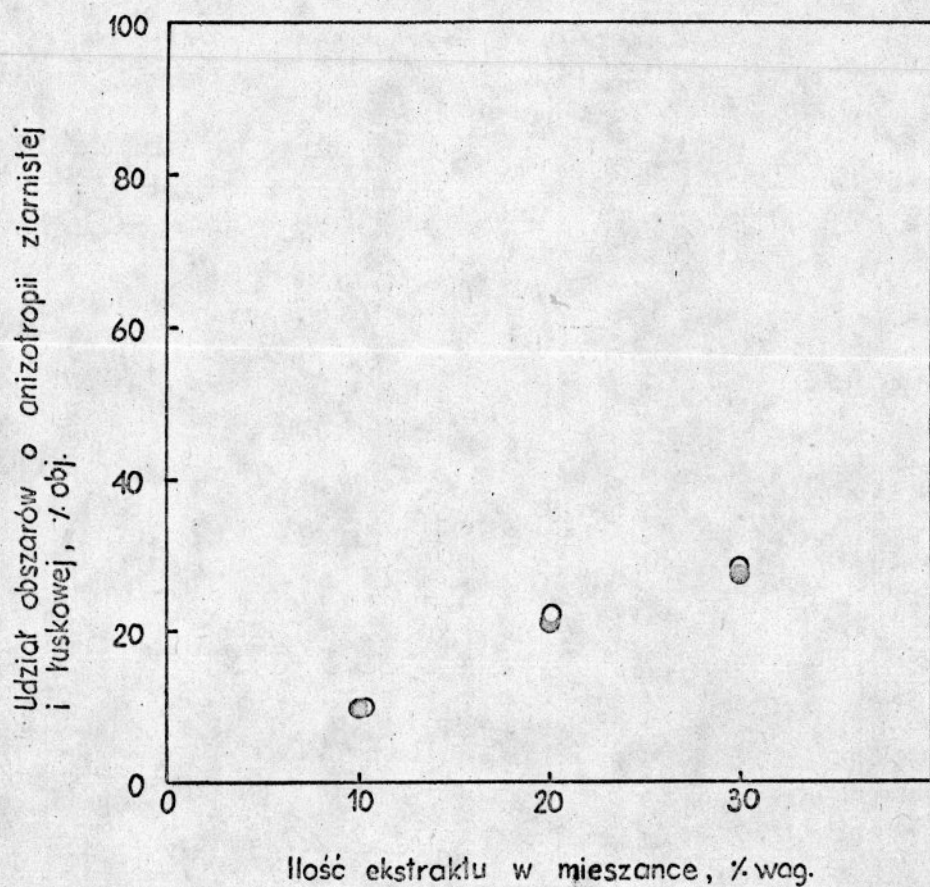
Ekstrakt z węgla płomiennego ulega większej modyfikacji niż ekstrakt z węgla gazowo-koksowego.

Koks z antracytu składa się z pojedynczych, nieporowatych ziaren. Koksy z mieszanek składają się z ziaren nadal nieporowatych, częściowo zlepionych ekstraktem. W procesie ko-karbonizacji antracytu z ekstraktem nie zachodzi rozwój porowatości typowej dla węgla przechodzących w stan plastyczny, nie ma też zmiany w strukturze zwartej substancji koksu z antracytu.

KOKSY Z MIESZANEK O ZAWARTOŚCI



Rys.71 Zmiany optycznej tekstury koksów z antracytu z dodatkiem ekstraktów węglowych



Rys.72 Udział obszarów o anizotropii ziarnistej i łuskowej w koksach z mieszanek antracytu i ekstraktów węglowych

- koksy z antracytu z dodatkiem ekstraktu E1
- koksy z antracytu z dodatkiem ekstraktu E2

Strukturalne badania rentgenograficzne koksów

Dyfraktogramy koksów z węgla i mieszanek przedstawiono na rysunkach 73 - 78. W oparciu o dyfraktogramy obliczono parametry strukturalne i podano je w tablicach 32 - 37.

Koks z ekstraktu z węgla gazowo-koksowego wykazuje lepsze równoległe uporządkowanie i większy stopień upakowania warstw w porównaniu z koksem z ekstraktu z węgla płomiennego, a podobne są dla obu koksów średnice krystalitów /tablica 31/.

Struktura koksów z węgla płomiennego i mieszanek

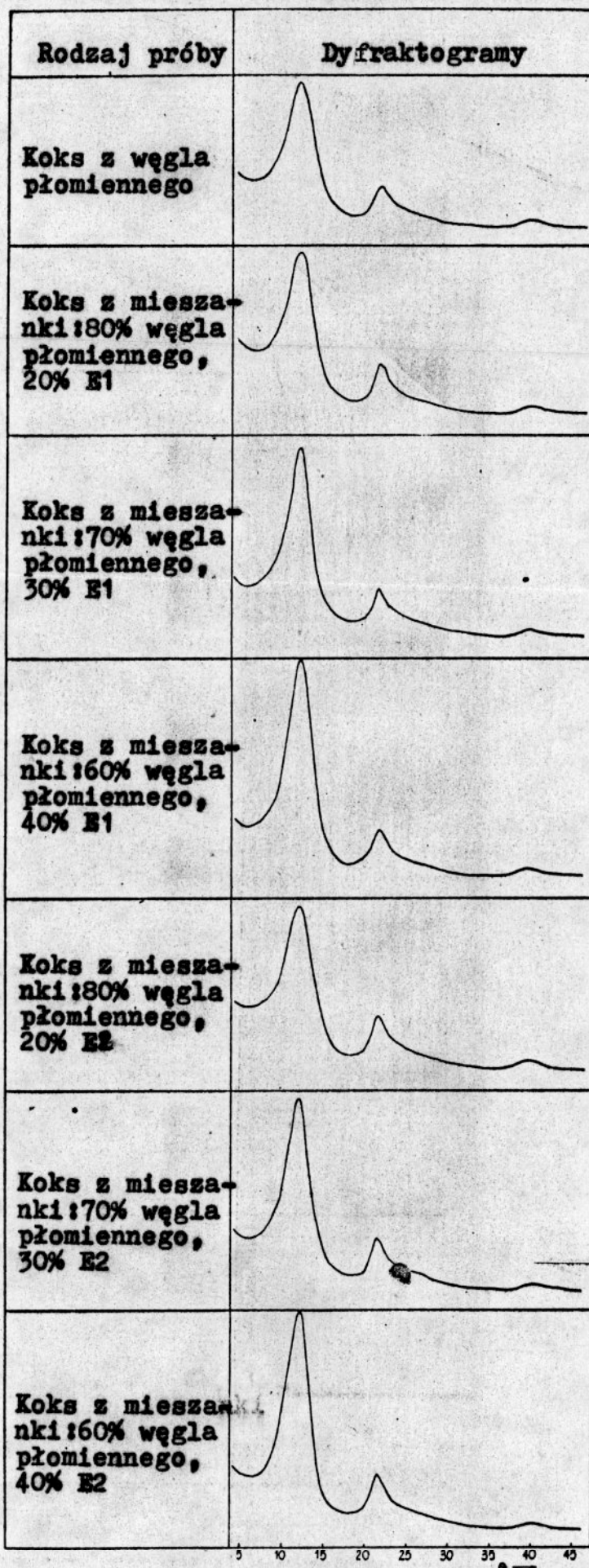
Na dyfraktogramach koksów z węgla płomiennego z dodatkiem ekstraktów węglowych obserwuje się wzrost intensywności i ostrości pasm 002 i 100 w miarę rosnącej ilości dodawanego ekstraktu do węgla płomiennego - rośnie wysokość L_c i średnica L_a krystalitów /rys.79/.

Wzrost stopnia uporządkowania koksów z mieszanek jest wynikiem działania ekstraktu, który jest odpowiedzialny za płynność układu ko-karbonizacyjnego, ponieważ węgiel płomienny nie przechodzi w stan plastyczny także i w obecności ekstraktu. Zmodyfikowany ekstrakt przez części lotne węgla charakteryzuje się mniejszą podatnością do porządkowania struktury w procesie ko-karbonizacji niż ekstrakt oddzielnie karbonizowany. Dodatek ekstraktu do węgla płomiennego nie powoduje zasadniczych zmian w stopniu upakowania warstw.

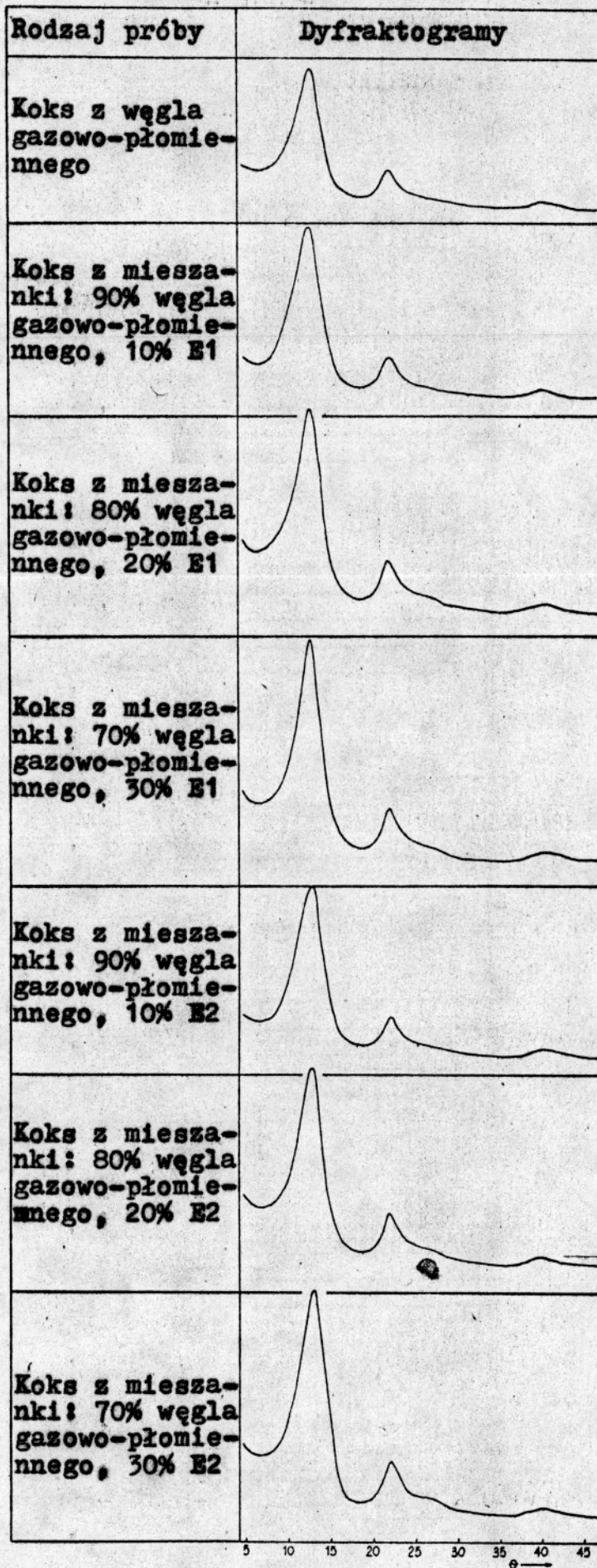
Struktura koksów z węgla gazowo-płomiennego i mieszanek

Ze wzrostem ilości ekstraktu w mieszanekach rośnie stopień uporządkowania struktury koksów otrzymanych z tych mieszanek /rys.80/. Zmiany w wielkości krystalitów spowodowane dodatkiem ekstraktu węglowego są wyraźniejsze w przypadku węgla gazowo-płomiennego niż węgla płomiennego. Koksy z mieszanek charakteryzują się mniejszą odległością płaszczyzn sieciowych d_{002} niż koks z węgla gazowo-płomiennego.

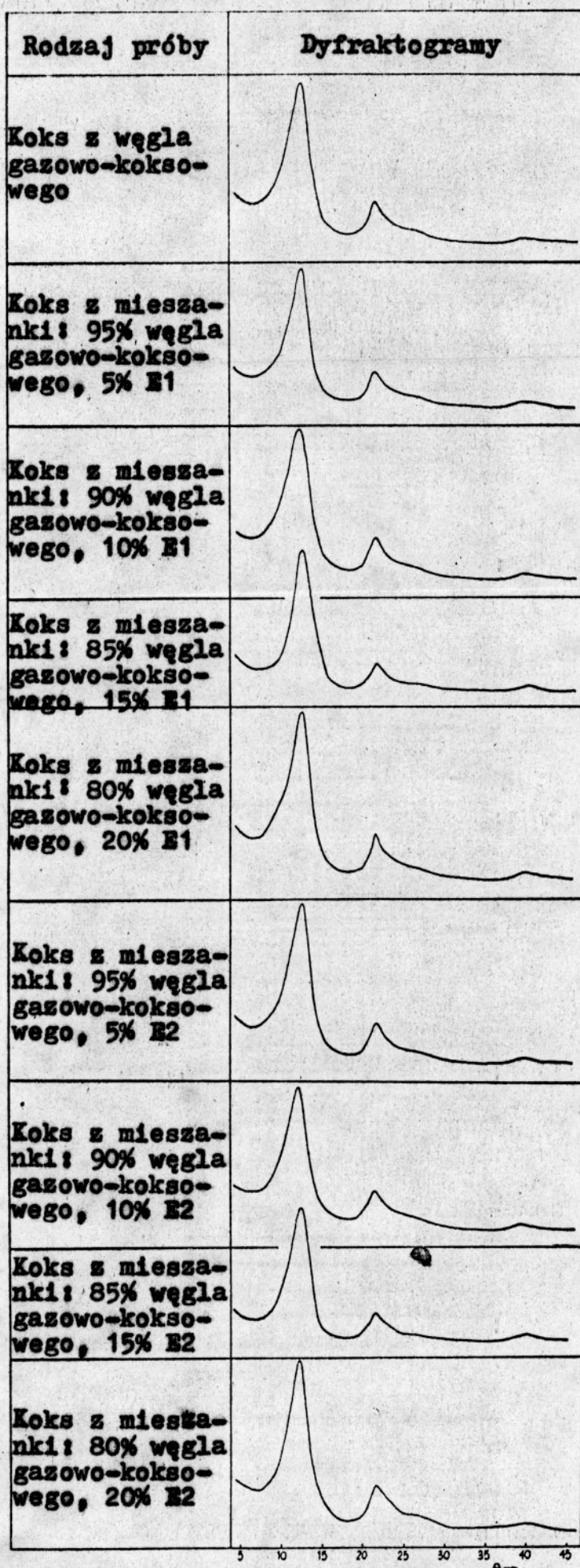
W procesie ko-karbonizacji węgla gazowo-płomiennego z dodatkiem



