

# Analiza modyfikacji wskaźnika stopnia uwęglenia w metodzie graficzno-statystycznej badania struktury paliw stałych według Jurkiewicza

KATARZYNA CZERW, DOMINIKA MIGDAŁ

AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Energetyki i Paliw; 30-059 Kraków, al. A. Mickiewicza 30

## Streszczenie

Graficzno-statystyczne metody przedstawiania wyników analizy elementarnej stanowiły podstawę systematyki paliw stałych od czwartej dekady XX wieku. W Polsce badania w tym zakresie prowadził Jurkiewicz. Opracowana przez niego metoda koreluje parametry struktury z zawartością pierwiastka węgla C. Aktualnie stosowanym parametrem określającym stopień uwęglenia węgla jest refleksyjność wityrnytu. Celem pracy było sprawdzenie i porównanie zależności parametrów struktury wyznaczonych metodą Jurkiewicza względem refleksyjności wityrnytu oraz parametru klasycznie stosowanego w metodzie. Wykazano, że refleksyjność lepiej koreluje z wskaźnikiem aromatyzacji N i teoretyczną liczbą pierścieni w cząsteczce modelowej B. Natomiast zmienność parametru B dla określonej ilości atomów tlenu przypadających na jedną cząsteczkę modelową  $\alpha$  lepiej ujmować względem zawartości pierwiastka C niż względem refleksyjności R.

**Słowa kluczowe:** węgiel, refleksyjność wityrnytu, metoda graficzno-statystyczna Jurkiewicza

## 1. Wstęp

Węgiel kamienny to palna skała osadowa pochodzenia organicznego, głównie fitogenicznego. Charakteryzuje się dużą rozciągłością obszaru występowania w porównaniu do nieznacznej grubości pokładów, która waha się od kilku milimetrów do kilkudziesięciu metrów. Heterogeniczność węgla kamiennego jest konsekwencją silnego zróżnicowania budowy wyjściowego materiału węglotwórczego i różnic w przebiegu procesów uwęglania. W procesie tworzenia się złóż węglowych składniki pochodzenia roślinnego ulegają przemianie obejmującej dwa zasadnicze etapy. Faza biochemiczna polega na przekształceniu materii organicznej gromadzącej się w geosynklinach i zalanej wodą w kwasy huminowe o aromatycznej strukturze w procesach fizykochemicznych i reakcjach chemicznych, przy udziale organizmów bakteryjnych aerobowych i anaerobowych. Faza geochemiczna zachodzi pod wpływem czynników geologicznych w pokrytym warstwą nieprzepuszczalnego osadu torfie i obejmuje procesy metamorfizmu dynamicznego i termicznego. Na tym etapie zachodzą przemiany i reakcje, których efektem jest wzrost zawartości pierwiastka węgla C i stopniowe zmniejszanie się udziału pierwiastków tlenu O oraz wodoru H w węglu. Procesowi towarzyszy odłączanie cząsteczek wody  $H_2O$ , ditlenku węgla  $CO_2$  i metanu  $CH_4$ , w przypadku antracytów również wodoru  $H_2$ .

Struktura węgla kamiennego była i jest przedmiotem badań. Ich analiza doprowadziła do powstania wielu koncepcji budowy węgla i modeli jego chemicznej i fizycznej struktury. Modele fizyczne budowy węgla są efektem rozważań na temat budowy węgla na poziomie submikrostrukturalnym. Opisują one fizykochemiczne właściwości węgla w oparciu o naturę tworzących go makromolekuł. Pod pojęciem chemicznej struktury węgla rozumie się przestrzenne rozmieszczenie atomów pierwiastków oraz rodzaj występujących pomiędzy nimi wiązań tworzących substancję węglową. Początki badań struktury chemicznej węgla oparte były na analizie elementarnej, badaniu produktów rozkładu, utlenienia i uwodornienia węgla. Później włączono do metodyki badań rentgenografię i spektrografię, ekstrakcję oraz analizę fizyczną, jak wyznaczanie gęstości rzeczywistej i powierzchni wewnętrznej. Stosowane są również zaawansowane metody analizy

chemicznej, w tym paramagnetyczny rezonans elektronowy, magnetyczny rezonans jądrowy, spektrometria masowa wysokorozdzielcza z jonizacją polem elektrycznym (Jasieńko, 1995; Mathews, Chaffee, 2012; Żyła, 2000). Na podstawie ogromnej liczby danych dotyczących budowy węgla kamiennego uzyskanych na przestrzeni lat, powstało wiele modeli chemicznej budowy węgla. Modele te mają charakter statystyczny, co spowodowane jest niejednorodnością struktury węgla. Mimo to, wielu autorów starało się za pomocą wzoru chemicznego wyrazić budowę jednostki węgla.

