ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

Seria: GÓRNICTWO z. 117

Nr kol. 725

Henryk ORWAT, Maria ZUCHOWSKA

BADANIE STRUKTURY POROWATEJ WĘGLA METODA MAŁOKATOWYCH ROZPRASZAŃ PROMIENI X

> <u>Streszczenie</u>. Biorąc pod uwagę wpływ struktury porowatej węgli na zjawisko wybuchów i wyrzutów kopalnianych, wykorzystano technikę małokątowych rozpraszań promieni X dla przebadania próbek węgla kamiennego. W oparciu o teorię Guiniera i Poroda na podstawie uzyskanych krzywych oszacowano wielkość powierzchni właściwych. Stosowana technika pomiarów daje możliwość penetracji we wnętrzu struktury informując o mikroporach niedostępnych do wykrycia innymi metodami pomiarowymi. Unika się również błędów przy pomiarach wynikających z oddziaływań pomiędzy adsorbatami i adsorbentami.

### 1. WSTEP

Ujawnienie struktury porowatej węgli kamiennych stanowi ważny przyczynek dla programowania zjawiska wybuchów i wyrzutów kopalnianych. Powstanie struktury porowatej w masie węglowej jest wynikiem działalności tektonicznych w pokładach węglowych. Przebiegają tutaj procesy ścierania się masy węglowej a następnie zagęszczania się węgla (naturalnego brykietowania) [1]. Oprócz pojawiania się porów o rozmiarach molekularnych w stosunku do takich molekuł, jak:  $CH_4$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$  w najbardziej aktywnych częściach pokładu, w węglu mogą występować dodatkowo nadmolekularne pory, czyniąc objętość sorpcyjną węgla bardziej dostępną. Molekularna porowata struktura węgli kopalnianych nadaje im własności sit molekularnych. W molekularnych sitach temperatura sorpcji, budowa i rozmiar molekuł sorbentu wpływają zarówno na sam proces sorpcji, jak i na wielkość powierzchni właściwej biorącej udział w tym procesie [2]. Procesy pochłaniania i emisji gazu z podstawowej objętości sorpcyjnej substancji weglowej znacznie zmniejszają jej ciężar, czyniąc ją najbardziej wyrzutową. Poprzez badania struktur porowatych węgli wyłania się możliwość nie tylko – prognozowania wyrzutów ale też wprowadzenia systematyki w podziale węgli pod względem ich zdolności sorpcyjnych.

## 2. METODY BADAN POWIERZCHNI WŁASCIWYCH WEGLI

Do najbardziej znanych metod badań powierzchni właściwej węgli zalicza się metodę adsorpcyjną z fazy ciekłej i adsorpcję gazów i par. Adsorpcja

1982

## H. Orwat, M. Żuchowska

z roztworów należy do metod prostszych w porównaniu z adsorpcją gazów, chociaż interpretacja wyników nastręcza pewne trudności. Przy określaniu powierzchni właściwych stosuje się często roztwory barwników, dzięki czemu łatwo jest określić zmiany stężenia. Jednak ze względu na to, że barwniki posiadają duże cząsteczki, następuje oddziaływanie sitowo-molekularne i metoda ta nadaje się tylko do określania powierzchni makroporów i porów przejściowych. W metodach adsorpcji par i gazów podstawą do obliczeń powierzchni właściwych są eksperymentalnie otrzymane izotermy. Do ich interpretacji wykorzystuje się najczęściej równanie B.E.T. i inne. W pracy [3] wykazano, że struktura adsorbatów i adsorbentów węglowych może być przyczyną pewnych oddziaływań, np. sitowo-molekularnych prowadzących do błędnych wyników.

Stosowana technika pomiarów powierzchni właściwych metodą rozpraszań małokątowych pozwala na uniknięcie błędów przy pomiarach wynikających nie tylko z oddziaływań pomiędzy adsorbatem i adsorbentem, lecz również umożliwia penetrację w obszary mikrostruktury niedostępne dla metod adsorpcyjnych.