Rys.73 Dyfraktogramy kokсів z węgla płomiennego i mieszanek

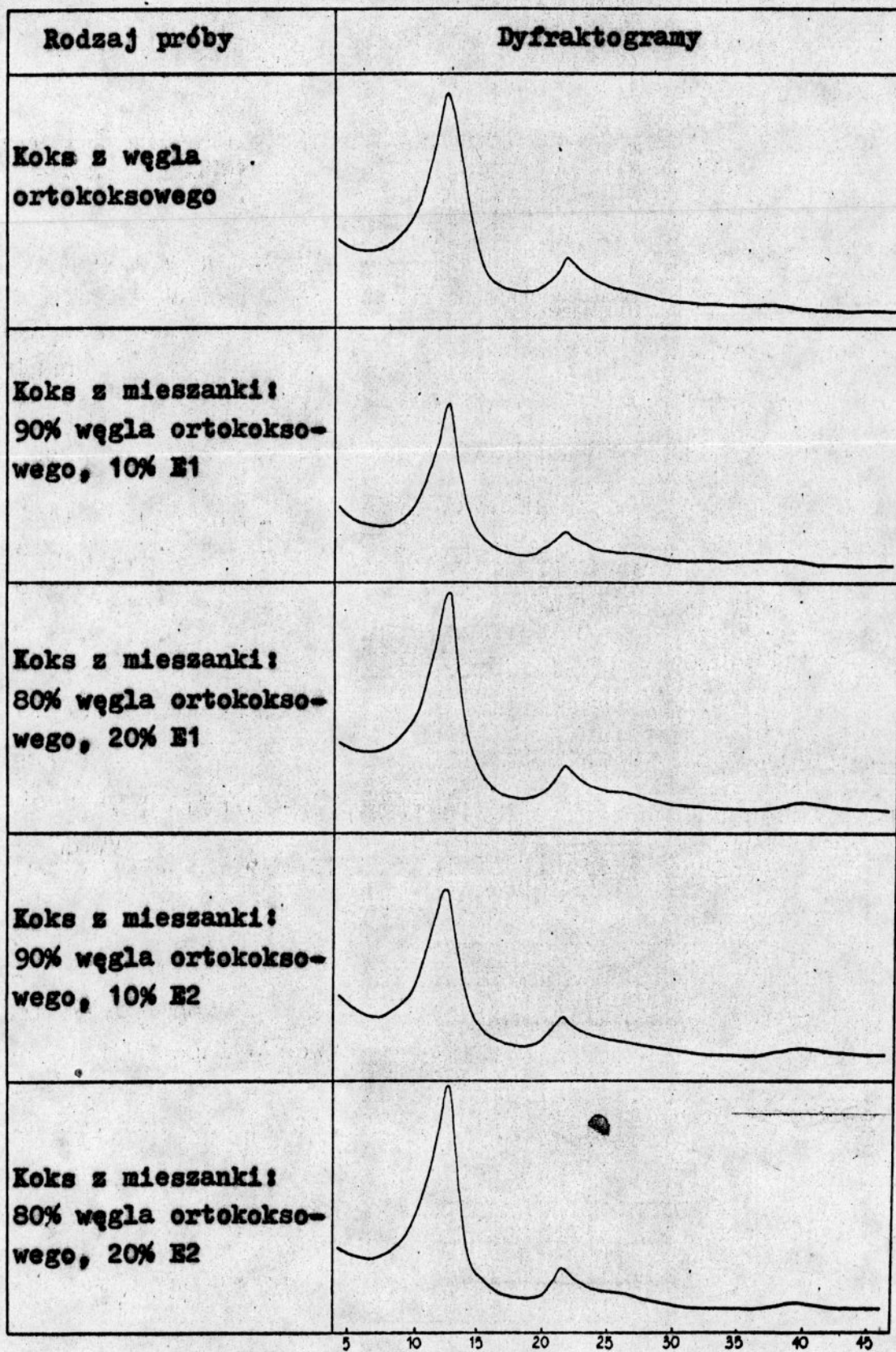


Rys.74 Dyfraktogramy kokсів z węgla gazowo-płomiennego i mieszanek

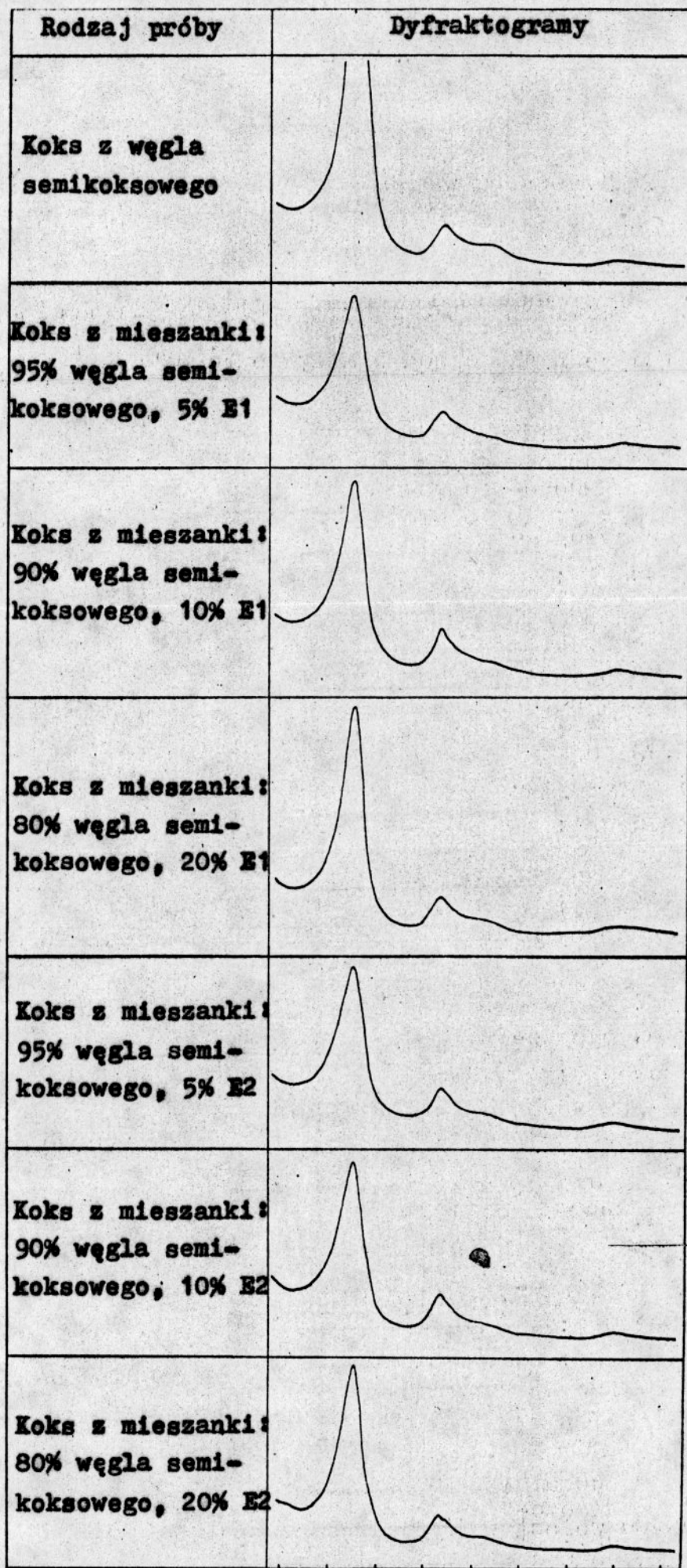


5 10 15 20 25 30 35 40 45
θ

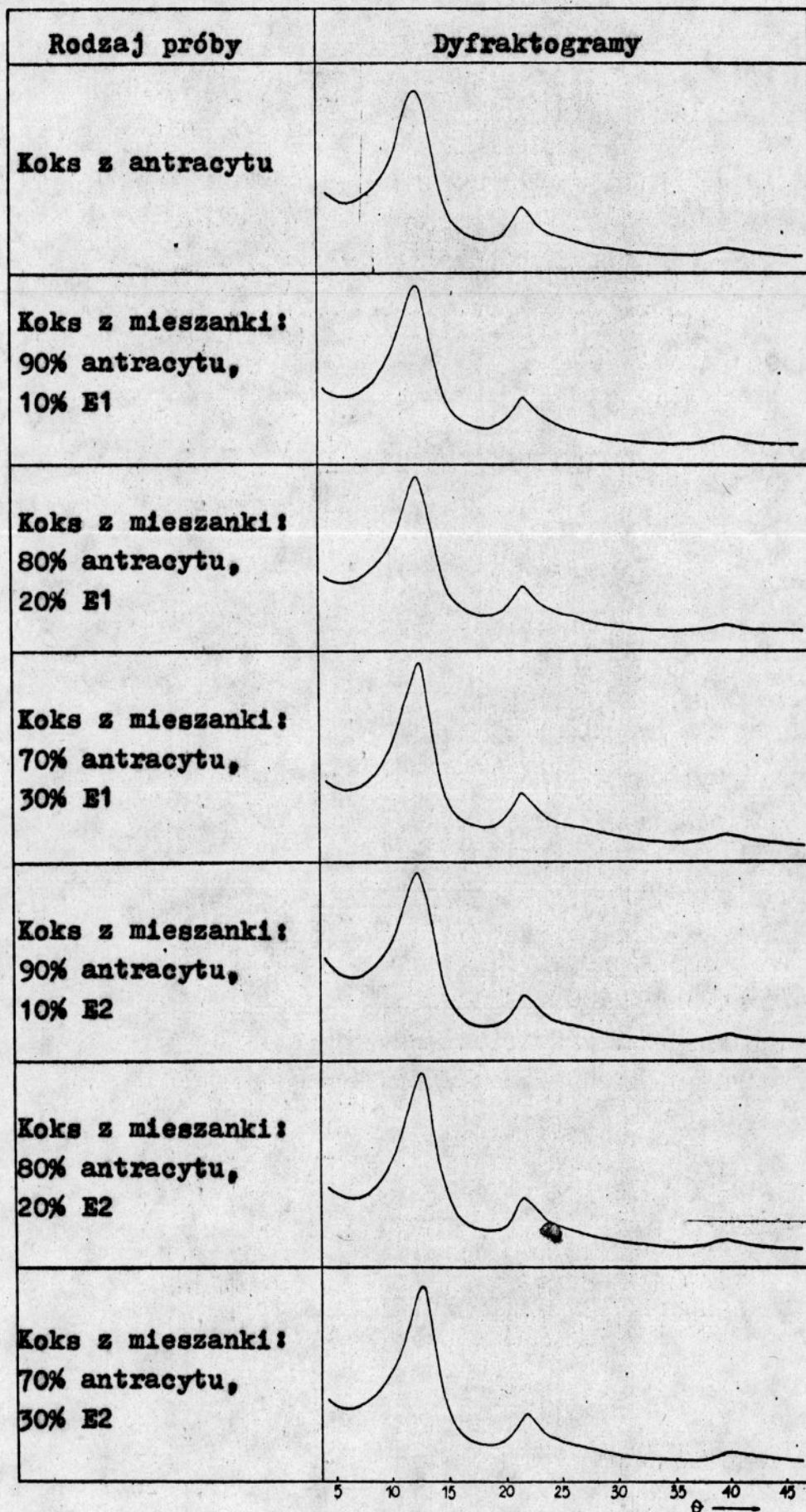
Rys.75 Dyfraktogramy kokсів z węgla gazowo-koksowego i mieszanek



Rys.76 Dyfraktogramy koksów z węgla ortokoksowego i mieszanek



Rys.77 Dyfraktogramy kokсів з вугля семікоксowego і mieszanek



Rys.78 Dyfraktogramy koksów z antracytu i mieszanek

Tablica 31

Wyniki strukturalnych badań rentgenograficznych koksów z ekstraktów węglowych

Lp	Rodzaj próby	Pasma 002			Pasma 100		
		θ_{002} o	d_{002} nm	L_c nm	θ_{100} o	d_{100} nm	L_a nm
1	Koks z ekstraktu z węgla płomiennego	12,69	0,351	1,83	21,78	0,208	2,78
2	Koks z ekstraktu z węgla gazowo-koksowego	12,82	0,347	1,90	21,75	0,208	2,72

Tablica 32

Wyniki strukturalnych badań rentgenograficznych koksów z węgla płomiennego z dodatkiem ekstraktów węglowych

Lp	Rodzaj próby	Pasma 002			Pasma 100			
		θ_{002} o	d_{002} nm	L_c nm	θ_{100} o	d_{100} nm	L_a nm	
1	Koks z węgla płomiennego	12,32	0,362	1,30	21,85	0,207	3,42	
2	Koksy z mieszanek o zawartości	80% węgla, 20% E1	12,30	0,362	1,35	21,80	0,208	3,46
3		70% węgla, 30% E1	12,25	0,363	1,47	21,70	0,209	3,48
4		60% węgla, 40% E1	12,30	0,362	1,53	21,66	0,209	3,50
5		80% węgla, 20% E2	12,32	0,361	1,34	21,66	0,209	3,47
6		70% węgla, 30% E2	12,34	0,361	1,47	21,67	0,209	3,49
7		60% węgla, 40% E2	12,38	0,360	1,54	21,68	0,209	3,50

Wyniki strukturalnych badań rentgenograficznych koksów z węgla gazowo-płomiennego z dodatkiem ekstraktów węglowych

Lp	Rodzaj próby	Pasma 002			Pasma 100			
		θ_{002} o	d_{002} nm	L_c nm	θ_{100} o	d_{100} nm	L_a nm	
1	Koks z węgla gazowo-płomiennego	12,38	0,360	1,34	21,85	0,207	3,28	
2	Koksy z mieszanek o zawartości	90% węgla, 10% E1	12,35	0,360	1,48	21,82	0,207	3,34
3		80% węgla, 20% E1	12,35	0,360	1,52	21,68	0,209	3,37
4		70% węgla, 30% E1	12,41	0,359	1,64	21,66	0,209	3,39
5		90% węgla, 10% E2	12,50	0,356	1,47	21,60	0,210	3,34
6		80% węgla, 20% E2	12,50	0,356	1,53	21,70	0,209	3,43
7		70% węgla, 30% E2	12,54	0,355	1,68	21,68	0,209	3,44

Tablica 34

Wyniki strukturalnych badań rentgenograficznych koksów z węgla gazowo-kokсового z dodatkiem ekstraktów węglowych

Lp	Rodzaj próby	Pasma 002			Pasma 100			
		θ_{002} o	d_{002} nm	L_c nm	θ_{100} o	d_{100} nm	L_a nm	
1	Koks z węgla gazowo-kokсового	12,53	0,356	1,64	21,66	0,209	3,42	
2	Koksy z mieszanek o zawartości	95% węgla, 5% E1	12,58	0,354	1,64	21,62	0,209	3,60
3		90% węgla, 10% E1	12,41	0,359	1,50	21,70	0,208	3,55
4		85% węgla, 15% E1	12,62	0,353	1,62	21,69	0,209	3,67
5		80% węgla, 20% E1	12,62	0,353	1,70	21,68	0,209	3,82
6		95% węgla, 5% E2	12,54	0,355	1,65	21,64	0,209	3,69
7		90% węgla, 10% E2	12,42	0,358	1,51	21,68	0,209	3,25
8		85% węgla, 15% E2	12,61	0,353	1,64	21,61	0,209	3,76
9		80% węgla, 20% E2	12,58	0,354	1,72	21,58	0,210	3,84

Tablica 35

Wyniki strukturalnych badań rentgenograficznych kokсів z węgla ortokoksowego z dodatkiem ekstraktów węglowych

Lp	Rodzaj próby	Pasma 002			Pasma 100			
		θ_{002} o	d_{002} nm	L_c nm	θ_{100} o	d_{100} nm	L_a nm	
1	Koks z węgla ortokoksowego	12,60	0,354	1,74	21,63	0,209	3,34	
2	Koksy z mieszanek o zawartości	90% węgla, 10% E1	12,62	0,353	1,75	21,65	0,209	3,40
3		80% węgla, 20% E1	12,70	0,351	1,78	21,65	0,209	3,49
4		90% węgla, 10% E2	12,68	0,351	1,77	21,60	0,209	3,49
5		80% węgla, 20% E2	12,72	0,350	1,79	21,65	0,209	3,62

