

Stanisław DUBER  
Sławomira PUSZ  
Zakład Karbochemii PAN  
Barbara K. KWIECIŃSKA  
Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków

## WPLYW OBRÓBKI TERMICZNEJ NA TEKSTURĘ WITRYNITU POLSKICH WĘGLI ANTRACYTOWYCH

**Streszczenie.** Zdolność refleksyjna dobrze charakteryzuje strukturę chemiczną podstawowych jednostek strukturalnych (BSU) oraz teksturę antracytów. Obróbka termiczna powoduje zmiany własności optycznych antracytów odzwierciedlające wzrost lub pogorszenie ich wewnętrznego uporządkowania. Niniejszy artykuł opisuje charakter zmian tekstury wityrynitów polskich węgli antracytowych pod wpływem obróbki termicznej w zakresie temperatur 400 – 1000°C w oparciu o pomiary zdolności refleksyjnej.

## THE INFLUENCE OF THERMAL TREATMENT ON THE VITRINITE TEXTURE OF POLISH ANTHRACITES

**Summary.** Optical properties of anthracites well characterise their texture and chemical structure of basic structural units. Thermal treatment of anthracites causes changes in their optical properties which demonstrate the increase or decrease of textural order. This paper presents the changes of the vitrinite texture of polish anthracites during thermal treatment in temperatures between 400 °C to 1000 °C based on the measurements of their reflectance values.

### Wstęp

Antracyty są naturalnymi materiałami węglowymi o specyficznych własnościach fizycznych i chemicznych, znajdującymi szerokie zastosowanie w procesach wytwarzania syn-

tetycznych produktów węglowych. Fizykochemiczne własności antracytów są efektem ich wewnętrznej tekstury, czyli sposobu przestrzennego ułożenia podstawowych jednostek strukturalnych (BSU) [1]. Teksturę antracytów dobrze charakteryzują ich własności optyczne (indykatrysa refleksyjności). W zależności od rodzaju tekstury antracytów indykatrysa refleksyjności przyjmuje różne kształty pokazujące czy charakter tekstury jest jednoosiowy czy dwuosiowy lub pozytywny czy negatywny [2,3]. Stwierdzono, że wysoko uwęglone węgle kamienne i antracyty mają najczęściej teksturę dwuosiową ujemną [4,5,6,7].

Podczas obróbki termicznej tekstura antracytów ulega przebudowie polegającej na zmianie przestrzennego ułożenia BSU w kierunku wzrostu lub zmniejszenia ich wzajemnego uporządkowania [8]. Charakter tych zmian koresponduje ze zmianami wartości zdolności refleksyjnej antracytów [9].

Celem pracy jest pokazanie zmian struktury i tekstury węgla antracytowych, jakie zachodzą pod wpływem obróbki termicznej do 1000°C.

## Część eksperymentalna

Do badań wybrano dwa węgle antracytowe; z kopalni Moszczenica - MO (Górnośląskie Zagłębie Węglowe) i z kopalni Wałbrzych - WB (Dolnośląskie Zagłębie Węglowe). Charakterystykę chemiczną i petrograficzną próbek wyjściowych przedstawiono w tabeli 1. Podstawowym składnikiem petrograficznym antracytów są macerały grupy wityritu stanowiące ponad 80% materii organicznej. Z tego względu mówiąc o fizykochemicznych własnościach antracytów mówimy właściwie o własnościach wityritu.

Tabela 1

Skład chemiczny i petrograficzny oraz średnia wartość refleksyjności wityritu antracytów surowych

Próbka	Skład chemiczny [% wag.]					Skład petrograficzny [% obj.]			R <sup>o</sup> <sub>m</sub> [%]
	V <sup>daf</sup>	A <sup>d</sup>	C <sup>daf</sup>	H <sup>daf</sup>	(O+N) <sup>daf</sup>	Vt	I	L	
MO	5.4	4.2	92.3	2.8	4.4	88.8	11.2	0.0	3.10
WB	9.2	8.9	90.4	3.8	5.1	96.7	3.3	0.0	2.11

Próbki węgla o uziarnieniu  $0.2 \text{ mm} < z < 1.25 \text{ mm}$  poddawano wygrzewaniu do temperatur  $400^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$ ,  $800^\circ\text{C}$  i  $1000^\circ\text{C}$  w atmosferze azotu. Podczas obróbki termicznej temperatura wzrastała z szybkością  $4^\circ\text{C}/\text{min}$ . W temperaturze finalnej próbki były przetrzymywane 1 h, a następnie chłodzone pod azotem do temperatury pokojowej.