# 3. BADANIA POWIERZCHNI WŁAŚCIWEJ WĘGLI TECHNIKĄ ROZPRASZAŃ MAŁOKĄTO WYCH PROMIENI X

Efekt rozpraszań małokątowych obejmuje zskres kątowy od kilku minut do kilku stopni w stosunku do osi symetrii promieniowania na wprost. Jest on wynikiem obecności w danym materiale niejednorodności w rozkładzie gęsto-



Rys. 1. Krzywe małokątowych rozpraszań promieniowania X funkcji I.1<sup>3</sup> = f(1<sup>3</sup>) dla 2 próbek węgli z kopalń Zagłębia Rybnickiego (z kop. "Suszec" i "Manifest Lipcowy") ści elektronowej. Technika pomiarowa oparta na tym efekcie może być z powcdzeniem stoscwana dla ciał nie w pełni krystalicznych (amorficznych), zaś warunek Bragga nie jest zawarty w równaniach opisujących rozpraszanie małokątowe.

Rozkład natężeń promieniowania rozproszonego X pod małymi kątami zależy od kształtu i wielkości rozpraszających mikroobszarów.

Teoretyczne podstawy tego zagadnienia zostały podane ych [4], [5].

128

przez A. Guiniera, G. Fourneta, G. Poroda i innych [4], [5].

### Badanie struktury porowatej wegla...

Metoda wyznaczania powierzchni właściwej węgli, która jest rozumiana jako całkowita powierzchnia wewnętrzna porów w materiale, opiera się na teorii Poroda [6]. Zgodnie z nią natężenie I promieniowania rozproszonego



Rys. 2. Krzywe małokątowych rozpraszań promieniowania X funkcji I.l = f(l) dla 2 próbek węgli kopalń Zagłębia Rybnickiego (z kopalń "Suszec" i "Manifest Lipcowy")

dla układu dwufazowego (np. węgiel - powietrze, węgiel - CO<sub>2</sub> itp.) może być wyliczona z zależności [7]:

$$S_{R} = \frac{837}{\lambda} \frac{W_{2}^{K}}{a Q \varphi_{r}},$$
(3)

gdzie:

W<sub>2</sub> - objętość fazy wypełniającej pory,
 λ - długość fali użytego promieniowania X,
 Q - stała zdefiniowana przez całkę:

$$Q = \int_{0}^{\infty} I \cdot I \, dI,$$

9. - gęstość próbki węgla.

129

w obszarze wyższych kątów rozpraszania, mieszczących się jednak w zakresie roz-

jest odwrotnie proporcjo-

 $I = \frac{K}{3}$ ,

K - stała zdefiniowana

przez równanie:

a - odległość detektora

 $K = \lim I 1^3$ 

I --- ---

od próbki,

0 - kąt rozpraszania,
1 - odległość detektora od wiazki na wprost.

Powierzchnia właściwa S<sub>R</sub>

 $r - a \cdot sin\theta$ ,

nalne do trzeciej

kąta rozpraszania:

proszenia

gdzie:

małokątowego,

potegi

(1)

(2)

(4)

Stała K może być bezpośrednio wyznaczona z kształtu funkcji  $I.1^3$ . W obszarze wysokich kątów  $I.1^3$  = constans (rys. 1). Wartość stałej Q może być określona przez graficzne całkowanie wykresu funkcji I.1 = f(1) i jest praktycznie równa polu figury pod krzywą (rys. 2). Między frakcją węgla i frakcją innej fazy zachodzi relacja:

$$W_2 = 1 - W_c,$$
 (5)

gdzie W<sub>c</sub> oznacza objętość całkowitą. W<sub>2</sub> można określić na podsdawie związku [8]:

$$W_2 = 219, 2 \frac{a_Q(\frac{\mu}{Q_Q})_{g_Q}}{A_{Q_Q}P_Q}$$
(6)

gdzie:

🐇 - masowy współczynnik pochłaniania,

- go gęstość próbki,
- 9. gęstość elektronowa węgla,
- P. natężenie wiązki na wprost,

$$A = \exp - \left[ \left( \frac{\mu}{9_0} \right) g_0 (1 - W_2) d \right],$$
 (7)

d - grubość próbki.