Tablica 36

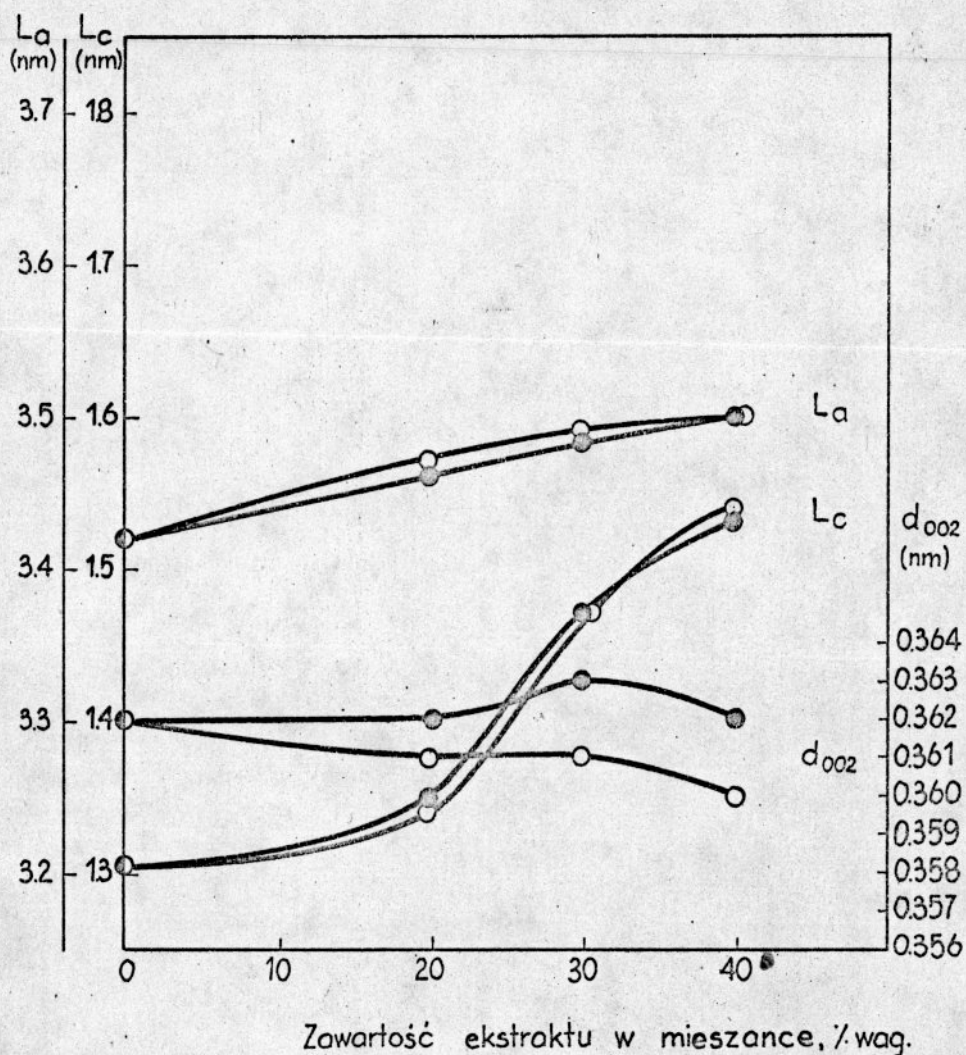
Wyniki strukturalnych badań rentgenograficznych koksów z węgla semikoksowego z dodatkiem ekstraktów węglowych

Lp	Rodzaj próby	Pasma 002			Pasma 100			
		θ_{002} o	d_{002} nm	L_c nm	θ_{100} o	d_{100} nm	L_a nm	
1	Koks z węgla semikoksowego	12,81	0,348	1,92	21,70	0,209	3,05	
2	Koksy z mieszanek o zawartości	95% węgla, 5% E1	12,51	0,356	1,51	21,72	0,208	3,06
3		90% węgla, 10% E1	12,55	0,355	1,64	21,66	0,209	3,62
4		80% węgla, 20% E1	12,72	0,350	1,81	21,62	0,209	3,40
5		95% węgla, 5% E2	12,50	0,356	1,59	21,72	0,208	3,23
6		90% węgla, 10% E2	12,58	0,354	1,67	21,66	0,209	3,69
7		80% węgla, 20% E2	12,75	0,349	1,84	21,64	0,209	3,10

Tablica 37

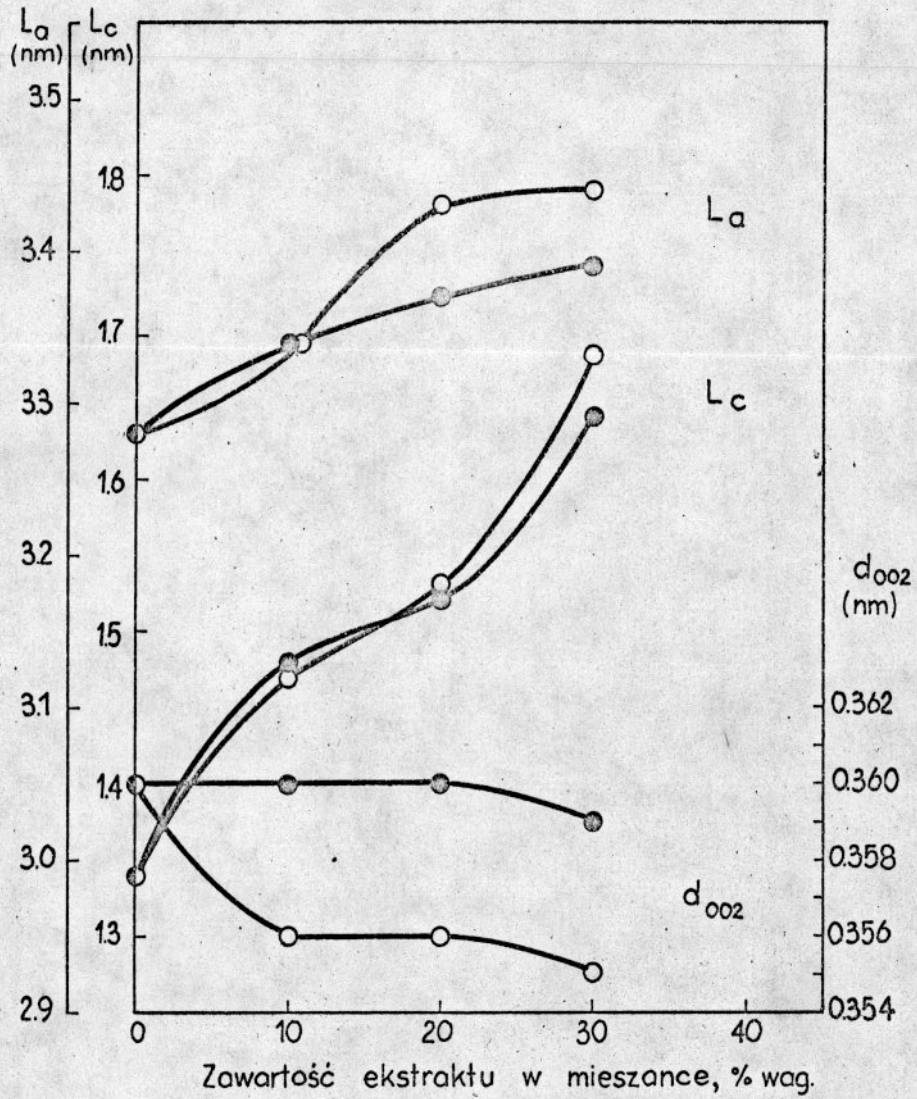
Wyniki strukturalnych badań rentgenograficznych koksów z antracytu z dodatkiem ekstraktów węglowych

Lp	Rodzaj próby	Pasma 002			Pasma 100			
		θ_{002} o	d_{002} nm	L_c nm	θ_{100} o	d_{100} nm	L_a nm	
1	Koks z antracytu	12,32	0,361	1,33	21,82	0,207	3,44	
2	Koksy z mieszanek o zawartości	90% węgla, 10% E1	12,31	0,362	1,34	21,83	0,207	3,32
3		80% węgla, 20% E1	12,40	0,359	1,37	21,70	0,209	3,19
4		70% węgla, 30% E1	12,60	0,354	1,42	21,66	0,209	3,17
5		90% węgla, 10% E2	12,26	0,363	1,37	21,83	0,207	3,42
6		80% węgla, 20% E2	12,42	0,359	1,38	21,81	0,208	3,31
7		70% węgla, 30% E2	12,50	0,356	1,44	21,76	0,208	3,30



Rys.79 Parametry strukturalne koksów z mieszanek węgla płomiennego i ekstraktów węglowych

- koksy z węgla płomiennego z dodatkiem ekstraktu E1
- koksy z węgla płomiennego z dodatkiem ekstraktu E2



Rys.80 Parametry strukturalne kokсів z mieszanek węgla gazowo-płomiennego i ekstraktów węglowych

- koksy z węgla gazowo-płomiennego z dodatkiem ekstraktu E1
- koksy z węgla gazowo-płomiennego z dodatkiem ekstraktu E2

ekstraktów węglowych tworzą się lepsze warunki dla procesów porządkowania się aromatycznych warstw /większy zakres temperatur stanu plastycznego, wzrost płynności układu karbonizacyjnego, mniej przeszkód sferycznych/.

Struktura koksów z węgla gazowo-koksowego i mieszanek

Zupełnie odmiennie zmienia się stopień uporządkowania struktury koksów z mieszanek węgla gazowo-koksowego z ekstraktami węglowymi /rys.81/.

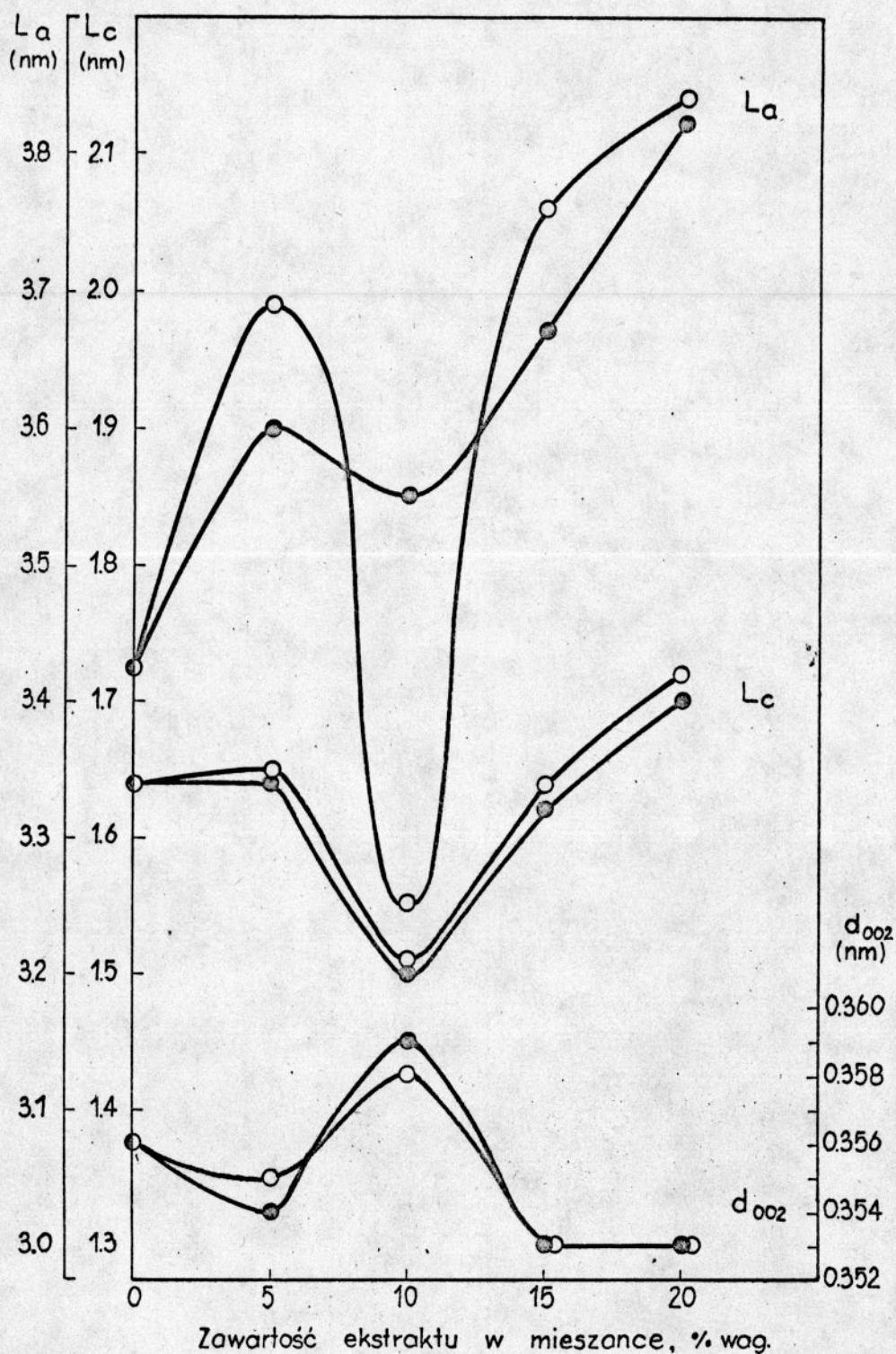
Dodatek ekstraktu w ilości 5% wag. nie powoduje zasadniczych zmian w wysokości krystalitów. W procesie ko-karbonizacji węgla gazowo-koksowego z dodatkiem 10% wag. ekstraktu następuje znaczne zaburzenie w uporządkowaniu warstw. W miarę dalszego wzrostu ilości ekstraktu w mieszance rośnie wysokość krystalitów. Koksy z węgla gazowo-koksowego z dodatkiem 20% wag. ekstraktu E1 lub E2 charakteryzują się większą wysokością krystalitów niż koks z wyjściowego węgla, ale niższą niż koksy z ekstraktów.

Średnica krystalitów świadcząca o wielkości płaszczyzn osiąga również minimum dla koksów z węgla gazowo-koksowego z dodatkiem 10% wag. ekstraktu, a następnie rośnie ze wzrostem ilości ekstraktu w mieszance.

Koksy z mieszanek węgla gazowo-koksowego z ekstraktem E2 wykazują większy stopień uporządkowania struktury w porównaniu z kokсами z mieszanek tego węgla z ekstraktem E1.

Wydaje się, że ekstrakt dodany do węgla w ilości 5% wag. zostaje w dużej części "wyłapany" przez fuzynit /wypełnia puste komórki bądź szczeliny w strukturach fuzynitowych/ i nie wywołuje zasadniczych zmian w stopniu uporządkowania struktury koksu. Minimum stopnia uporządkowania struktury przypadające dla koksów z węgla gazowo-koksowego z dodatkiem 10% wag. ekstraktu jest spowodowane prawdopodobnie tym, że duża ilość warstw aromatycznych powstałych w procesie ko-karbonizacji nie zdąży się jednak wzajemnie uporządkować w tych warunkach.