Graficzno-statystyczne metody przedstawiania wyników analizy elementarnej paliw stanowiły integralną część szeregu systematyk paliw stałych, począwszy od czwartej dekady XX wieku. Metodą najbardziej znaną jest metoda graficzno-statystyczna dla badania struktury paliw stałych Van Krevelena. Bazując na wynikach analizy elementarnej i szeregu addytywnych właściwości badanych surowców, van Krevelen wyznaczył kilka charakterystycznych parametrów opisujących przeciętną średnią jednostkę strukturalną węgla. Zastosował szereg uproszczeń i założeń, w tym brak podwójnych wiązań olefinowych, występowanie tlenu tylko w grupach  $-OH$  i  $-O-$ , zaś wszystkich parafinowych atomów węgla C pod postacią grup  $-CH_2-$ . Parametrami wyznaczonymi przez Van Krevelena były: wskaźnik wodorowy  $H/C$ , wskaźnik kondensacji pierścieniowej, zawartość węgla aromatycznego  $C_{ar}$ , aromatyczność  $f_{ar}$  (van Krevelen, 1950; van Krevelen, Chermin, 1954; van Krevelen, Schuyer, 1959). Równoległe do prac prowadzonych przez Van Krevelena, w Polsce badania prowadził Jurkiewicz (Jurkiewicz, 1950; Jurkiewicz, Zieliński, 1955). Opracowana przez niego metoda graficzno-statystyczna badania struktury naturalnych paliw stałych bazowała wyłącznie na wynikach analizy elementarnej i pomimo zastosowania uproszczeń umożliwiła zobrazowanie przemian zachodzących w procesie naturalnego uwęglenia i przedstawienie systematyki paliw stałych w układzie prostokątnym trójskładnikowym C–H–O. Obie metody pochodzą z lat pięćdziesiątych XX wieku, dlatego też korelują parametry struktury z zawartością pierwiastka węgla C lub części lotnych (Jasieńko, 1995; Jurkiewicz, Rosiński, 1968). Aktualnie parametrem klasyfikacyjnym węgla jest zdolność odbicia światła wityrytu, zwana refleksyjnością wityrytu. Szereg doświadczeń wykazał, iż refleksyjność wityrytu bardzo dobrze oddaje stopień uwęglenia i zmiany właściwości substancji węglowej spowodowane metamorfizmem. Stąd refleksyjność umożliwia nie tylko klasyfikację węgla ale także podaje kierunek wykorzystania węgla, co sprawia, że parametr ten stał się bardziej popularny i częściej używany niż zawartość części lotnych czy zawartość pierwiastka C.

Celem pracy jest sprawdzenie korelacji parametrów struktury wyznaczonych metodą Jurkiewicza względem refleksyjności wityrytu, będącego wspólnie stosowanym parametrem określającym stopień uwęglenia, oraz względem zawartości pierwiastka węgla C, czyli parametru klasycznie stosowanego w metodzie, dla węgla krajowych i zagranicznych.

## 2. Metoda graficzno-statystyczna badania struktury naturalnych paliw stałych według Jurkiewicza

Analiza elementarna paliw stałych polega na oznaczeniu zawartości podstawowych pierwiastków tworzących substancję organiczną, czyli węgla C, wodoru H, tlenu O, azotu N i siarki S. W przypadku węgla udziały pierwiastków są zależne od stopnia metamorfizmu. Wraz ze wzrostem stopnia uwęglenia rośnie zawartość pierwiastka C natomiast maleje zawartość wodoru i spada udział tlenu. Atomy węgla C występują w węglu jako: wysoko skondensowane układy węglowodorowe; skondensowane układy heterocykliczne wraz z tlenem, azotem i siarką; węglowodory o niskim stopniu kondensacji, dające w wyniku utlenienia kwasy o rdzeniu benzenowym; układy alifatyczne (Jasieńko, 1995). W metodzie Jurkiewicza podstawę rozważań stanowią wyniki analizy elementarnej tylko trzech pierwiastków, tj. węgla C, wodoru H i tlenu O, w postaci udziałów wagowych ( $C_w, H_w, O_w$ ) lub atomowych ( $C_A, H_A, O_A$ ). Przyjęto założenie, że na całkowitą masę substancji węglowej składają się tylko te trzy pierwiastki. Inne, jak siarka S, azot N, fosfor P, zostały pominięte (Jurkiewicz, 1950; Jurkiewicz, Zieliński, 1955).

Dla związków organicznych ujętych w systematyce paliw stałych przyjęto wzór ogólny  $C_nH_mO_a$ . Na podstawie porównania naturalnych produktów uwęglenia i modelowych szeregów homologicznych tzw. „plastrów heksagonalnych” i sposobu ich kondensacji, wzór szeregów homologicznych rozważanych w modelu Jurkiewicza wyrażono jako:  $C_{3/8N^2}H_{3/2N}O_a$ . Związki aromatyczne tego szeregu utworzone są z pierścieni aromatycznych i układają się w kształt symetrycznych sześcioboków a zwiększanie się meru związany jest ze wzrostem ilości atomów węgla oraz wodoru (Jurkiewicz, 1950; Jurkiewicz, Zieliński, 1955). Liczba porządkowa R określa kolejny węglowodór w szeregu homologicznym.