## 4. CZEŚĆ DOSWIADCZALNA

Przedmiotem badań były próbki węgli pobranych z górnośląskich, rybnickich i dolnośląskich kopalń węgla kamiennego.

Badania próbek węgli wykonano na zestawie rentgenowskim małokątowym typu K.R.M.-1. Zestaw ten przeznaczony jest do badań subtelnych rozpraszań promieni X. Próbki w postaci proszkowej rozdrobniono w moździerzu agatowym i odsiano w celu otrzymania wymaganej granulacji. Umieszczano je następnie w odpowiednich jednakowych kuwetach. Tak przygotowane próbki zamontowano w komorze próżniowej aparatury pomiarowej i poddano działaniu promieni X (Cu<sub>w</sub>). W oparciu o analizę doboru parametrów pracy aparatury wybrano optymalne dla tych badań wartości, a więc napięcie pracy lampy 38 kV, natężenie prądu 10 mA. Rozpraszane promieniowanie po przejściu przez próbkę rejestrowano licznikiem scyntylacyjnym. Było ono następnie wzmacniane i dyskryminowane jednokanałowym analizatorem amplitudy. Z kolei zostało podane na przelicznik, a następnie na automatyczną drukarkę rejestrującą liczbę impulsów w zaprogramowanym czasie. Kąty położenia de-

### Badanie tr tury porowatej wegla ...

tektore mierzono w interwale od 3 min. kątowych w stosunku do wartości maksymalne, promieniowania na wprost, aż do 30 min. kątowych wartości położenia sondy, gdzie natężenie promieniowania ustalało się na jednakowym poziomie. Czas pomiaru jednej pozycji detektora określanej co 1 min kątewa wynosił 40 s.

## 5. WYNIKI BADAN

Badania próbek węgla opierają się na analizie krzywych zdjętych w zależności; natężenia promieniowania rozpraszanego w funkcji wielkości kata rozpraszania (rys. 3).



Rys. 3. Krzywe małokątowych rozpraszań promieniowania X funkcji I =  $f(\theta)$ a - próbka z kopalń Zagłębia Dolnośląskiego (w szczególności z kop. Nowa Ruda) b - próbka z kopalń Zagłębia Rybnickiego (z kop. Suszec), c - próbka z kopalń Zagłębia Górnośląskiego (z kop. Wujek)

Uzyskane dane pomiarowe opracowano w następujący sposób:

- a) dla każdej wartości kąta rozpraszania 0 wyliczono związek: r = amin0, gdzie a oznacza odległość detektora od próbki,
- b) dla každej wartości kąta 0 wyliczono I.l oraz I.l<sup>3</sup>, gdzie I jest natężeniem promieniowania rozpraszanego, liczone w impulsach na 40 s, 1, jest odległością detektora od wiązki na wprost.

- c) wykreślono krzywe rozkładu I =  $f(\Theta)$  i ekstrapolując krzywą z osią I uzyskano wartości I dla 1 i 2 min kątowych,
- c) sporządzono wykres I.1 = f(1) (rys. 2) w celu wyznaczenia stałej Q, równanie (4) oraz wykres I.1<sup>3</sup> =  $f(1^3)$  (rys. 3) dla wyznaczenia stałej K równanie (2),
- e) uzyskane wartości pozwoliły w oparciu o równania (3) i (6) wyznaczyć powierzchnie właściwe węgli.

Całościowe wyniki obliczeń zamieszczono poniżej.