Być może też obecność ekstraktu w dużej ilości /powyżej 5% wag./ wpłynęła na przebieg procesów kondensacji i przegrupowań w kie-



Rys.81 Parametry strukturalne koksów z mieszanek węgla gazowo-koksowego i ekstraktów węglowych

- koksy z węgla gazowo-koksowego z dodatkiem ekstraktu E1
- koksy z węgla gazowo-koksowego z dodatkiem ekstraktu E2

runku powstawania większej ilości cząsteczek z dość trwałymi łańcuchami bocznymi, stanowiącymi przeszkody sferyczne w procesach porządkowania.

Dodatek ekstraktu w ilości powyżej 10% wag. polepsza płynność układu ko-karbonizacyjnego, co wiąże się ze wzrostem ruchliwości warstw na tyle, aby wzrósł stopień uporządkowania struktury.

Struktura koksów z węgla ortokoksowego i mieszanek

Zmiany w wartościach parametrów strukturalnych dla koksów z mieszanek węgla ortokoksowego z ekstraktami węglowymi, ze wzrostem ilości dodanego ekstraktu, mają podobny przebieg, jak w przypadku koksów z węgla płomiennego i gazowo-płomiennego z dodatkiem ekstraktów, ale o mniejszym zasięgu /rys.82/.

Ze wzrostem ilości ekstraktu w mieszance stosunkowo wolno rosną wymiary krystalitów i nieznacznie rośnie stopień upakowania warstw. Te zmiany są większe w przypadku dodatku do węgla ekstraktu E2.

W procesie ko-karbonizacji węgla ortokoksowego z dodatkiem ekstraktów węglowych w wyniku wzajemnego oddziaływania węgla z ekstraktem powstaje nowa faza plastyczna, a zatem tworzą się inne warunki dla porządkowania się struktury.

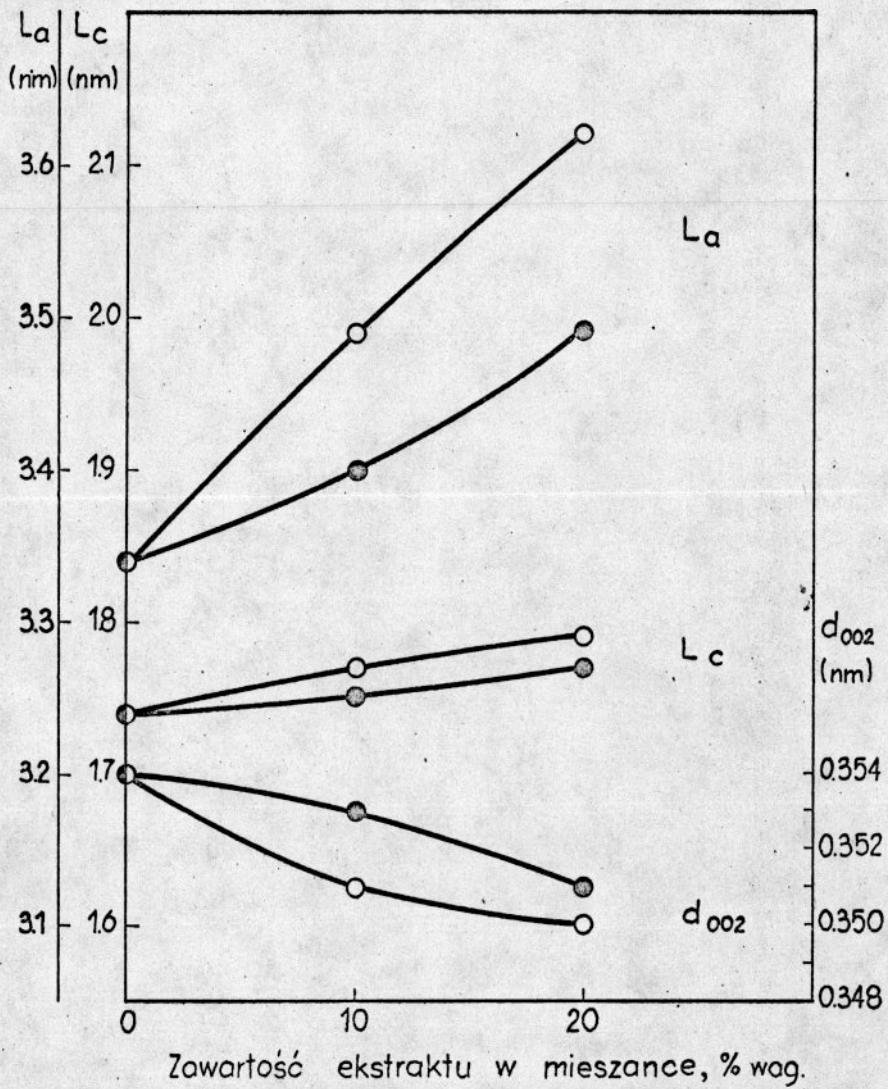
Struktura koksów z węgla semikoksowego i mieszanek

Koks z węgla semikoksowego charakteryzuje się dobrze uporządkowaną strukturą. Wymiary krystalitów i stopień upakowania warstw są większe niż koksów z ekstraktów.

Dodatek ekstraktu do węgla semikoksowego w ilości 5% wag. powoduje znaczne obniżenie wysokości krystalitów. Z dalszym wzrostem udziału ekstraktu w mieszance rosną wysokości krystalitów.

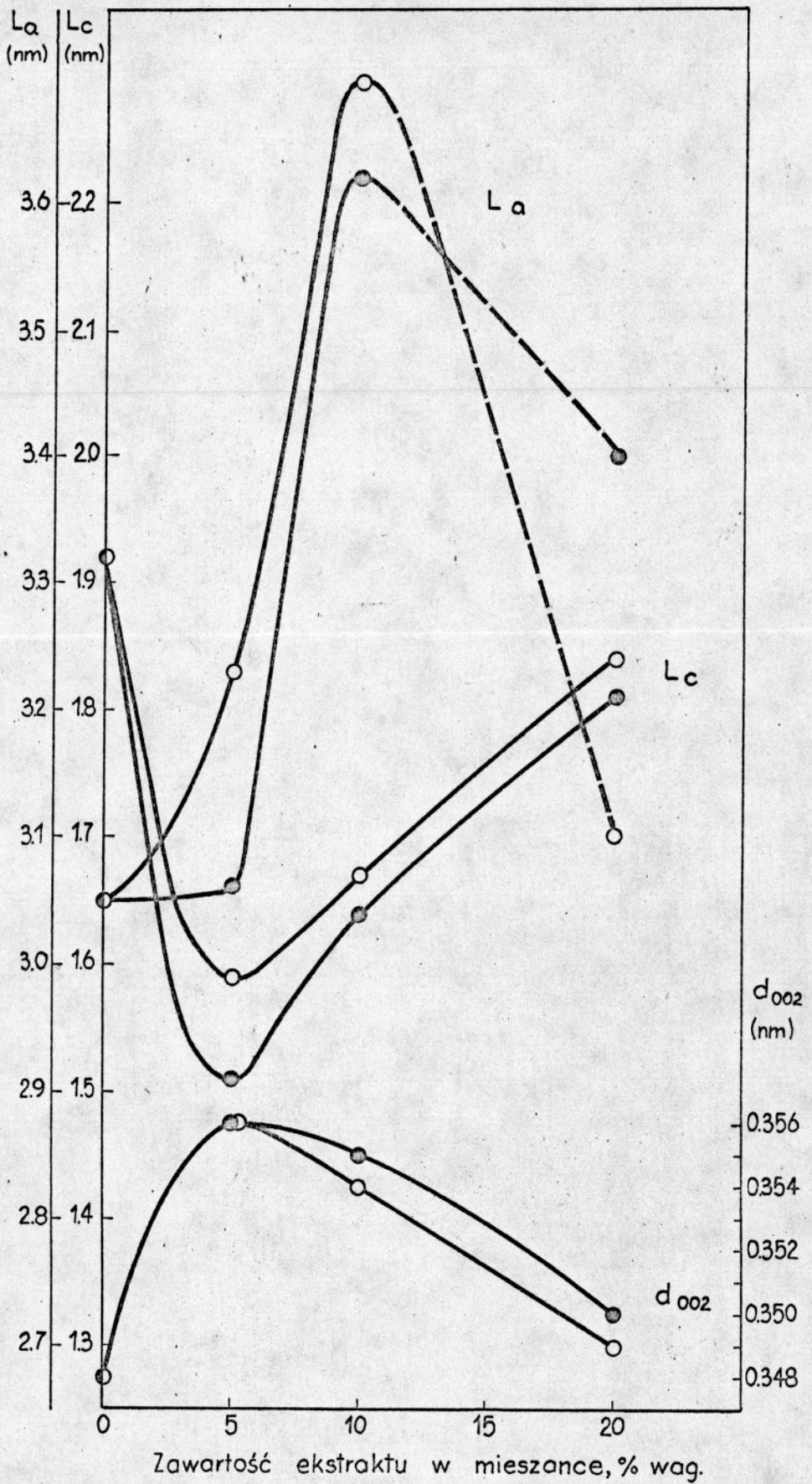
Koksy otrzymane z mieszanek o zawartości 80% węgla, 20% ekstraktu wykazują jednak niższy stopień uporządkowania struktury w kierunku prostopadłym w porównaniu z koksem z węgla czy z kokсами z ekstraktów /rys.83/.

Dodatek ekstraktu do węgla semikoksowego sprzyja porządkowaniu się warstw w kierunku równoległym. Średnice krystalitów koksów



Rys.82 Parametry strukturalne koksów z mieszanek węgla ortokoksowego i ekstraktów węglowych

- koksy z węgla ortokoksowego z dodatkiem ekstraktu E1
- koksy z węgla ortokoksowego z dodatkiem ekstraktu E2



Rys.83 Parametry strukturalne kokсів z mieszanek węgla semikoksowego i ekstraktów węglowych

- koksy z węgla semikoksowego z dodatkiem ekstraktu E1
- koksy z węgla semikoksowego z dodatkiem ekstraktu E2

z mieszanek są większe od średnicy krystalitów koksu z węgla. Pozorny spadek wielkości średnicy krystalitów koksów z węgla semikoksowego z dodatkiem 20% wag. ekstraktu jest spowodowany zniekształceniem pasma 100 przez pasmo 004.

Ekstrakt z węgla gazowo-koksowego ma korzystniejszy wpływ na porządkowanie się struktury w procesie ko-karbonizacji niż ekstrakt z węgla płomiennego.

Obniżenie stopnia uporządkowania struktury w kierunku prostopadłym do warstw jest wynikiem modyfikacji procesów prowadzących do utworzenia anizotropowego koksu. Wydaje się, że zdolność ekstraktu do depolimeryzacji niektórych składników węgla miała tutaj największe znaczenie.

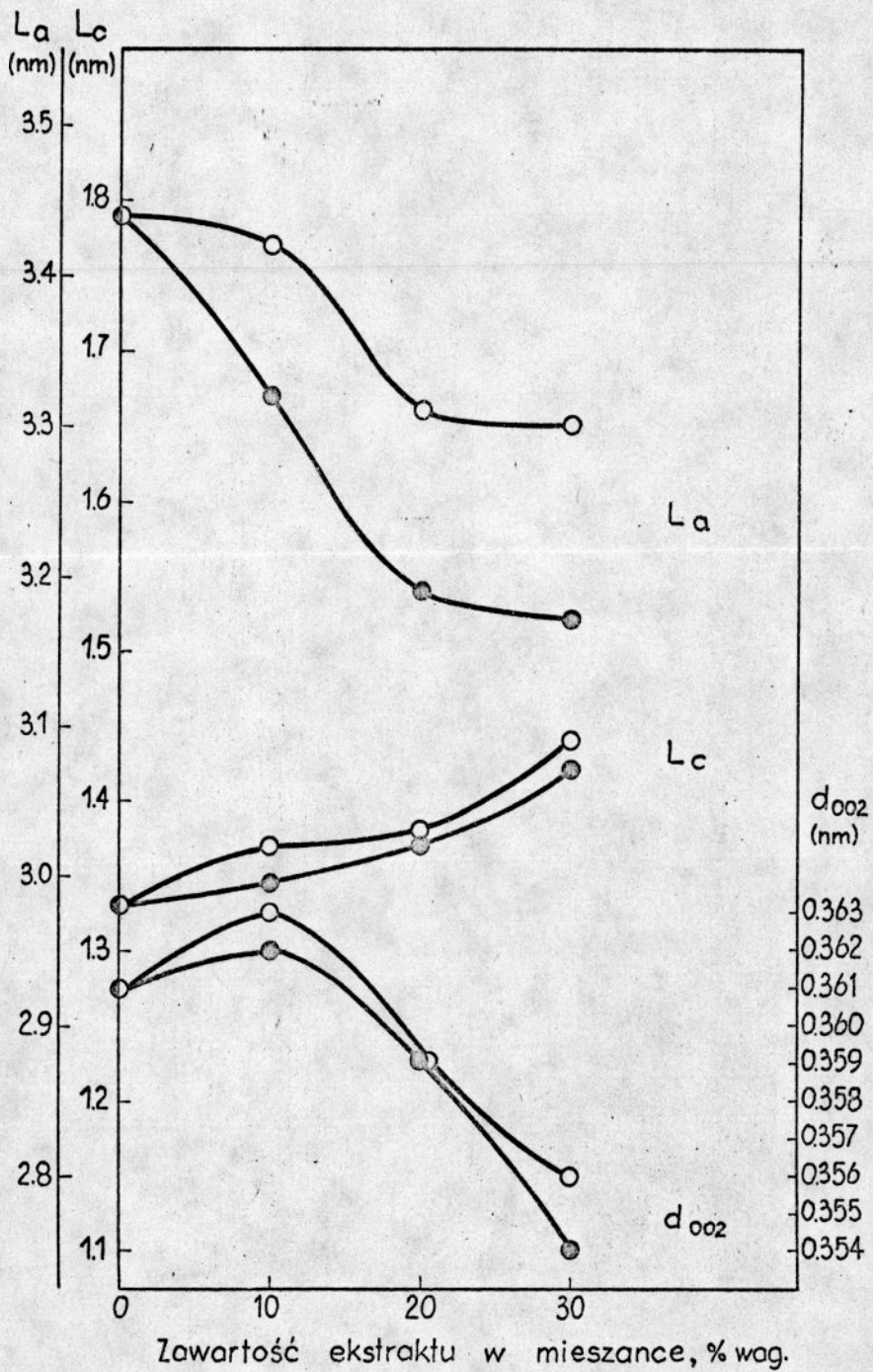
Wysoki stopień uporządkowania struktury koksu z węgla semikoksowego wynika z samej natury węgla, którego lamele aromatyczne są dużych wymiarów. W procesie ko-karbonizacji zachodzi obniżenie początkowego stopnia uporządkowania struktury węgla, a jednocześnie porządkowanie się nowych warstw aromatycznych.

Struktura koksów z antracytu i mieszanek

Intensywność pasm występujących na dyfraktogramach koksów z antracytu z dodatkiem ekstraktów węglowych i zmiany parametrów strukturalnych wskazują na proces porządkowania się struktury ze wzrostem ilości dodanego ekstraktu w kierunku prostopadłym do warstw aromatycznych /rys.84/. Jednakże średnice krystalitów maleją ze wzrostem ilości ekstraktu w mieszance.