Stopień nasycenia substancji złożonej np. węgla lub związków organicznych, na podstawie jej analizy elementarnej, wyrażono parametrem  $N$  nazwanym wskaźnikiem aromatyzacji, który daje wyobrażenie statystyczne o szkielecie węglowodorowym i ujęty jest wzorem (Jurkiewicz, 1950; Jurkiewicz, Zieliński, 1955):

$$N = \frac{C_W}{3H_W} \quad (1)$$

Kolejnym wskaźnikiem jest parametr określający teoretyczną liczbę pierścieni w danym węglodorze  $B$  wyrażony wzorami (Jurkiewicz, 1950; Jurkiewicz, Zieliński, 1955):

$$B = \frac{3N^2 - 12N + 16}{16} \quad (2)$$

lub

$$B = 3R^2 - 3R + 1 \quad (3)$$

Następnym wykorzystanym w tej metodzie parametrem jest  $\alpha$ , czyli wskaźnik podający ilości atomów tlenu przypadających na jedną cząsteczkę modelową, opisany formułą (Jurkiewicz, 1950; Jurkiewicz, Zieliński, 1955):

$$\alpha = \frac{C_W \cdot O_W}{32H_W^2} \quad (4)$$

### 3. Baza danych wejściowych i parametry struktury węgla

**Tab. 1a.** Zawartość pierwiastków C, H, O i refleksyjność wybranych węgla  
(A: Marques i in., 2009; B: Dai i in., 2015; C: Dudzińska, 2014; D: Pusz i in., 2009)

Lp.	C <sup>daf</sup> (%)	H <sup>daf</sup> (%)	O <sup>daf</sup> (%)	R (%)	Kraj
1	2	3	4	5	6
1 <sub>C</sub>	79,69	8,53	11,78	0,51	Polska
2 <sub>C</sub>	85,03	4,87	8,63	0,72	Polska
3 <sub>C</sub>	84,39	5,29	9,01	0,7	Polska
4 <sub>C</sub>	88,45	4,81	4,71	0,92	Polska
5 <sub>C</sub>	86,89	4,83	6,82	0,01	Polska
6 <sub>C</sub>	84,34	3,99	7,49	0,78	Polska
7 <sub>D</sub>	88,66	5,4	4,9	1,22	Polska
8 <sub>D</sub>	86,21	5,46	8,1	0,92	Polska
9 <sub>D</sub>	82,67	5,99	7,81	0,77	Polska
10 <sub>A</sub>	90,7	3,3	4,61	2,16	Hiszpania
11 <sub>A</sub>	90,7	3,2	3,76	2,44	Hiszpania
11 <sub>A</sub>	90,9	2,9	4,87	2,62	Hiszpania
12 <sub>A</sub>	88,6	2,6	6,78	2,98	Hiszpania
13 <sub>A</sub>	90,6	2,6	5,99	3,39	Hiszpania
14 <sub>A</sub>	92,2	2,6	3,45	2,88	Hiszpania
15 <sub>A</sub>	86,7	3,1	7,32	2,3	Hiszpania
16 <sub>A</sub>	91	2,9	4,27	2,3	Hiszpania
17 <sub>A</sub>	91,3	3,2	3,33	2,6	Hiszpania
18 <sub>A</sub>	89,8	3,2	6,87	2,41	Hiszpania
19 <sub>A</sub>	89	3	7,01	2,37	Hiszpania
20 <sub>A</sub>	92,2	3	2,14	2,43	Hiszpania
21 <sub>A</sub>	92,1	3	1,34	2,58	Hiszpania
22 <sub>A</sub>	92,1	3	2,56	2,62	Hiszpania
23 <sub>A</sub>	88,2	3,4	6,79	2,29	Hiszpania
24 <sub>A</sub>	91,5	2,8	4,56	2,81	Hiszpania
25 <sub>A</sub>	92,7	2,7	2,73	2,79	Hiszpania