Tabela 1

and agreed by pointer termine and being and outpointer problem wight				
Nazwa próbki		$Q\left[\frac{imp.mm^2}{40 \text{ s}}\right]$	$\kappa \left[\frac{100.mm^2}{40 s}\right]$	$s_{R}\left[\frac{m^{2}}{g}\right]$
3	Zagłębie Rybnik	2280	1740	210
5	H	1840	1040	155
6	8	1550	9 <b>2</b> 0	155
7	н	1950	1500	200
8	н	3025	2400	200
9	Dolny Slask	1100	660	400
10	17 M	400	670	440
11	Górny Śląsk	840	8400	270

Parametry Q i K uzyskane na podstawie krzywych rozpraszań małokątowych promieniowania X oraz wyliczone powierzchnie właściwe dla odpowiednich próbek węgl:

### 6. WNIOSKI

Zastosowana technika pomiarowa rozpraszań małokątowych promieni X na próbkach węgla dla badań strukturalnych i oszacowań powierzchni właściwych stanowi jedną z oryginalnych technik, przede wszystkim z uwagi na penetrację promieniowania X w mikroobszarach niedostępnych do wykrycia innymi metodami. Uzyskane wartości powierzchni właściwych są większe aniżeli wyliczone za pomocą innych metod (np. adsorpcyjnych), co jest spowodowane objęciem przez pomiar całkowitej struktury porowatej.

Znaczenie struktury porowatej węgli okazuje się ważne nie tylko z technologicznego punktu widzenia, ale również ze względu na związek pomiędzy własnościami strukturalnymi węgli a skłonnościami ich do występowania wybuchów i wyrzutów kopalnianych.

Uzyskane wartości powierzchni właściwych dla 8 próbek węgli pobranych z kopalń węgla kamiennego Zagłębia Rybnickiego, Dolnośląskiego i Górnośląskiego różnią się między sobą co do wielkości powierzchni właściwych. Najwyższe wartości uzyskano dla próbek węgli pobranych z kopalń w Zagłębiu Dolnośląskim. Znajduje to potwierdzenie w literaturze przedmiotu, między innymi w [3].

132

### Badanie struktury porowatej węgla ...

## LITERATURA

1 ETTINGER J.L., KORSUM V.V.: Chim. Tvierd. Topl. No 5 1975.

[2] KIELCEW N.W.: Podstawy tech. adsorpcyjnej. WNT Warszawa 1980.

[3] GIERULSKA P., TENGLER Sz.: Chemik t. 30, nr 10, 1977.

- [4] GUINIER A., FOURNET G.; Small Angle Scattering of X-rays Willey New York 1955.
- 5 PORCD G. Kolloid Z. No 83, 1951.
- [6] POROD G .: Kolloid Z. No 83, 1959.
- [7] SPITZER Z., ULICKY L.: Fuel t. 55, No 1, 1976.
- 8 PELZBAUER et al. Carbon, t. 17, No 6, 1979.

Recenzent: prof. dr hab. inż. Zdzisław Kłeczek

Wpłynęło do Redakcji 2.02.1982 r.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОРИСТОИ СТРУКТУРЫ УГЛЯ МЕТОДОМ МАЛОУГЛОВЫХ РАССЕЯНИИ Х-ЛУЧЕЙ

#### Резюме

Учитывая влияние пористой структуры угля на явление взрывов и шахтных выбросов, была использована техника малоугловых рассеяний Х-лучей для проведения испытания образцов каменного угля. Опираясь на теории Гумнера и Порода, на основании полученных кривых определили величину удельных поверхностей. Применяемая техника измерения дает возможность пенетрации во внутрь структуры, информируя о микропорах невозможных для обнаружения другими измерительными методами. Избегается тоже опибок при измерениях, вытекающих из воздействия между адсорбатами и адсорбентами.

EXAMINATION OF PORCUS STRUCTURE OF COAL USING THE METHOD OF SMALL-ANGLE SCATTERING OF X-RAYS

### Sammary

Taking into account the influence of porous structure of coal on colliery explosions and outbursts, the technique of small-angle scattering of X-rays has been used to examine coal samples. According to Guiner and Porod's theory, on the basis of obtained curved lines the magnitude of specific surfaces has been estimated. The applied measuring technique enables penetration into the coal structure. It gives information about micropores indetectable for other measuring methods.

Measurement errors resulting from the influence between adsorbats and adorbents are thus also avoided.