Wysokości krystalitów koksów z mieszanek są większe od wysokości krystalitów koksu z antracytu, a mniejsze od koksów z ekstraktów. Koksy z mieszanek charakteryzują się mniejszymi średnicami krystalitów w porównaniu z kokсами z ekstraktów, a większymi niż średnica krystalitów koksu z antracytu.

Brak modyfikacji antracytu przez ekstrakt w procesie ko-karbonizacji i przebieg zmian w wielkości krystalitów wskazują, że wysokość i średnica krystalitów koksów z mieszanek są wypadkowymi tych parametrów dla koksów z ekstraktu i węgla, i zmieniają się prawie liniowo w miarę rosnącej ilości dodawanego ekstraktu do węgla.



Rys.84 Parametry strukturalne koksów z mieszanek antracytu i ekstraktów węglowych

- koksy z antracytu z dodatkiem ekstraktu E1
- koksy z antracytu z dodatkiem ekstraktu E2

4.7 Dyskusja i interpretacja wyników badań

Przeprowadzone badania miały na celu poznanie wpływu dodatku ekstraktów węglowych na własności koksownicze węgla i formowanie się struktury koksów w procesie ko-karbonizacji węgla z ekstraktami węglowymi.

Charakterystyka prób wyjściowych węgla i ekstraktów

Badano węgle: płomienny, gazowo-płomienny, gazowo-koksowy /nietypowy - wysoka zawartość składników inertynitowych/, ortokoksowy, semikoksowy i antracyt. Jako dodatki stosowano ekstrakty z węgla płomiennego i gazowo-koksowego.

Podstawowym składnikiem petrograficznym badanych węgla jest wityrynit / 48,3 - 80,9% wag./ . Zawartość egzynitu maleje ze wzrostem stopnia uwęglenia węgla / 15,8 - 0,0% wag./ . Węgle charakteryzują się wysoką zawartością macerałów inertynitowych, największą węgiel gazowo-koksowy / 39,3% wag./ .

Ta wyjątkowo wysoka zawartość inertynitu jest przyczyną nietypowości węgla gazowo-koksowego - niższa zawartość części lotnych, wysoka zawartość pierwiastka węgla, dość wysoka absorpcja w zakresie $900 - 650 \text{ cm}^{-1}$ odpowiadająca aromatycznym grupom CH i słabe własności koksownicze.

Pozostałe węgle wykazują własności właściwe dla danego typu - własności chemiczne zmieniają się charakterystycznie w miarę postępującego procesu uwęglenia. W zakresie od węgla płomiennego w kierunku antracytu zachodzi wzrost udziału ugrupowań aromatycznych / wzrost intensywności absorpcji w zakresie $900 - 650 \text{ cm}^{-1}$ / kosztem alifatycznych i alicyklicznych / spadek intensywności absorpcji w rejonie 2930, 2860, 1440 i 1380 cm^{-1} oraz zanikanie pasma δ / i wzrost stopnia uporządkowania struktury węgla / wymiary krystalitów L_c , L_a rosną, a maleje odległość między warstwami d_{002} /.

Ekstrakty antracenowe z węgla płomiennego i gazowo-koksowego charakteryzują się wyższą zawartością węgla i wodoru, niższą siarki i tlenu w porównaniu z węglami, z których je otrzymano. Do ekstraktu przechodzą niżej cząsteczkowe połączenia, układy

o wyższej zawartości wodoru, na co wskazuje wzrost zawartości części lotnych i intensywności pasm absorpcji w podczerwieni pochodzących od drgań grup niearomatycznych / 2930, 2850 i 1430 cm^{-1} / oraz pasma $002+\gamma$ na dyfraktogramach ekstraktów.

Ekstrakty różnią się własnościami i budową. Ekstrakt z węgla gazowo-koksowego charakteryzuje się wyższą temperaturą mięknięcia / 468K /, wyższą zawartością pierwiastka węgla / 89,2% /, siarki / 0,4% /, a niższą wodoru / 5,3% /, tlenu / 3,2% / i części lotnych / 42,9% / w porównaniu z ekstraktem z węgla płomiennego / odpowiednio 453K, 86,7%, 0,2%, 5,6%, 5,6% i 50,6% /.

Ekstrakty wskazują podobne zdolności spiekania / 81, 83 / i zawierają małe ilości popiołu / 0,2%, 0,3% /. Liczba koksovania ekstraktu z węgla płomiennego / 48,2 / jest niższa niż ekstraktu z węgla gazowo-koksowego / 55,8 /.

Ekstrakt z węgla wyżej uwęglonego zawiera więcej składników cięższych, wyżej cząsteczkowych $\beta, \alpha_1, \alpha_2$ w porównaniu z ekstraktem z węgla niżej uwęglonego / tablica 8 /.

Badania strukturalne w podczerwieni potwierdzają bardziej aromatyczny charakter ekstraktu z węgla gazowo-koksowego. Ekstrakt z węgla gazowo-koksowego charakteryzuje się wyższym stopniem uporządkowania struktury / większe wymiary krystalitów, mniejsze odległości płaszczyzn sieciowych / niż ekstrakt z węgla płomiennego.

Wydaje się, że niższy stopień upakowania warstw w ekstrakcie z węgla płomiennego jest spowodowany występowaniem w nim większej ilości ugrupowań alifatycznych i alicyklicznych, które przeszkadzają w równoległym ułożeniu warstw węglowych.

Własności koksownicze mieszanek sporządzonych z węgla i ekstraktów

Dodatek ekstraktów węglowych ma korzystny wpływ na własności koksownicze węgla całej skali uwęglenia.

Zdolność spiekania i wskaźnik wolnego wydymania rosną ze wzrostem udziału ekstraktu w mieszankach węgla od płomiennego

do antracytu z ekstraktem i są wyższe od wartości tych parametrów samych węgla / rys.38,39 /.

Wpływ dodatku ekstraktu z węgla płomiennego i gazowo-koksowego na spiekalność węgla jest taki sam. Być może przyczyną tego jest podobna zdolność spiekania obu ekstraktów. Najwyraźniejszy wzrost wskaźnika wolnego wydymania i zdolności spiekania w miarę rosnącej ilości dodawanego ekstraktu obserwuje się u mieszanek sporządzonych z węgla semikoksowego i ekstraktów, a niewielkie zmiany tych parametrów zachodzą dla mieszanek z węgla gazowo-koksowego i ekstraktów, co jest spowodowane dużą zawartością macerałów inertynitowych w tym węglu. Nietypowo zachowują się mieszanki sporządzone z antracytu i ekstraktów.

Dodatek ekstraktu z węgla gazowo-koksowego do węgla w większym stopniu polepsza własności dylatometryczne tych węgla niż dodatek ekstraktu z węgla płomiennego.

Ze wzrostem ilości ekstraktu w mieszance maleją temperatury mięknięcia i rośnie dylatacja, a maleje kontrakcja, oprócz mieszanek sporządzonych z węgla płomiennego i ekstraktów oraz z antracytu i ekstraktów.

Krzywe dylatometryczne mieszanek z węgla nie przechodzących w stan plastyczny / węgiel płomienny, antracyt / i ekstraktów oraz z węgla o niskiej plastyczności / węgiel gazowo-płomienny, węgiel semikoksowy / i ekstraktów wykazują specyficzny przebieg / rys.40 /. Mieszanki te w dość szerokim zakresie temperatur stanowią układ faza stała węgiel - faza ciekła ekstrakt.

Węgiel płomienny w układzie ko-karbonizacyjnym ulega właściwemu rozkładowi w temperaturze bliskiej temperaturze odgazowania samego węgla.

Przebieg krzywych dylatometrycznych dla mieszanek z węgla gazowo-płomiennego i ekstraktów wskazuje, że rozkład substancji węglowej zachodzi w temperaturze nieco niższej niż temperatura mięknięcia węgla, świadcząc o pewnej aktywności ekstraktu względem węgla gazowo-płomiennego.

Bardzo silnie oddziałowuje ekstrakt na węgiel semikoksowy powodując depolimeryzację części substancji węglowej w znacznie niższej temperaturze niż temperatura mięknięcia węgla.

Jest to związane z tym, że węgiel semikoksowy nie jest metamorficznie jednorodny oraz ze wzrostem powierzchni wewnętrznej węgla.

Stwierdzono brak tego typu oddziaływań w przypadku antracytu. Dodatek ekstraktu nie powoduje zmian we własnościach dylatometrycznych antracytu, podczas gdy w przypadku węgla płomiennego, również nie przechodzącego w stan plastyczny, ekstrakt wpływa w istotnym stopniu na jego własności dylatometryczne.

Krzywe dylatometryczne węgla średniouwęglonych z dodatkiem ekstraktów mają typowy przebieg.

Proces koksowania

Wydażność produktów koksowania węgla zmienia się charakterystycznie, ze wzrostem stopnia uwęglenia rośnie wydażność koksu / 60,5 - 86,0% /, rośnie uzysk smoły do węgla gazowo-płomiennego / 13,0% /, a następnie maleje, obniża się wydażność wody rozkładowej / 8,1 - 0,9% /.

Ekstrakty charakteryzują się taką samą wydażnością koksu / 64,0% / i wody rozkładowej / 2,0% /, a różną wydażnością smoły / $T_{E1}^a=25,5\%$, $T_{E2}^a=21,2\%$ /.

Wydażności koksów z mieszanek węgla i ekstraktów są addytywne /rys.42/, co wydaje się wskazywać, że zmiany optycznej tekstury koksów z węgla w procesie ko-karbonizacji z ekstraktami są wynikiem raczej przemian fizycznych, bez zasadniczych zmian w samym mechanizmie chemii pirolizy.

O wydażności smoły w procesie ko-karbonizacji węgla z dodatkiem ekstraktów decyduje ekstrakt. Ze wzrostem ilości ekstraktu w mieszance rośnie uzysk smoły. Większą wydażność smoły otrzymano z mieszanek sporządzonych z danego węgla i ekstraktu E1 niż z tego węgla i ekstraktu E2. Podobnie typ koksu według Gray-Kinga jest tym wyższy, im więcej ekstraktu zawiera mieszanka. Typ koksu z mieszanek nie zależy w zasadzie od rodzaju ekstraktu.

Własności i struktura koksów z mieszanek sporządzonych z węgla i ekstraktów węglowych

W badaniach szczególną uwagę zwrócono na zmiany we własnościach mechanicznych i w strukturze koksów z węgla wywołane dodatkiem ekstraktu.

Ekstrakt wpływa korzystnie na wytrzymałość koksów z węgla, najbardziej w przypadku węgla nie przechodzących w stan plastyczny. Węgiel płomienny i antracyt dają koksy proszkowe, natomiast koksowane z ekstraktem dają koksy zlepione bądź spieczone. Wytrzymałość koksów z tych węgla rośnie ze wzrostem ilości dodanego ekstraktu.

Pogorszenie własności mechanicznych koksów z węgla gazowo-płomiennego z dodatkiem ekstraktu w ilości powyżej 10% wag., jest prawdopodobnie związane ze zmianą charakteru porowatości koksów, niemniej jednak koksy z mieszanek charakteryzują się większą mikrowytrzymałością i mniejszą ścieralnością w porównaniu z koksem z węgla gazowo-płomiennego.

Zmianom w porowatości /określonej metodą mikroskopową/ koksów z węgla gazowo-koksowego z dodatkiem ekstraktów towarzyszą zmiany wskaźników R1 i R3. Inny charakter porowatości koksu łączy się z obniżeniem mikrowytrzymałości i wzrostem ścieralności. Koksy z mieszanek charakteryzują się niższą mikrowytrzymałością, a podobną ścieralnością w porównaniu z koksem z węgla gazowo-koksowego, co wiąże się z wytrzymałością samej zwartej substancji koksowej.

Ze wzrostem ilości dodanego ekstraktu do węgla ortokoksowego rośnie wskaźnik mikrowytrzymałości R1, a maleje wskaźnik R3, związany ze ścieralnością.

Podobny przebieg zmian własności mechanicznych obserwuje się dla koksów z mieszanek sporządzonych z węgla semikoksowego i ekstraktów.

Dodatek ekstraktu z węgla gazowo-koksowego do węgla od płomiennego do antracytu wpływa korzystniej na własności mechaniczne koksów.

Ekstrakt z węgla gazowo-koksowego wywołuje również większe zmiany w optycznej teksturze koksów z węgla niż ekstrakt z węgla płomiennego. W kokсах z mieszanek sporządzonych z węgla i ekstraktu E2 występuje więcej obszarów o większych jednostkach optycznie anizotropowych w porównaniu z kokсами z odpowiednich mieszanek sporządzonych z węgla i ekstraktu E1. Rdzeń podstawowych jednostek struktury ekstraktu z węgla wyżej uwęglonego zbudowany jest z fragmentów bardziej aromatycznych i płaskich, zawierających mniej heteroatomów, grup funkcyjnych oraz układów alifatycznych i alicyklicznych niż w przypadku ekstraktu z węgla niżej uwęglonego. Heteroatomy, grupy funkcyjne, ugrupowania alifatyczne i alicykliczne wpływają ujemnie na tworzenie się optycznej tekstury koksu o większych jednostkach optycznie anizotropowych.

Ekstrakt z węgla płomiennego daje koks wykazujący anizotropię łuskową, głównie w postaci małych łusek oraz anizotropię gruboziarnistą. W koksie z ekstraktu z węgla gazowo-koksowego występują obszary o anizotropii różnych typów: łuskowej o małych, średnich i dużych łuskach, listkowej i łuskowo-włóknistej.

Analiza zmian optycznej tekstury koksów z mieszanek daje pewien pogląd na sposób wzajemnych oddziaływań między ekstraktem a węglem.

W kokсах otrzymanych w procesie ko-karbonizacji węgla płomiennego z dodatkiem ekstraktów węglowych występują obszary optycznie izotropowe koksu z węgla i optycznie anizotropowe koksu ze zmodyfikowanego ekstraktu. W procesie ko-karbonizacji zachodzi redukcja wymiarów jednostek anizotropowych w porównaniu z koksem z ekstraktu. Zmiany zachowania ekstraktu mogą być spowodowane "wychwytywaniem" części lotnych węgla bądź mieszaniem się z wyekstrahowanym materiałem z węgla.

Węgiel płomienny jest aktywny w stosunku do ekstraktu, natomiast ekstrakt nie wpływa na zmianę optycznej tekstury koksu z węgla. Brak modyfikacji świadczy o zbyt małej zdolności solwolizy badanych ekstraktów względem węgla niskouwęglonych, nie przechodzących w stan plastyczny, w procesie ko-karbonizacji.

Ekstrakty węglowe modyfikują optyczną teksturę koksów z węgla niskowęglonych, ale przechodzących częściowo w stan plastyczny. Węgiel gazowo-płomienny daje koks optycznie izotropowy, a w procesie ko-karbonizacji węgla gazowo-płomiennego z dodatkiem ekstraktu otrzymano koksy w części optycznie anizotropowe, o większej zawartości fazy anizotropowej niż to wynika z obliczeń przy założeniu, że obszary optycznie anizotropowe pochodzą tylko z substancji wyjściowych. Zasięg modyfikacji jest wyższy w przypadku dodatku ekstraktu z węgla gazowo-koksowego i zależy od ilości dodanego ekstraktu do węgla. Ekstrakt nie tylko przyspiesza depolimeryzację substancji węglowej, ale również podwyższa stabilność fazy ciekłej i polepsza warunki dla ruchliwości molekuł i ich równoległego porządkowania się.