1	2	3	4	5	6
26 <sub>A</sub>	92,8	3,3	1,98	2,66	Hiszpania
27 <sub>A</sub>	94,8	1,9	1,11	5,06	Portugalia
28 <sub>A</sub>	95	1,9	2,04	5,58	Portugalia
29 <sub>A</sub>	94,2	1,8	2,73	5,31	Portugalia
30 <sub>A</sub>	94,2	2	1,13	4,68	Portugalia
31 <sub>A</sub>	95,1	1,9	2,43	5,27	Portugalia
32 <sub>A</sub>	95,8	1,3	1,73	6,25	Portugalia
33 <sub>A</sub>	96,1	1,2	2,19	5,54	Portugalia
34 <sub>A</sub>	95,9	1,3	1,93	6,2	Portugalia
35 <sub>A</sub>	96,3	1,2	1,19	5,79	Portugalia
36 <sub>A</sub>	96,2	1,2	1,26	5,4	Portugalia
37 <sub>A</sub>	96,2	1,3	1,09	5,28	Portugalia
38 <sub>A</sub>	97	0,6	2,01	4,96	Peru
39 <sub>A</sub>	95,7	0,4	2,98	5,07	Peru
40 <sub>A</sub>	94,2	0,5	4,04	4,89	Peru
41 <sub>A</sub>	97,4	0,5	1,19	4,9	Peru
42 <sub>A</sub>	95,2	0,5	3,41	5,74	Australia
43 <sub>A</sub>	99,5	0,1	0,12	8,72	Mozambik
44 <sub>A</sub>	99,4	0,1	0,18	8,69	Kanada
45 <sub>B</sub>	86,94	4,23	4,87	1,04	Chiny
46 <sub>B</sub>	85,23	4,09	6,09	1,01	Chiny
47 <sub>B</sub>	88,53	4,41	5,61	1	Chiny

Niezbędne dane bazowe pozyskano z sześciu artykułów naukowych zawierających obszerną charakterystykę węgla, w tym wyników analizy elementarnej i refleksyjności, pochodzących z różnych państw i kontynentów. Zawartość pierwiastków węgla C, wodoru H i tlenu O oraz refleksyjność węgla R zebrano i przedstawiono w Tab. 1, podzielonej na sekcje a-c, ze względu na różnice w sposobie prezentacji danych w materiałach źródłowych, tj. podanie wyników analizy elementarnej w przeliczeniu na stan suchy i bezpopiołowy (daf), suchy (d) lub analityczny (a). Symbole literowe w numeracji próbek odpowiadają źródłowym pozycjom literaturowym umieszczonym w opisie tabeli.

**Tab. 1b.** Zawartość pierwiastków C, H, O i refleksyjność wybranych węgla (E: Mastalerz i in., 2009)

Lp.	C <sup>d</sup> (%)	H <sup>d</sup> (%)	O <sup>d</sup> (%)	R (%)	Kraj	A <sup>d</sup> (%)	C <sup>daf</sup> (%)	H <sup>daf</sup> (%)	O <sup>daf</sup> (%)
1 <sub>E</sub>	75,47	5,49	7,76	0,62	USA	6,74	80,92	5,89	8,32
2 <sub>E</sub>	70,4	5	7,7	0,67	USA	11,37	79,43	5,64	8,69
3 <sub>E</sub>	64,9	4,3	5,2	1,07	USA	20,89	82,04	5,44	6,57
4 <sub>E</sub>	60,3	3,1	5,6	1,93	USA	25,71	81,17	4,17	7,54
5 <sub>E</sub>	50,3	2,1	11,7	2,73	USA	33,93	76,13	3,18	17,71
6 <sub>E</sub>	47,1	1,7	14	3,46	USA	35,41	72,92	2,63	21,68
7 <sub>E</sub>	48,6	1,7	13,6	3,85	USA	34,11	73,76	2,58	20,64
8 <sub>E</sub>	64	1,5	2	5,03	USA	29,55	90,84	2,13	2,84

**Tab. 1c.** Zawartość pierwiastków C, H, O i refleksyjność wybranych węgla (F: Wang, Liu, 2015)

Lp.	C <sup>a</sup> (%)	H <sup>a</sup> (%)	O <sup>a</sup> (%)	R (%)	Kraj	A <sup>d</sup> (%)	C <sup>daf</sup> (%)	H <sup>daf</sup> (%)	O <sup>daf</sup> (%)
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1 <sub>F</sub>	89,1	1	2,9	3,76	Chiny	32,2	92,81	1,04	3,02
2 <sub>F</sub>	92,6	1,3	2,9	5,16	Chiny	26,5	96,20	1,34	3,00
3 <sub>F</sub>	93,8	1,3	3,3	4,66	Chiny	24,7	95,27	1,34	3,02
4 <sub>F</sub>	92,7	1,4	3,1	3,85	Chiny	23,9	94,60	1,44	3,01
5 <sub>F</sub>	93,5	1,3	3,4	3,03	Chiny	21,5	95,20	1,33	3,52
6 <sub>F</sub>	91,3	1,5	3,8	2,61	Chiny	20,4	93,97	1,54	3,91
7 <sub>F</sub>	88,6	1,9	4,4	1,93	Chiny	18,1	91,34	1,96	4,54
8 <sub>F</sub>	87,1	2,3	4,8	1,62	Chiny	16,3	90,00	2,38	4,97
9 <sub>F</sub>	85,2	2,7	5,3	1,48	Chiny	14,3	88,23	2,80	5,49