Zarówno dla antracytów surowych, jak i obrobionych termicznie wykonano pomiary maksymalnej ( $R_{\max}$ ) i minimalnej ( $R_{\min}$ ) wartości refleksyjności. Pomiary przeprowadzano na nieorientowanych ziarnach wityritu, przy użyciu mikroskopu do światła odbitego typ Axioskop MPM-200 (Opton, Niemcy), w świetle spolaryzowanym  $\lambda = 546 \text{ nm}$ , w imersji.

Na podstawie wyników pomiarów przy użyciu zmodyfikowanej metody Kilby'ego [10] obliczono główne osie ( $R_{\text{MAX}}$ ,  $R_{\text{INT}}$ ,  $R_{\text{MIN}}$ ) i zdefiniowano indykatory refleksyjności. Obliczono również parametry indykatory  $R_{\text{ev}}$ ,  $R_{\text{st}}$  i  $R_{\text{am}}$  [2]. Rezultaty pomiarów i obliczeń przedstawiono w tabeli 2.

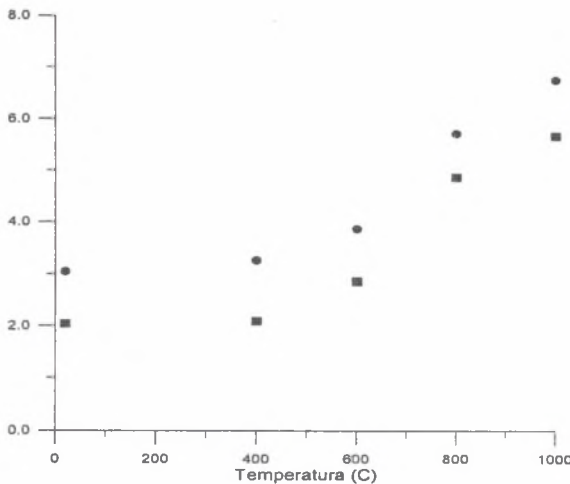
Tabela 2

Parametry optyczne (zmierzone i obliczone) surowych  
i obrobionych termicznie antracytów

Próbka	Wartości pomiarów			Główne osie indykatory			Parametry indykatory		
	$R_{\max}$	$R_{\min}$	$R_{\text{mean}}$	$R_{\text{MAX}}$	$R_{\text{INT}}$	$R_{\text{MIN}}$	$R_{\text{ev}}$	$R_{\text{st}}$	$R_{\text{am}}$
MO sur.	3.33	2.89	3.10	3.46	3.20	2.54	3.04	-14.09	0.060
MO 400	3.59	3.13	3.35	3.69	3.50	2.68	3.26	-19.71	0.063
MO 600	4.25	3.69	3.96	4.47	4.10	3.15	3.86	-14.54	0.067
MO 800	6.42	5.43	5.90	6.75	6.25	4.42	5.71	-18.85	0.081
MO 1000	7.67	6.39	6.99	8.04	7.46	5.12	6.75	-19.33	0.087
WB sur.	2.30	1.95	2.11	2.38	2.25	1.58	2.04	-21.29	0.080
WB 400	2.34	1.99	2.16	2.45	2.27	1.64	2.09	-17.79	0.077
WB 600	3.46	3.10	3.27	3.68	3.48	1.82	2.86	-24.38	0.131
WB 800	6.21	5.12	5.63	6.33	6.11	2.97	4.86	-26.65	0.141
WB 1000	6.71	5.44	6.04	6.86	6.53	4.05	5.66	-23.83	0.102

## Dyskusja wyników

Wyniki pomiarów pokazały, że dla obydwóch antracytów wartości maksymalne i minimalne zdolności refleksyjności wzrastają wraz ze wzrostem temperatury obróbki. W zakresie temperatur 600°C do 1000°C następuje wyraźnie większy przyrost wartości refleksyjności niż w temperaturze poniżej 600°C. Wzrost maksymalnej refleksyjności spowodowany jest utratą części lotnych oraz wzrostem liczby i stopnia uporządkowania warstw aromatycznych w antracytach. Powyższe procesy powodują, że podczas obróbki termicznej następują również zmiany liczby i kształtu porów występujących w antracytach. Zmiana charakteru porowatości antracytów znajduje odzwierciedlenie we wzroście lub spadku wartości ich minimalnej refleksyjności.