Badane ekstrakty nie zmieniają zachowania się macerałów inertynitowych w procesie koksowania, zawierają bowiem za mało reaktywnego wodoru. W kokсах z mieszanek sporządzonych z węgla gazowo-koksowego /o dużej zawartości inertynitu/ i ekstraktów, jak i w kokсах z mieszanek innych węgli z ekstraktami, składniki fuzynitowe są nadal rozpoznawalne.

Dodatek ekstraktu do węgla ortokoksowego powoduje wzrost wielkości jednostek optycznie anizotropowych koksu. W procesie ko-karbonizacji otrzymano koksy o nowej optycznej teksturze zmienionej w porównaniu z optyczną teksturą koksu z węgla i koksu z ekstraktu. Jest to wynik powstania fazy plastycznej o innym składzie i większej płynności. Obniżenie lepkości układu ko-karbonizacyjnego jest związane z nakładaniem się, chociaż częściowym, zakresu temperatur stanu plastycznego węgla i ekstraktu.

W procesie ko-karbonizacji węgla semikoksowego z dodatkiem ekstraktów węglowych następuje obniżenie wielkości jednostek optycznie anizotropowych koksu z węgla. Zasięg modyfikacji optycznej tekstury koksu z węgla zależy od ilości i rodzaju dodanego ekstraktu do węgla. Ekstrakt powoduje depolimeryzację niektórych składników węgla w kierunku tworzenia się mezofazy.

Nie obserwuje się modyfikacji optycznej tekstury koksu z antracytu przez ekstrakt w procesie ko-karbonizacji.

Ekstrakt spełnia rolę lepiszcza - łączy ziarna koksu z antracytu, wykazujące anizotropię kawałkową, przy czym sam ulega modyfikacji, prawdopodobnie w wyniku oddziaływania z częściami lotnymi antracytu i obecności inertnych cząstek węgla w układzie ko-karbonizacyjnym.

Wyniki strukturalnych badań mikroskopowych znalazły potwierdzenie w badaniach rentgenograficznych.

Strukturalna analiza rentgenograficzna wykazała wzrost stopnia uporządkowania struktury koksu w miarę rosnącej ilości ekstraktu w mieszankach /rośnie stopień upakowania warstw i wymiary kryształitów/ sporządzonych z węgla płomiennego, gazowo-płomiennego, ortokoksowego, antracytu i ekstraktów. Podczas ko-karbonizacji tworzą się lepsze warunki dla procesów wzrostu i porządkowania się aromatycznych warstw.

Nietypowe zmiany parametrów struktury / d_{002} , L_c , L_a / koksów z węgla gazowo-koksowego z dodatkiem ekstraktów są związane z wysoką zawartością macerałów inertynitowych w węglu.

W procesie ko-karbonizacji węgla semikoksowego z dodatkiem ekstraktów następuje obniżenie stopnia uporządkowania warstw w kierunku prostopadłym w porównaniu z koksem z węgla. Przyczyną tego jest prawdopodobnie zdolność ekstraktu do depolimeryzacji części substancji węglowej.

Ekstrakt z węgla gazowo-koksowego wpływa korzystniej na porządkowanie się struktury w procesie ko-karbonizacji węgla z ekstraktami niż ekstrakt z węgla płomiennego.

V. WNIOSKI

1. Dodatek ekstraktu węglowego do węgla ma istotny wpływ na własności koksownicze i strukturę koksów otrzymanych w procesie ko-karbonizacji.
Mieszanki sporządzone z węgla i ekstraktów posiadają lepsze własności koksownicze niż wyjściowe węgle. Ze wzrostem ilości ekstraktu w mieszance rośnie liczba spiekania Rogi, wskaźnik wolnego wydymania, polepszają się własności dylatometryczne. Wpływ dodatku ekstraktu z węgla płomiennego i gazowo-koksowego na zdolność spiekania i własności wydymania jest zbliżony. Mieszanki z węgla i ekstraktu z węgla gazowo-koksowego wykazują lepsze własności dylatometryczne niż mieszanki z węgla i ekstraktu z węgla płomiennego.
2. Wydajność koksów z mieszanek /węgiel + ekstrakt/ jest addytywna w odniesieniu do wyjściowych składników.
Wydajność smoły jest większa dla mieszanek sporządzonych z węgla i ekstraktu z węgla płomiennego niż dla mieszanek z węgla i ekstraktu z węgla gazowo-koksowego oraz rośnie ze wzrostem ilości ekstraktu w mieszance.
Im wyższa jest zawartość ekstraktu w mieszance, tym wyższy jest typ koksu /wg Gray-Kinga/ otrzymanego w procesie ko-karbonizacji. Typ koksu nie zależy od rodzaju ekstraktu.
3. Dodatek ekstraktu do węgla wpływa w zasadzie korzystnie na własności mechaniczne koksów z mieszanek - wytrzymałość strukturalna /R1/ koksów z mieszanek jest wyższa, a ścieralność niższa /R3/ w porównaniu z kokсами z odpowiednich węgla wyjściowych.
4. Wielkość modyfikacji optycznej tekstury koksów z węgla zależy od typu węgla i rodzaju ekstraktu, w naszym przypadku od stopnia uwęglenia ekstrahowanego węgla, oraz ilości dodanego ekstraktu do węgla.

Ekstrakt węglowy nie zmienia optycznej tekstury koksów z węgla nie przechodzących w stan plastyczny w procesie

ko-karbonizacji, natomiast sam ulega modyfikacji. Ekstrakt spełnia tu rolę lepiszcza.

Wynikiem oddziaływania ekstraktów z węglami niskouwęglonymi, o niskiej plastyczności, dającymi koksy optycznie izotropowe są koksy częściowo optycznie anizotropowe.

Badane ekstrakty nie są zdolne natomiast do zmiany zachowania się macerałów inertynitowych w procesie karbonizacji.

W procesie ko-karbonizacji węgla średniouwęglonych z dodatkiem ekstraktów węglowych otrzymano koksy optycznie anizotropowe o większych jednostkach struktury w porównaniu z kokсами z samych węgla. Optyczna tekstura koksu z mieszanki jest konsekwencją powstania fazy plastycznej o nowym składzie i większej płynności, gdy zakresy temperatur plastyczności węgla i ekstraktu nakładają się.

Ekstrakt węglowy degradowuje optyczną teksturę kokсів z węgla wysokouwęglonych. W procesie ko-karbonizacji ekstrakt powoduje depolimeryzację niektórych składników węgla w kierunku tworzenia się mezofazy.

Zasięg modyfikacji optycznej tekstury kokсів z węgla rośnie ze wzrostem ilości dodanego ekstraktu i jest wyższy w przypadku dodatku do węgla ekstraktu z węgla gazowo-kokowego.

5. Ze wzrostem ilości ekstraktu w mieszankach rośnie stopień uporządkowania struktury kokсів otrzymanych w procesie ko-karbonizacji węgla nisko- i średniouwęglonych oraz antracytu z dodatkiem ekstraktów węglowych.

Dodatek ekstraktu do węgla wysokouwęglonych powoduje obniżenie stopnia uporządkowania struktury kokсів z tej grupy węgla.

Nietypowe zmiany w wielkościach krystalitów i stopniu upakowania warstw zachodzą w procesie ko-karbonizacji węgla o dużej zawartości macerałów inertynitowych z dodatkiem ekstraktów węglowych.

6. Podział na grupy oddziaływania ekstraktu w zależności od typu węgla.

- | | |
|--|--|
| Węgłe niskouwęgłone
nie przechodzące
w stan plastyczny | - Ekstrakt nie zmienia optycznie
izotropowej tekstury koksu
z węgla |
| Węgłe niskouwęgłone
słabo spiekające | - Optycznie izotropowy koks z węgla
przechodzi w koks częściowo
anizotropowy w procesie ko-karbo-
nizacji |
| Węgłe spiekające
o wysokiej zawartości
inertynitów | - Ekstrakt nie zmienia zachowania
się macerałów inertynitowych
w procesie karbonizacji |
| Węgłe koksujące | - W wyniku oddziaływania węgla
z ekstraktem następuje wzrost
wielkości jednostek optycznie
anizotropowych |
| Węgłe wysokouwęgłone
słabo spiekające | - Ekstrakt powoduje zmniejszenie
wielkości jednostek optycznie
anizotropowych |
| Antracyt | - Ekstrakt nie zmienia optycznej
tekstury koksu z węgla |

Wydaże się, że wyniki przeprowadzonych badań mogą być wykorzystane w procesach technologicznych - w doborze składników mieszanek koksowniczych, jak również do otrzymywania kokсів zbliżonych strukturą do kokсів pakowych.

VI. LITERATURA CYTOWANA

1. Kapała T., Przygotowanie mieszanek węglowych dla różnych gatunków koksu, Koks, Smoła, Gaz 4, 25-32 /1974/.
2. Krause W., Produkcja koksu metalurgicznego w bateriach wielkokomorowych w krajowych warunkach surowcowych, Koks, Smoła, Gaz 5, 125-132 /1977/.
3. Roga B., On the improvement of the quality of coke in Poland, Fourth World Power Conference, London 1950, Section B3, Paper No 4.
4. Jasieńko S., Badania fizykochemiczne i strukturalne nad wityrytami węgla kamiennych i ich stałymi produktami odgazowania. I. Skład elementarny, własności koksownicze i struktura wityrytów, Chemia Stosowana 6, 475-510 /1962/.
5. Jasieńko S., Badania fizykochemiczne własności i struktury węgla koksujących i otrzymanych z nich kokсів, Zeszyty Naukowe Politechniki Wrocławskiej, Chemia XI, Nr 102, 1965.
6. Jasieńko S., The nature of coking coals, Fuel 57, 131-146 /1978/.
7. Zieliński H., Współczesne metody koksowania, Wydawnictwo "Śląsk", Katowice 1967.
8. Sumitomo Metal Industries, Ltd, Sumi-Coal System, Sumitomo Sheji Kaisha, Ltd. Heavy Machinery Plant Sect. No 2, 1977.
9. Privalov V. E., Skljjar M.G., Ocenka razrabatyvaemych novych metodov koksovaniija i zadači dal'nejšich issl'edovanij, Koks i Chimija 12, 13-16 /1978/.
10. Motta D., Szymura K., Niekonwencjonalne metody produkcji koksu, Koks, Smoła, Gaz 7, 153-158 /1980/.
11. Jasieńko S., Bujnowska B., Badania nad strukturą kokсів formowanych i ich zachowaniem się w procesie wielkopiecowym, Koks, Smoła, Gaz 10, 253-261 /1975/.
12. Jasieńko S., Bujnowska B., Badania nad strukturą kokсів formowanych otrzymanych różnymi metodami, Koks, Smoła, Gaz 11, 285-294 /1975/.
13. Bujnowska B., Jasieńko S., Badania nad strukturą kokсів formowanych otrzymanych z produktów odgazowania różnych typów węgla, Koks, Smoła, Gaz 2, 41-48 /1978/.

14. Bujnowska B., Jasieńko S., Structure of metallurgical formed fuels, Part II. Types of microscopic structures in formed fuels, 14th Biennial Conference on Carbon, Extended Abstract, University Park, Pennsylvania, 369-370, 1979.
15. Van Krevelen D.W., Schuyer J., Węgiel, PWNT, Warszawa 1959.
16. Hirsh P.B., X-ray scattering from coals, Proc. Roy. Soc. A226, 143-169 /1954/.
17. Kidawa H., Zmiany własności i struktury składników petrograficznych węgla kamiennych w procesie grafityzacji, praca doktorska, Politechnika Wrocławska, ICHTNiW, Wrocław 1976.
18. Lewis I.C., Edstrom T., Thermal reactivity of polynuclear aromatic hydrocarbons, The Journal of Organic Chemistry 28, 2050-2057 /1963/.
19. Lewis I.C., Singer L.S., Further electron spin resonance studies of the pyrolysis of aromatic hydrocarbons, Carbon 5, 373-381 /1967/.
20. Lewis I.C., Singer L.S., Electron spin resonance spectroscopy of the 1-methylphenalenyl and the 1-phenylphenalenyl radicals, The Journal of Physical Chemistry 73, 215-218 /1969/.
21. Blayden H.E., The carbonization process, J. Chim. Phys., No Special, 15-20 /1969/.
22. Marsh H., Evans S., The molecular constituents of the liquid phase which occurs during the carbonization of graphitizing materials, J. Chim. Phys., No Special, 42-46 /1969/.
23. Fitzer E., Mueller K., Schaefer W., The chemistry of the pyrolytic conversion of organic compounds to carbon, Chemistry and Physics of Carbon, wyd. Walker P.L., Jr., 7, 237-383, Marcel Dekker, New York 1971.
24. Singer L.S., Lewis I.C., ESR study of the kinetics of carbonization, 13th Biennial Conference on Carbon, Extended Abstracts, Irvine, California, 19-20, 1977.
25. Oberlin A., Villey M., Combaz A., Pyrolysis mechanism as studied by electron microscopy, DTA, IR and ESR, Carbon 16, 73-74 /1978/.

26. Singer L.S., Studies of the initial reactions of carbonization, J. Chim. Phys., No Special, 21-27 /1969/.
27. Van Krevelen D.W., Neue Einsichten in die Verkokungsvorgänge, Brennstoff-Chemie 37, 101-106 /1956/.
28. Chermin H.A.G., Van Krevelen D.W., Chemical structure and properties of coal, XVII - A mathematical model of coal pyrolysis, Fuel 36, 85-104 /1957/.
29. Goodarzi F., Murchison D.G., Optical properties of carbonized vitrinites, Fuel 51, 322-328 /1972/.
30. Berkowitz N., Symposium on the Science and Technology of Coal, Ottawa Meeting, Department of Energy, Mines and Resources, str.149, 1967, cyt. wg 29.
31. Privalov V.E., Skljär M.G., Teoritičeskie osnovy upravlenija processov spekanija uglej, Koks i Chimija 5,12-18 /1978/.
32. Castellano J.A., Brown G.H., Thermotropic liquid crystals, Part I. The underlying science, Chemical Technology 1, 47-52 /1973/.
33. Adamczyk A., Strugalski Z., Ciekłe kryształy, WNT, Warszawa 1976.
34. Blinov L.M., Zjawiska elektrooptyczne w ciekłych kryształach, Postępy fizyki 28, 237-273 /1977/.
35. Jawdosiuk M., Czarnecka E., Ogólna charakterystyka i budowa chemiczna ciekłych kryształów, Wiadomości Chemiczne 5, 329-342 /1977/.
36. Jawdosiuk M., Wałejko J.K., Właściwości fizykochemiczne i zastosowanie praktyczne ciekłych kryształów, Wiadomości Chemiczne 1, 1-14 /1978/.
37. Adamczyk A., Niezwykły stan materii ciekłe kryształy, Wiedza Powszechna, Warszawa 1979.
38. Reinitzer F., Wiener Monatschr. Chemie 9, 421 /1888/, cyt. wg 35.
39. Zimmer J.E., White J.L., Disclination structures in carbonaceous mesophase and graphite, Aerospace Report, 1976, cyt. wg 40.