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
10 <sub>F</sub>	79,6	3,1	6	0,91	Chiny	13,3	82,43	3,21	6,22
11 <sub>F</sub>	78,4	3,4	7,3	0,87	Chiny	12,2	81,52	3,54	7,59
12 <sub>F</sub>	81,4	3,1	6,9	0,96	Chiny	13,3	84,47	3,22	6,79
13 <sub>F</sub>	82,1	3,2	6,5	1,2	Chiny	13,6	85,04	3,31	6,73

Tab. 2a. Zestawienie danych wyjściowych R, N, B i  $\alpha$ 

Lp.	R (%)	N	B	$\alpha$	Lp.	R (%)	N	B	$\alpha$
1 <sub>C</sub>	0,51	3,11	0,48	0,40	24 <sub>A</sub>	2,81	10,89	15,08	1,66
2 <sub>C</sub>	0,72	5,82	2,99	0,97	25 <sub>A</sub>	2,79	11,44	16,97	1,08
3 <sub>C</sub>	0,7	5,32	2,31	0,85	26 <sub>A</sub>	2,66	9,37	10,44	0,53
4 <sub>C</sub>	0,92	6,13	3,45	0,56	27 <sub>A</sub>	5,06	16,63	40,39	0,91
5 <sub>C</sub>	0,01	6,00	3,24	0,79	28 <sub>A</sub>	5,58	16,67	40,58	1,68
6 <sub>C</sub>	0,78	7,05	5,02	1,24	29 <sub>A</sub>	5,31	17,44	44,97	2,48
7 <sub>D</sub>	1,22	5,47	2,51	0,47	30 <sub>A</sub>	4,68	15,70	35,44	0,83
8 <sub>D</sub>	0,92	5,26	2,25	0,73	31 <sub>A</sub>	5,27	16,68	40,68	2,00
9 <sub>D</sub>	0,77	4,60	1,52	0,56	32 <sub>A</sub>	6,25	24,56	95,71	3,06
10 <sub>A</sub>	2,16	9,16	9,87	1,20	33 <sub>A</sub>	5,54	26,69	114,59	4,57
11 <sub>A</sub>	2,44	9,45	10,65	1,04	34 <sub>A</sub>	6,2	24,59	95,93	3,42
11 <sub>A</sub>	2,62	10,45	13,63	1,64	35 <sub>A</sub>	5,79	26,75	115,11	2,49
12 <sub>A</sub>	2,98	11,36	16,67	2,78	36 <sub>A</sub>	5,4	26,72	114,85	2,63
13 <sub>A</sub>	3,39	11,62	17,59	2,51	37 <sub>A</sub>	5,28	24,67	96,58	1,94
14 <sub>A</sub>	2,88	11,82	18,33	1,47	38 <sub>A</sub>	4,96	53,89	505,09	16,92
15 <sub>A</sub>	2,3	9,32	10,30	2,06	39 <sub>A</sub>	5,07	79,75	1133,70	55,70
16 <sub>A</sub>	2,3	10,46	13,67	1,44	40 <sub>A</sub>	4,89	62,80	693,37	47,57
17 <sub>A</sub>	2,6	9,51	10,83	0,93	41 <sub>A</sub>	4,9	64,93	742,86	14,49
18 <sub>A</sub>	2,41	9,35	10,39	1,88	42 <sub>A</sub>	5,74	63,47	708,65	40,58
19 <sub>A</sub>	2,37	9,89	11,92	2,17	43 <sub>A</sub>	8,72	331,67	20377,77	37,31
20 <sub>A</sub>	2,43	10,24	12,99	0,69	44 <sub>A</sub>	8,69	331,33	20336,58	55,91
21 <sub>A</sub>	2,58	10,23	12,96	0,43	45 <sub>B</sub>	1,04	6,85	4,66	0,74
22 <sub>A</sub>	2,62	10,23	12,96	0,82	46 <sub>B</sub>	1,01	6,95	4,84	0,97
23 <sub>A</sub>	2,29	8,65	8,53	1,62	47 <sub>B</sub>	1	6,69	4,38	0,80

Na podstawie analizy elementarnej (Tab. 1) dla każdego z węgli obliczono wskaźnik aromatyzacji N, parametr określający teoretyczną liczbę pierścieni w danym węglowodorze B oraz parametr  $\alpha$ , czyli wskaźnik podający ilości atomów tlenu przypadających na jedną cząsteczkę modelową (Tab. 2, sekcje a-c).