Rys.1. Zmiana parametru  $R_{ev}$  indykatory refleksyjności w funkcji temperatury wygrzewania (■ - WB, ● - MO)

Fig. 1. The variability of  $R_{ev}$  parameter values versus the temperatures of treatment (■ - WB, ● - MO)

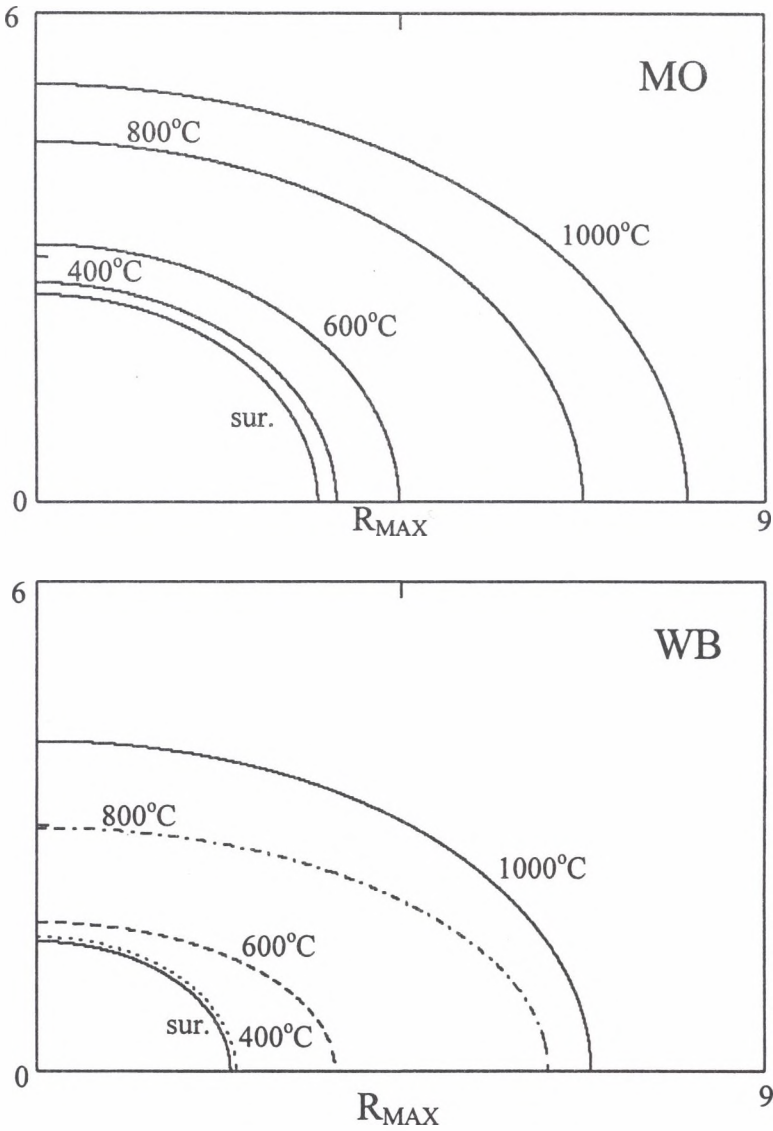
Wartości maksymalnej i minimalnej refleksyjności pozostają w ścisłym związku z wartością parametru  $R_{ev}$ , który charakteryzuje chemiczną strukturę podstawowych jednostek strukturalnych [10]. Wzrost tego parametru wraz ze wzrostem temperatury obróbki wskazuje na porządkowanie struktury BSU pod wpływem temperatury (rys.1).

Wartości parametrów  $R_{st}$  i  $R_{am}$  nie zależą od struktury chemicznej BSU, ale są raczej związane z ich

wzajemnym przestrzennym ułożeniem, czyli teksturą antracytu.

Nie zaobserwowano związku pomiędzy zmianami wartości parametru  $R_{st}$ , opisującego charakter optyczny antracytów, a temperaturą ich wygrzewania.

Parametr  $R_{am}$  pokazujący anizotropię tekstury zmienia się w różny sposób dla badanych antracytów. W przypadku antracytu Moszczenica zmiana jest niewielka i zachodzi w sposób ciągły w całym zakresie temperatur. W przypadku antracytu Wałbrzych zmiana jest silniejsza, a anizotropia tekstury wzrasta skokowo w temperaturze 600°C (rys.2).



Rys.2. Przekrój w płaszczyźnie  $R_{MAX}/R_{MIN}$  indykatrix refleksyjności badanych próbek wygrzanych w różnych temperaturach

Fig. 2. Sections in  $R_{MAX}/R_{MIN}$  plane of Reflectance Indicating Surface of the samples thermally treated in different temperatures

## Wnioski

Podczas wygrzewania antracytów w temperaturze do 1000°C zaobserwowano zmiany zdolności refleksyjnej wityrynytu wskazujące na zmiany teksturalne.