40. Forest R.A., Marsh H., Properties of lamellar nematic liquid crystals in the formation of anisotropic carbon, Proceedings of 5th International Conference on Carbon and Graphite, London, 1, 321-327, 1978.
41. Marsh H., Cornford Ch., An examination of the origins and growth of mesophase in the liquid phase of carbonization, 12th Biennial Conference on Carbon, Extended Abstracts, Pittsburgh, Pennsylvania, 235-236, 1975.
42. Marsh H., Cornford Ch., Mesophase: The precursor to graphitizable carbon, Petroleum Derived Carbons, ACS Symposium Series 21, str.266-281, Washington 1976.
43. Marsh H., Cornford Ch., Is the mechanism of formation of carbonaceous mesophase from nematic liquid crystals?, Proceedings of 4th International Conference on Carbon and Graphite, London, 48-49, 1976.
44. White J.L., Mesophase mechanism in the formation of the microstructure of petroleum coke, Petroleum Derived Carbons, ACS Symposium Series 21, str.282-314, Washington 1976.
45. Taylor G.H., Development of optical properties of coke during carbonization, Fuel 40, 465-472 /1961/.
46. Brooks J.D., Taylor G.H., Formation of graphitizing carbons from the liquid phase, Nature 206, 697-699 /1965/.
47. Brooks J.D., Taylor G.H., The formation of graphitizing carbons from the liquid phase, Carbon 3, 185-193 /1965/.
48. Brooks J.D., Taylor G.H., The formation of some graphitizing carbons, Chemistry and Physics of Carbon, wyd. Walker P.L., Jr., 4, 243-286, Marcel Dekker, New York 1968.
49. Sanada Y., Furuta T., Kimura H., Development of optical anisotropic mesophase from naphtha-tar pitch in magnetic field, Carbon 10, 644-645 /1972/.
50. Imamura T., Yamada Y., Oi S., Honda H., Orientation behaviour of carbonaceous mesophase spherules having a new molecular arrangement in a magnetic field, Carbon 16, 481-486 /1978/.
51. Imamura T., Nakamizo M., Honda H., Formation of carbonaceous mesophase at lower temperature, Carbon 16, 487-490 /1978/.

52. Marsh H., Carbonization and liquid-crystal /mesophase/ development.1. The significance of the mesophase during carbonization of coking coals, Fuel 52, 205-212 /1973/.
53. Marsh H., Hermon G., Cornford Ch., Carbonization and liquid-crystal /mesophase/ development.5. Importance of eutectic zones formed from nematic liquid crystals, Fuel 53, 168-171 /1974/.
54. Stevens W.C., Sherr G.S., Diefendorf R.J., The thermodynamic description of mesophase/nonmesophase systems, 14th Biennial Conference on Carbon, Extended Abstracts, University Park, Pennsylvania, 348-349, 1979.
55. Marsh H., Foster J.M., Hermon G., Iley M., Carbonization and liquid-crystal /mesophase/ development.2. Co-carbonization of aromatic and organic dye compounds and influence of inerts, Fuel 52, 234-242 /1973/.
56. White J.L., Guthrie G.L., Gardner J.O., Mesophase microstructures in carbonized coal-tar pitch, Carbon 5, 517-518 /1967/.
57. White J.L., Price R.J., The formation of mesophase microstructures during the pyrolysis of selected coker feedstocks, Carbon 12, 321-333 /1974/.
58. White J.L., Johnson G., Zimmer J.E., Mechanisms of formation of needle coke, 12th Biennial Conference on Carbon, Extended Abstracts, Pittsburgh, Pennsylvania, 221-222, 1975.
59. Whittaker M.P., Grindstaff L.I., Formation mechanisms of selected isotropic petroleum cokes, Carbon 10, 165-171/1972/.
60. Marsh H., Stadler H.P., A review of structural studies of the carbonization of coals, Fuel 46, 351-360 /1967/.
61. Evans S., Marsh H., A mass spectrometric study of the carbonization of organic molecules, 9th Biennial Conference on Carbon, Extended Abstracts, Chestnut Hill, Massachusetts, 217, 1969.
62. Evans S., Marsh H., The chemistry of formation of semi-cokes from aromatic systems using mass-spectrometry - I. Carbonization of single substances and mixtures thereof, Carbon 9, 733-746 /1971/.

63. Marsh H., Dachille F., Iley M., Walker P.L., Jr., Whang P.W., Carbonization and liquid-crystal /mesophase/ development. 4. Carbonization of coal-tar pitches and coals of increasing rank, Fuel 52, 253-261 /1973/.
64. Marsh H., Goodarzi F., Aspects of coke formation from coals, 12th Biennial Conference on Carbon, Extended Abstracts, Pittsburgh, Pennsylvania, 81-82, 1975.
65. Marsh H., A review of the growth and coalescence mesophase /nematic liquid-crystals/ to form anisotropic carbon, and its relevance to coking and graphitization, Proceedings of 4th International Conference on Carbon and Graphite, London, 2-38, 1976.
66. Jeffery M.S., Marsh H., Macefield I., Mochida I., Scott E., The carbonization of solvent fractions of non-hydrogenated coal extracts, 14th Biennial Conference on Carbon, Extended Abstracts, University Park, Pennsylvania, 381-382, 1979.
67. Marsh H., Mochida I., Macefield I., Scott E., Carbonization and liquid-crystal /mesophase/ development. 16. Carbonizations of soluble and insoluble fractions of coal-extract solution, Fuel 59, 514-516 /1980/.
68. Marsh H., Neavel R.C., Carbonization and liquid-crystal /mesophase/ development. 15. A common stage in mechanisms of coal liquefaction and of coal blends for coke making, Fuel 59, 511-513 /1980/.
69. Mochida I., Marsh H., Carbonization and liquid-crystal /mesophase/ development. 7. Optical textures of cokes from acenaphthylene and decacyclene, Fuel 58, 626-632 /1979/.
70. Mochida I., Marsh H., A comparative study of the carbonizations of acenaphthylene and decacyclene in terms of optical texture of resultant cokes, 14th Biennial Conference on Carbon, Extended Abstracts, University Park, Pennsylvania, 399-400 /1979/.
71. Mochida I., Maeda K., Takeshita K., Structure of anisotropic spheres obtained in the course of needle coke formation, Carbon 15, 17-23 /1977/.

72. Mochida I., Kudo K., Takeshita K., Takahashi R., Suetsugu Y., Furumi J., Modifying carbonization properties of pitches. 1. Conversion of benzene-insoluble matter of coal-tar pitch into graphitizable carbon, Fuel 53, 253-257 /1974/.
73. Mochida I., Tomari Y., Maeda K., Takeshita K., Modifying carbonization properties of pitches. 2. Attempts to improve the yield of fusible material from the quinoline-insoluble fraction of a petroleum pitch, Fuel 54, 265-268 /1975/.
74. Mochida I., Maeda K., Takeshita K., Modifying carbonization of properties of pitches. 3. Carbonization of modified quinoline-insoluble matter from pitches, Fuel 55, 70-74 /1976/.
75. Mochida I., Miyasaka H., Fujitsu H., Takeshita K., Anisotropic mesophase of novel features found in the refluxing carbonization of acenaphthylene, Carbon 15, 191-193 /1977/.
76. Mochida I., Matsuoka H., Fujitsu H., Korai Y., Takeshita K., Carbonization properties of partially hydrogenated aromatic compounds - I. Carbonization of partially hydrogenated pyrene prepared by Birch reduction, Carbon 19, 213-216 /1981/.
77. Mochida I., Miyasaka H., Fujitsu H., Takeshita K., Takahashi R., Marsh H., Microscopic and chemical study of anisotropic mesophase possessing novel features, Fuel 59, 349-354 /1980/.
78. Averina A.V., Kondratjev I.A., Rozienman I.M., Izmenenie formy sferičeskich časticy mezofazy pri termoobrabotke, Chimija Tverdogo Topliva 4, 70-73 /1974/.
79. Jasieńko S. i współpracownicy, Określenie zależności między strukturą a własnościami węgla gazowo-płomiennego i produktów ekstrakcyjnej i termicznej depolimeryzacji, Politechnika Wrocławska, IChiTNIW, Raport nr 324, 1976.
80. Jasieńko S. i współpracownicy, Określenie zależności między strukturą a własnościami węgla gazowego i produktów jego ekstrakcyjnej i termicznej depolimeryzacji, Politechnika Wrocławska, IChiTNIW, Raport nr 353, 1977.

81. Jasieńko S. i współpracownicy, Określenie zależności między strukturą a własnościami węgla gazowo-koksowego i produktów jego ekstrakcyjnej i termicznej depolimeryzacji, Politechnika Wrocławska, IChITNiW, Raport nr 384, 1978.
82. Jasieńko S. i współpracownicy, Określenie zależności między strukturą a własnościami węgla ortokoksowego i produktów jego ekstrakcyjnej i termicznej depolimeryzacji, Politechnika Wrocławska, IChITNiW, Raport nr 21, 1979.
83. Jasieńko S., Świetlik U., Izdebska A., Carbonization and graphitization process of extract from gas-coking coal, Part I. Changes of properties and structure of gas-coking coal extract in the process of carbonization, 14th Biennial Conference on Carbon, Extended Abstracts, University Park, Pennsylvania, 383-384, 1979.
84. Jasieńko S. i współpracownicy, Rozpoznanie zależności między strukturą a własnościami węgla i produktów ich ekstrakcyjnej i termicznej depolimeryzacji, Politechnika Wrocławska, IChITNiW, Raport nr 41, 1980.
85. Marsh H., Walker P.L., Jr., The formation of graphitizable carbons via mesophase: chemical and kinetic considerations, Chemistry and Physics of Carbon, wyd. Walker P.L., Jr., Thrower P.A., 15, 229-286, Marcel Dekker, New York 1979.
86. Lewis R.T., Hot-stage microscopy of mesophase pitches, 12th Biennial Conference on Carbon, Extended Abstracts, Pittsburgh, Pennsylvania, 215-216, 1975.
87. Yamada Y., Imamura T., Kakiyama H., Honda H., Oi S., Fukuda K., Characteristics of meso-carbon microbeads separated from pitch, Carbon 12, 307-319 /1974/.
88. Grint A., Marsh H., Unusual structures in mesophase from a petroleum pitch, Fuel 9, 651-654 /1979/.
89. Yamashita Y., Ouchi K., Carbonization of 3,5-dimethylphenol-formaldehyde resin and its chemical structure at mesophase appearance, 13th Biennial Conference on Carbon, Extended Abstracts, Irvine, California, 21-22, 1977.
90. Walker P.L., Jr., Carbon - an old but new material, Carbon 10, 369-382 /1972/.

91. Lewis I.C., Thermal polymerization of aromatic hydrocarbons, 14th Biennial Conference on Carbon, Extended Abstracts, University Park, Pennsylvania, 397-398, 1979.
92. Lewis I.C., Thermal polymerization of aromatic hydrocarbons, Carbon 18, 191-196 /1980/.
93. Fialkov A.S., Pšeničkin P.A., Tjan L.S., Smirnov B.N., Mel'nikova N.A., Formirovanie struktury pri nizkotemperaturnoj karbonizacii kamennougol'nogo peka, Chimija Tverdogo Topliva 1, 167-170 /1971/.
94. Lewis I.C., Singer L.S., Chemistry of the mesophase transformation of acenaphthylene, 10th Biennial Conference on Carbon, Extended Abstracts, Bethlehem, Pennsylvania, 104, 1971.
95. Lewis I.C., Singer L.S., The formation of mesophase from acenaphthylene: kinetic and free-radical studies, 12th Biennial Conference on Carbon, Extended Abstracts, Pittsburgh, Pennsylvania, 265-266, 1975.
96. Singer L.S., Lewis I.C., ESR study of the kinetics of carbonization, Carbon 16, 417-423 /1978/.
97. Lewis I.C., Jackson G.W., Heat of reaction for mesophase formation, 12th Biennial Conference on Carbon, Extended Abstracts, Pittsburgh, Pennsylvania, 267-268, 1975.
98. Yamada Y., Oi S., Tsutsui H., Kitajima E., Tsuchitani M., Kakiyama H., Honda H., The formation rate of carbonaceous mesophase in coal-tar pitch, 12th Biennial Conference on Carbon, Extended Abstracts, Pittsburgh, Pennsylvania, 271-272, 1975.
99. Makabe M., Itoh H., Ouchi K., Mesophase formation of pitch under reduced pressure, Carbon 14, 365-366 /1976/.
100. Honda H., Kimura H., Sanada Y., Changes of pleochroism and extinction contours in carbonaceous mesophase, Carbon 9, 695-697 /1971/.
101. Forrest R.A., Marsh H., Reflection interference colours in optical microscopy of carbon, Carbon 15, 348-349 /1977/.

102. Hoover D.S., Davis A., Perrotta A.J., Spackman W.,
The use of cinematography in a study of mesophase formation,
14th Biennial Conference on Carbon, Extended Abstracts,
University Park, Pennsylvania, 393-394, 1979.
103. Guet J.M., Clinard C., Thoubar D., The structure of meso-
phases obtained from some definite aromatic molecules,
14th Biennial Conference on Carbon, Extended Abstracts,
University Park, Pennsylvania, 395-396, 1979.
104. Frigge J., Wolff E.M., Examinations of coke using the sca-
nning electron microscope, Fuel 49, 436-437 /1970/.
105. McCartney J.T., Scanning electron microscopy of metallur-
gical cokes and residues from rapid pyrolysis of coals,
Fuel 50, 457-460, /1971/.
106. Jasieńko S., Badania fizykochemiczne i strukturalne nad
witrytami węgla kamiennych i ich stałymi produktami
odgazowania. II. Proces odgazowania witrytów, skład chemicz-
ny i struktura otrzymanych koksów, Chemia Stosowana 7,
135-154 /1963/.
107. Patrick J.W., Reynolds M.J., Shaw F.H., Development of
optical anisotropy in vitrains during carbonization,
Fuel 3, 198-204 /1973/.
108. Sanada Y., Furuta T., Kimura H., Honda H., Formation of
anisotropic mesophase from various carbonaceous materials
in early stages of carbonization, Fuel 52, 143-148 /1973/.
109. Chwastiak S., Lewis I.C., Solubility of mesophase pitch,
Carbon 16, 156-157 /1978/.
110. Dachille F., Melvin J.N., Walker P.L., Jr., Carbonization
of anthracene and biphenyl under pressures approaching
 300 MNm^{-2} , 10th Biennial Conference on Carbon, Extended
Abstracts, Bethlehem, Pennsylvania, 143, 1971.
111. Whang P.W., Dachille F., Marsh H., Walker P.L., Jr.,
Carbonization of anthracene, biphenyl and phenanthrene
under pressure, 10th Biennial Conference on Carbon, Extended
Abstracts, Bethlehem, Pennsylvania, 95, 1971.