Tab. 2b. Zestawienie danych wyjściowych R, N, B i  $\alpha$ 

Lp.	R (%)	N	B	$\alpha$
1 <sub>E</sub>	0,62	4,58	1,50	0,61
2 <sub>E</sub>	0,67	4,69	1,61	0,68
3 <sub>E</sub>	1,07	5,03	1,97	0,57
4 <sub>E</sub>	1,93	6,48	4,02	1,10
5 <sub>E</sub>	2,73	7,98	6,96	4,17
6 <sub>E</sub>	3,46	9,24	10,07	7,13
7 <sub>E</sub>	3,85	9,53	10,88	7,15
8 <sub>E</sub>	5,03	14,22	28,26	1,78

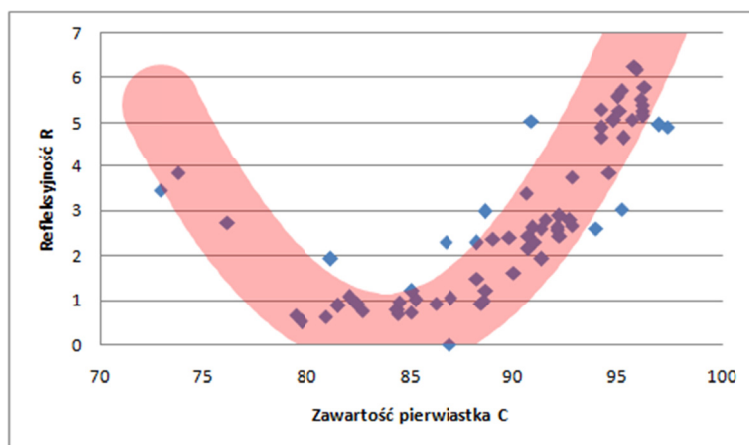
Tab. 2c. Zestawienie danych wyjściowych R, N, B i  $\alpha$ 

Lp.	R (%)	N	B	$\alpha$
1	2	3	4	5
1 <sub>F</sub>	3,76	29,70	144,12	8,07
2 <sub>F</sub>	5,16	23,74	88,90	4,97
3 <sub>F</sub>	4,66	24,05	91,42	5,72
4 <sub>F</sub>	3,85	22,07	75,79	4,58
5 <sub>F</sub>	3,03	23,97	90,79	5,88

1	2	3	4	5
6 <sub>F</sub>	2,61	20,29	62,97	4,82
7 <sub>F</sub>	1,93	15,54	34,64	3,37
8 <sub>F</sub>	1,62	12,62	21,41	2,47
9 <sub>F</sub>	1,48	10,52	13,86	1,94
10 <sub>F</sub>	0,91	8,56	8,32	1,55
11 <sub>F</sub>	0,87	7,69	6,31	1,55
12 <sub>F</sub>	0,96	8,75	8,80	1,83
13 <sub>F</sub>	1,2	8,55	8,30	1,63

#### 4. Wyniki badań i ich analiza

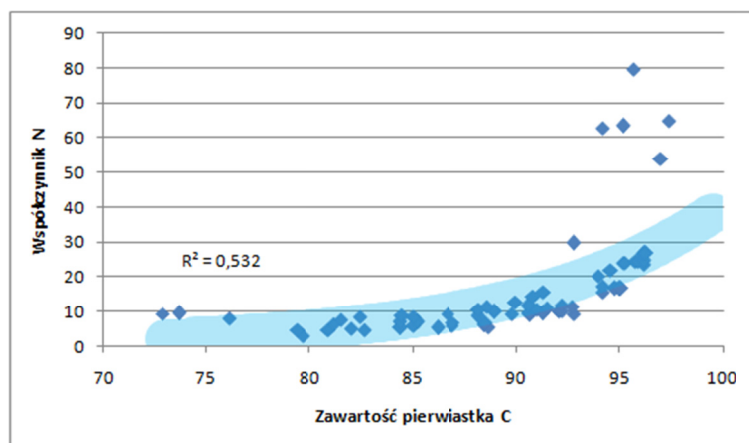
Przedstawione poniżej wykresy stanowią wynik analizy parametrów ujętych w Tab. 2. Ze względu na specyfikę analizowanych danych wykresy zamieszczone na Rys. 1-7 przedstawiają krzywe w postaci pasm, natomiast wykresy zebrane na Rys. 8 i Rys. 9 mają postaci linii. Na etapie konstruowania wykresów pominięto pewne węgle w przypadku których uzyskano anomalne wartości parametrów N, B i/lub  $\alpha$  (Tab. 2).



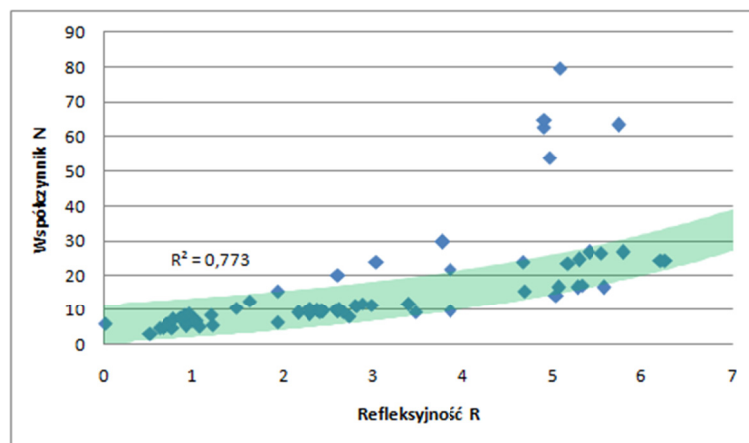
Rys. 1. Zależność refleksyjności R od zawartości pierwiastka C

Rys. 1 obrazuje zmienność i niejednorodność związku refleksyjności R i zawartości pierwiastka C w węglu. Parametry te nie są ze sobą ściśle skorelowane, podobnie jak przebieg zmienności innych właściwości węgla, jak porowatości czy gęstości rzeczywistej, z zawartością pierwiastka C.