1. Wartości refleksyjności  $R_{\max}$  i  $R_{\min}$  rosną wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania próbek. Większy wzrost zaobserwowano w przedziale temperatur 600-800°C niż w temperaturze poniżej 600°C.
2. Silny wzrost wartości parametru  $R_{ev}$  wskazuje na duże zmiany w strukturze chemicznej podstawowych jednostek strukturalnych (BSU) wityrynytu.
3. Nie stwierdzono wpływu obróbki termicznej antracytów na charakter optyczny wityrynytu – brak wyraźnych zmian wartości parametru  $R_{st}$ .
4. Anizotropia tekstury, reprezentowana przez parametr  $R_{am}$ , zmienia się nieznacznie. Dla antracytu Moszczenica zachodzi w sposób ciągły w całym zakresie temperatur, podczas gdy dla antracytu Wałbrzych wzrasta skokowo w temperaturze 600°C.

## LITERATURA

1. Rouzaud J.N., Oberlin A.: The characterization of coals and cokes by transmission electron microscopy, in: "Advanced methodologies in coal characterization", Elsevier, Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo, 1990, s. 311-355.
2. Kilby W.E.: Recognition of vitrinite with non-uniaxial negative reflectance characteristics. *Int. J. Coal Geology* 9, 1988, s. 267-285.
3. Kilby, W.E.: Vitrinite reflectance measurement - some technique enhancements and relationships. *Int. J. Coal Geology* 19, 1991, s. 201-218.
4. Grieve D.A.: Biaxial vitrinite reflectance in coals of the Elk Valley coalfield, southeastern British Columbia, Canada. *Int. J. Coal Geology* 19, 1991, s. 185-200.
5. Komorek J., Pozzi M.: Optical anisotropy of coal from Jastrzebie Fold (Upper Silesian Coal Basin). *Geological Quarterly* 40,(3), 1996, s. 393-406.

6. Langenberg W., Kalkreuth W.: Reflectance anisotropy and syn-deformational coalification of the Jewel seam in the Cadomin area, Alberta, Canada. *Int. J. Coal Geology* 19, 1991, s. 303-317.
7. Levine J.R., Davis A.: Reflectance anisotropy of Upper Carboniferous coals in the Appalachian foreland basin, PA, USA. *Int. J. Coal Geology* 13, 1989, s. 341-373.
8. Oberlin A.: Carbonization and graphitization. *Carbon* 22, 1984, s. 521-541.
9. Pusz S., Duber S.: Extended Abstracts of Eurocarbon (Science and Technology of Carbon), Changes of optical properties of carbon materials during thermal treatment, 1998, Strasbourg, France.
10. Duber S., Pusz S., Kwiecińska B.K., Rouzaud J.N.: On the optically biaxial character and heterogeneity of anthracites, *Int. Journal of Coal Geol.*, 44, 2000, s. 227-250.

Recenzent: Dr hab. inż. Bronisława Hanak

---

Badania sfinansowane przez Komitet Badań Naukowych - grant nr 6 P04 D 074 17

## Abstract

Anthracites are the natural carbon materials which have specific physical and chemical properties. These properties are the effect of internal texture i.e. spatial arrangement of basic structural units (BSU) of anthracites. Thermal treatment of anthracites causes the changes in their texture which can be manifested in an increase or a decrease of textural order. The character of rearrangement of anthracites textures corresponds to the changes of their reflectance values.

Optical characteristics of anthracites is well illustrated by the three dimensional ellipsoid called the reflectance indicating surface (RIS). Its shape and dimensions, determined according to Kilby's method, characterize textural anisotropy and chemical structure of basic structural units (BSU) of anthracites.

This paper presents the study of the changes of the vitrinite texture of two Polish anthracites; Moszczenica from the Upper Silesian Coal Basin and Walbrzych from the Lower Silesian Coal Basin. They are thermally treated to the temperatures 400, 600, 800 and 1000 °C



values were made for the initial as well as for the thermally treated samples. The RIS parameters ( $R_{st}$ ,  $R_{ev}$ ,  $R_{am}$ ) were also calculated according to Kilby's method for all samples studied.

It was found that the maximum and minimum reflectance values increase together with the temperature of treatment in the case of both anthracites. Greater increase of reflectance values was observed for the temperatures above 600°C.

The changes of  $R_{ev}$  parameter are very similar to that of reflectance values. Its strong increase indicates the changes in chemical structure of basic structural units of anthracites.

No influence of thermal treatment to the temperature of 1000°C on the optical character of anthracites was observed.

$R_{am}$  parameter showing the anisotropy of the texture changes little but in different way for both anthracites. In the case of Moszczenica it changes gradually in a whole range of the temperature of treatment, while in the case of Walbrzych the changes are stronger and the anisotropy of the texture suddenly increases at the temperature of 600°C.