112. Marsh H., Dachille F., Melvin J., Walker P.L., Jr.,
The carbonization of anthracene and biphenyl under pressures of 300 MNm^{-2} , Carbon 9, 159-177 /1971/.
113. Marsh H., Foster J.M., Hermon G., Iley M., Melvin J.,
Carbonization and liquid-crystal /mesophase/ development. 3. Co-carbonization of aromatic and heterocyclic compounds containing oxygen, nitrogen and sulphur, Fuel 52, 243-252 /1973/.
114. Rester D.O., Rowe C.R., Effect of gas bubble formation and percolation on the carbonaceous mesophase from acenaphthylene, Carbon 12, 218-221 /1974/.
115. Mochida I., Maeda K., Takeshita K., Yoshida T., Suetsugu Y.,
Carbonization of organic compounds into needle-like cokes, Proceedings of 4th International Conference on Carbon and Graphite, London, 39-41, 1976.
116. Inagaki M., Tamai Y., Naka S., Heat treatment of mesocarbon microbeads under high pressure, Carbon 14, 203-206 /1976/.
117. Imamura I., Nakamizo M., Mesophase formation from decacycylene, 14th Biennial Conference on Carbon, Extended Abstracts, University Park, Pennsylvania, 344-345, 1979.
118. Imamura I., Nakamizo M., Mesophase formation from decacycylene, Carbon 17, 507-508 /1979/.
119. Girolami L., Effect of aggregate on coking of binder in petroleum coke-pitch mixtures, Fuel 42, 229-232 /1963/.
120. Bradford D.J., Greenhalgh E., Kingshoff R., Senior A., Bailey P.A., Proceedings of 3rd Conference on Industrial Carbon and Graphite, London, 520-527, 1971, cyt. wg 52.
121. Ihnatowicz M., Chiche P., Dedit J., Pregermain S., Tournant R., Formation de la texture des cokes de houilles et de brais etudiee par solubilitite et par microscopie, Carbon 4, 41 /1966/, cyt. wg 60.
122. Goodarzi F., Hermon G., Iley M., Marsh H., Carbonization and liquid-crystal /mesophase/ development. 6. Effect of pre-oxidation of vitrinites upon coking properties, Fuel 54, 105-112 /1975/.

123. Augustyn D., Hermon G., Marsh H., Carbonization and liquid-crystal /mesophase/ development: Carbonization of nitrogen - containing compounds, Proceedings of 4th International Conference on Carbon and Graphite, London, 61-62, 1976.
124. Fitzer E., Hüttinger K.J., Tillmans H., "Carbon 72", 1972, s.14, cyt. wg 65.
125. Mochida I., Inoue S., Maeda K., Takeshita K., Carbonization of aromatic hydrocarbons - VI. Carbonization of heterocyclic compounds catalyzed by aluminum chloride, Carbon 15, 9-16 /1977/.
126. Kimura H., Sanada Y., Furuta T., Honda H., Sugimura H., Kumagai M., J. Fuel Soc. Japan 49, 752 /1970/, cyt. wg 71.
127. Taylor G.H., The behaviour of the petrological components of coal on carbonization, Fuel 36, 221-235 /1957/.
128. Ramdohr P., Arch. Eisenhüttenw. 1, 669 /1928/, cyt. wg 127.
129. Abramsky C., Mackowsky M.Th., Methoden und Ergebnisse der angewandten Koksmikroskopie, Handbuch der Mikroskopie in der Technik, vol.II, T.1, s.311, Verlag Umschau, wyd. Freund H., Frankfurt 1952.
130. Mackowsky M.Th., Ergebnisse der Koksmikroskopie mit Hilfe der verschiedensten Untersuchungsmethoden, Brennstoff-Chemie 36, 304-314 /1955/.
131. Mackowsky M.Th., Mikroskopische Untersuchungen zum Verköhlungsvermögen, Erdöl und Kohle - Erdgas - Petrochemie 15, 441-451 /1962/.
132. Alpern B., Die Anisotropie der Kokse als Kriterium für ihre Beurteilung und Klassifizierung, Brennstoff-Chemie 37, 194-198 /1956/.
133. Bratek K., Badania własności i struktury węgla z Rybnickiego Okręgu Węglowego, Praca doktorska, Politechnika Wrocławska, IChiTNIW, Wrocław 1974.
134. Jasieńko S., Bratek K., Badania fizykochemiczne własności i struktury węgla z Rybnickiego Okręgu Węglowego i otrzymanych z nich koksów.II. Własności i struktura koksów otrzymanych z witrytów, Chemia Stosowana 22, 235-256 /1978/.

135. Sugimura H., Kumagai M., Kimura H., Honda H., J. Fuel Soc. Japan 48, 920 /1969/, 49, 744 /1970/, cyt. wg 107.
136. Marsh H., Goodarzi F., Aspects of coke formation of coals, 12th Biennial Conference on Carbon, Extended Abstracts, Pittsburgh, Pennsylvania, 81-82, 1975.
137. Friel J.J., Mehta S., Mitchell G.D., Karpinski J.M., Direct observation of the mesophase in coal, Fuel 59, 610-616 /1980/.
138. Patrick J.W., Reynolds M.J., Shaw F.H., Influence of carbonization conditions on the development of different types of optical anisotropy in cokes, Carbon 13, 509-514 /1975/.
139. Goodarzi F., Murchison D.G., Effect of prolonged heating on the optical properties of vitrinite, Fuel 56, 89-96 /1977/.
140. Goodarzi F., Murchison D.G., Influence of heating - rate variation on the anisotropy of carbonized vitrinites, Fuel 57, 273-284 /1978/.
141. Jasieńko S., Bratek W., Bratek K., Proces szybkiej pirolizy węgla kamiennych.II. Wpływ szybkości ogrzewania na własności i/strukturę półkoksów, Koks, Smoła, Gaz 4, 83-86 /1980/.
142. Hüttinger K.J., Rosenblatt U., On the influence of pressure on the mesophase formation of pitches, Proceedings of 4th International Conference on Carbon and Graphite, London, 50-60, 1976.
143. Hüttinger K.J., Rosenblatt U., On the pyrolysis behaviour of coal tar and petroleum pitches under pressure, 12th Biennial Conference on Carbon, Extended Abstracts, Pittsburgh, Pennsylvania, 269-270, 1975.
144. Hüttinger K.J., Rosenblatt U., Pressure effects on the yield and on the microstructure formation in the pyrolysis of coal tar and petroleum pitches, Carbon 15, 69-74 /1977/.
145. Miura B., Silveston P.L., Changes of pore properties during carbonization. Part I - experimental, 12th Biennial Conference on Carbon, Extended Abstracts, Pittsburgh, Pennsylvania, 273-274, 1975.

146. Miura B., Silveston P.L., Change of pore properties during carbonization, Part II - modeling, 12th Biennial Conference on Carbon, Extended Abstracts, Pittsburgh, Pennsylvania, 275-276, 1975.
147. Hays D., Patrick J.W., Walker A., Pore structure development during coal carbonization. 1. Behaviour of single coals, Fuel 55, 297-302 /1976/.
148. Miura B., Silveston P.L., Change of pore properties during carbonization of coking coal, Carbon 18, 93-108 /1980/.
149. Mochida I., Marsh H., Grint A., Fundamental considerations of mechanisms of formation of anisotropic carbon in co-carbonization system using coal and model organic compounds, Proceedings of 5th International Conference on Carbon and Graphite, London, 1, 245-252, 1978.
150. Mochida I., Marsh H., Grint A., Carbonization and liquid-crystal /mesophase/ development. 8. The co-carbonization of coals with acenaphthylene and decacyclene, Fuel 58, 633-641 /1979/.
151. Mochida I., Marsh H., Carbonization and liquid-crystal /mesophase/ development. 13. Kinetic considerations of the co-carbonizations of coals with organic additives, Fuel 58, 809-814 /1979/.
152. Yokono T., Marsh H., Yokono M., Carbonization and liquid-crystal /mesophase/ development. 19. Co-carbonization of oxidized coals with model organic compounds, Fuel 59, 508-512 /1980/.
153. Miyazu T., Matsubara K., Morotomi H., Significance of utilization of pitches or solvent refined coals for metallurgical coke making, Proceedings of 5th International Conference on Carbon and Graphite, London, 1, 203, 1978.
154. Pacheco L., French M., Marsh H., Ragan S., Considerations of the mechanism of carbonization of coal - based materials, Proceedings of 5th International Conference on Carbon and Graphite, London, 1, 219-225, 1978.

155. Mochida I., Amamoto K., Maeda K., Takeshita K., Marsh H., Studies of the carbonization of solvent refined coals and their co-carbonization with coal substances, Proceedings of 5th International Conference on Carbon and Graphite, 1, 237-244, 1978.
156. Miyazu T., Matsubara K., Morotomi H., New technique for producing coke. Addition of petroleum pitch or solvent refined coal, Ironmaking Proceedings 37, 22-38 /1978/.
157. Mochida I., Marsh H., Carbonization and liquid-crystal /mesophase/ development.10. The co-carbonization of coals with solvent - refined coals and coal extracts, Fuel 58, 790-796 /1979/.
158. Marsh H., Kimber G.M., Rantell T., Scott E., Carbonization and liquid-crystal /mesophase/ development.18. Carbonization of coal-extract solutions /non-hydrogenated/: influence of digestion conditions upon optical texture of cokes, Fuel 59, 520-522 /1980/.
159. Sanada Y., Application of heavy oil for metallurgical coke manufacturing - fundamental study on the coking of heavy oil coexisting with coal, Proceedings of 5th International Conference on Carbon and Graphite, London, 1, 193-202, 1978.
160. Grint A., Świetlik U., Marsh H., Aspects of interactions of coals and pitches during co-carbonizations, Proceedings of 5th International Conference on Carbon and Graphite, London, 1, 226-236, 1978.
161. Grint A., Świetlik U., Marsh H., Carbonization and liquid-crystal /mesophase/ development.9. The co-carbonization of vitrains with Ashland A200 petroleum pitch, Fuel 58, 642-650 /1979/.
162. Mochida I., Marsh H., Carbonization and liquid-crystal /mesophase/ development.11. The co-carbonization of low-rank coals with modified petroleum pitches, Fuel 58, 797-802/1979/.
163. Mochida I., Marsh H., Consideration of the effects of co-carbonization of low-rank coals with petroleum pitches, 14th Biennial Conference on Carbon, Extended Abstracts, University Park, Pennsylvania, 359-360, 1979.

164. Grint A., Marsh H., Świetlik U., The modification of the carbonization of coals by the addition of Ashland A200 petroleum pitch, 14th Biennial Conference on Carbon, Extended Abstracts, University Park, Pennsylvania, 361-362, 1979.
165. Grint A., Mochida I., Marsh H., Mechanisms of interaction of coals /vitrains/ and Ashland A200 petroleum pitch, 14th Biennial Conference on Carbon, Extended Abstracts, University Park, Pennsylvania, 363-364, 1979.
166. Pater E., Wpływ dodatków bitumicznych na własności koksownicze węgla niżej uwęglonych i strukturę otrzymanych z nich koksów, praca dyplomowa, Politechnika Wrocławska, IChiTNIW, Wrocław 1979.
167. Marsh H., Gerus-Piasecka I., Grint A., Carbonization and liquid-crystal /mesophase/ development.14. Co-carbonization of coals with A200 Ashland petroleum pitch: effects of conditions of carbonization upon optical textures of resultant cokes, Fuel 59, 343-348 /1980/.
168. Stępak S., Proces koksowania węgla gazowo-koksowego z dodatkiem substancji bitumicznej pochodzenia naftowego, praca dyplomowa, Politechnika Wrocławska, IChiTNIW, Wrocław 1981.
169. Grint A., Marsh H., Carbonization and liquid-crystal /mesophase/ development.20. Co-carbonization of a high-volatile caking coal with several petroleum pitches, Fuel 60, 513-518 /1981/.
170. Grint A., Marsh H., Carbonization and liquid-crystal /mesophase/ development.21. Replacement of low-volatile caking coal by petroleum pitch in coal blends for metallurgical coke, Fuel 60, 519-521 /1981/.
171. Mochida I., Marsh H., Grint A., Carbonization and liquid-crystal /mesophase/ development.12. Mechanisms of the co-carbonization of coals with organic additives, Fuel 58, 803-808 /1979/.
172. Marsh H., Mochida I., Scott E., Sherlock J., Carbonization and liquid-crystal /mesophase/ development.17. Co-carbonization of a solvent-refined coal with petroleum pitches and hydrogenated coal-extract solution, Fuel 59, 517-519/1980/.

173. Reggel L., Raymond R., Friedman S., Friedel R.A., Wender I., Reduction of coal by lithium - ethylenediamine, Fuel 37, 126-128 /1958/.
174. Reggel L., Wender I., Raymond R., Reduction of coal by lithium - ethylenediamine. A re-evaluation of previous data, Fuel 63, 75-77 /1964/.
175. Marsh H., Macefield I., Smith J., Aspects of formation of graphitizable carbons from blends of pitch-like substances, 13th Biennial Conference on Carbon, Extended Abstracts, Irvine, California, 304-305, 1977.
176. Mochida I., Takeshita K., Marsh H., Mechanistic consideration of dominant partner effects, 14th Biennial Conference on Carbon, Extended Abstracts, University Park, Pennsylvania, 401-402, 1979.
177. Jurkiewicz J., Ekstrakcyjna metoda analizy grupowej paku, Koks, Smoła, Gaz 3, 53-55 /1967/.
178. Roga B., Wnękowska L., Analiza węgla i koksu, WNT, Warszawa 1966.
179. Ragan S., Grint A., Marsh H., Strength of cokes prepared from the co-carbonization of coals with pitches. Part I. Mechanical properties, 14th Biennial Conference on Carbon, Extended Abstracts, University Park, Pennsylvania, 373-374, 1979.
180. French M., Marsh H., Investigations into the mechanisms of bonding in different components of metallurgical coke, 14th Biennial Conference on Carbon, Extended Abstracts, University Park, Pennsylvania, 365-366, 1979.
181. French M., Marsh H., Carbonization and liquid-crystal /mesophase/ development. 22. Micro-strength and optical textures of cokes from coal - pitch co-carbonization, Fuel 60, 522-528 /1981/.
182. Van Krevelen D.W., Coal Typology - Chemistry - Physics - Constitution, Elsevier Publishing Company, Amsterdam - London - New York - Princeton, 1961.

183. Rusin A., Tobiczek A., Z badań spektroskopowych nad strukturą węgla. Cz. I. Spektroskopia w podczerwieni i nadfiolecie, Koks, Smoła, Gaz 2, 51-55 /1972/.
184. Dyer J.R., Spektroskopia absorpcyjna w chemii organicznej, PWN, Warszawa 1972.
185. Roga B., Tomków K., Chemiczna technologia węgla, WNT, Warszawa 1971.
186. Thibaut Ch.G., Solid products of carbonization, Chemistry of Coal Utilization, wyd. Lowry H.H., Supplementary Volume, s.494-538, John Wiley & Sons, New York - London 1963.
187. Ciupka I., Rosiński S., Nawrocki W., Zagadnienie oznaczania mechanicznych własności koksu drobnokawałkowego, Koks, Smoła, Gaz 5, 126-133 /1972/.
188. Ragan S., Marsh H., French M., Investigations into the strength parameters of coke, Proceedings of 5th International Conference on Carbon and Graphite, London, 1, 72-84, 1978.
189. Ciupka I., Rola i kryteria jakości koksu w świetle nowoczesnej technologii wielkopiecowej, Koks, Smoła, Gaz 7-8, 201-209 /1970/.
190. Haberski A., Krause W., Zagadnienie oznaczania mechanicznych własności koksu, Koks, Smoła, Gaz 6, 155-159 /1971/.
191. Magdziarz M., Nowoczesne metody oceny własności koksu wielkopiecowego, Koks, Smoła, Gaz 12, 329-332 /1980/.
192. Blayden N.E., Noble W., Riley N.I., Iron and Coal, No 3629, s.438, 1937, cyt. wg 193.
193. Griaznov N.S., Metod analiza i prognoza strukturalnoy prochnosti koksa, Koks i Chimija 7, 16-22 /1958/.