Celem pracy było wyznaczenie zależności pomiędzy parametrami struktury węgla wyliczonymi zgodnie z metodą Jurkiewicza a refleksyjnością węgla oraz porównanie uzyskanych zależności z przebiegami ich odpowiedników wykreślonych względem zawartości pierwiastka C w paliwie.

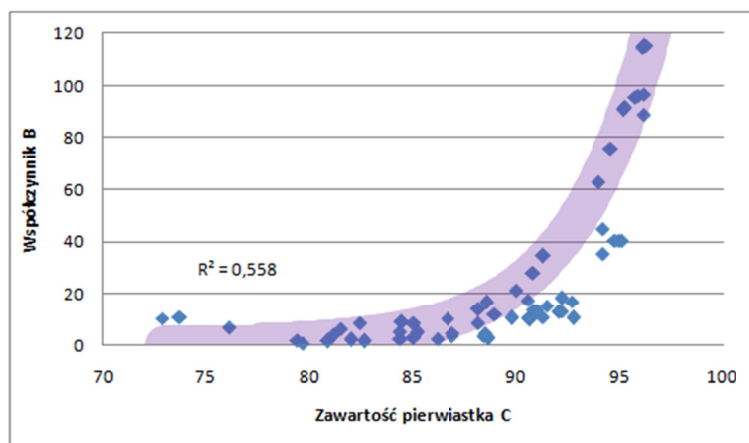


Rys. 2. Zależność współczynnika N od zawartości pierwiastka C

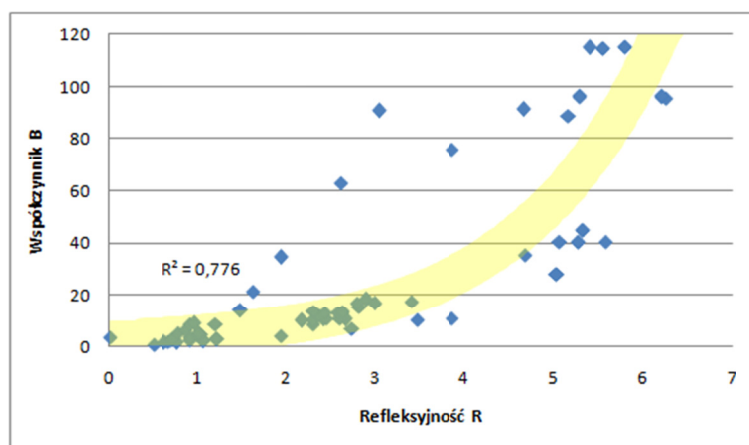


Rys. 3. Zależność współczynnika N od refleksyjności R

Analizując Rys. 2 i Rys. 3 można stwierdzić, iż wraz ze wzrostem stopnia uwęglenia oraz wskaźnika refleksyjności R wzrasta wartość wskaźnika aromatyzacji N, który daje wyobrażenie o szkielecie węglowodorowym. Refleksyjność (Rys. 3) lepiej obrazuje dopasowanie do krzywej wykładniczej opisującej tę relację niż zawartość pierwiastka C (Rys. 2).

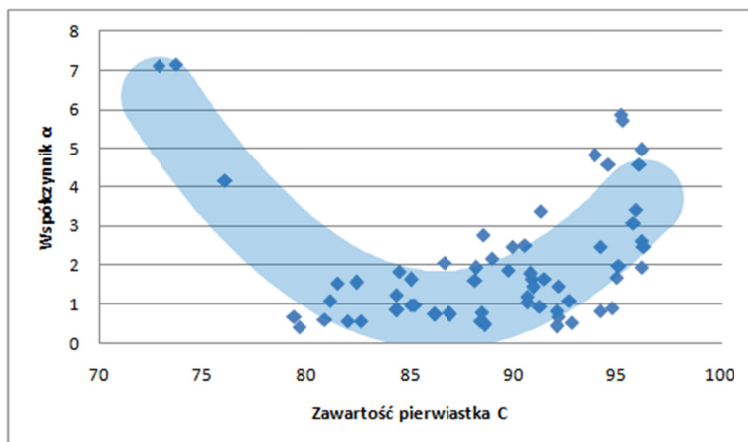


Rys. 4. Zależność współczynnika B od zawartości pierwiastka C

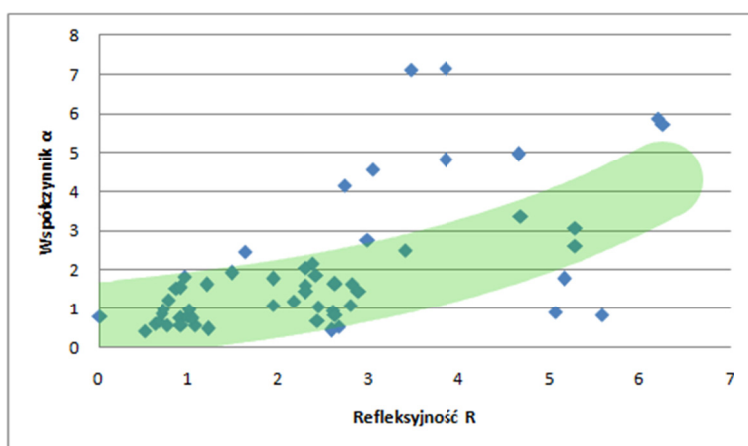


Rys. 5. Zależność współczynnika B od refleksyjności R

Rozpatrując Rys. 4 i Rys. 5, na których ukazana została zależność teoretycznej liczby pierścieni w węglowodorze B od refleksyjności oraz zawartości pierwiastka C, zauważyć można podobne tendencje. Również w tym przypadku refleksyjność lepiej oddaje korelację w stosunku do parametru B.



Rys. 6. Zależność współczynnika  $\alpha$  od zawartości pierwiastka C

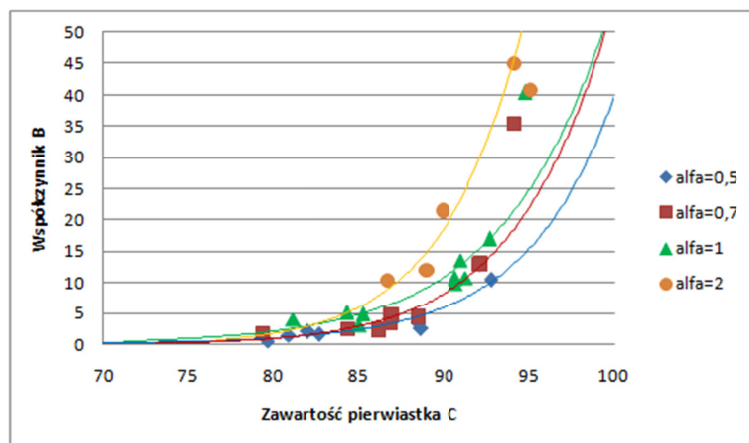


Rys. 7. Zależność współczynnika  $\alpha$  od refleksyjności R

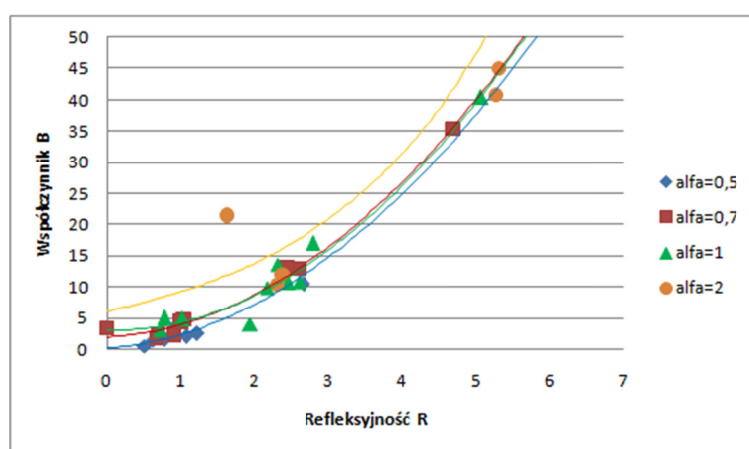
Zależności współczynnika  $\alpha$  od zawartości pierwiastka C i od refleksyjności R różnią się pod względem kształtu otrzymanych krzywych (Rys. 6, Rys.7), co odbiega od korelacji uzyskanych uprzednio dla parametrów N i B. Wpłynęło to znacząco na przebieg relacji  $B = f(C^{\text{daf}})$  i  $B = f(R)$  dla wybranych wartości współczynnika  $\alpha$ , gdzie w pierwszym przypadku otrzymano przejrzyste wykresy w postaci pęku krzywych (Rys. 8), natomiast w drugim linie w większości pokrywają się (Rys. 9). Biorąc pod uwagę pełen zakres analizowanych danych, zmienność parametru B dla określonej wartości  $\alpha$  lepiej ujmować względem zawartości pierwiastka C niż względem refleksyjności R.

Z wykresu  $B = f(C^{\text{daf}})$  wynika, że przy stałej zawartości pierwiastka C wraz ze wzrostem ilości pierścieni w teoretycznej cząsteczce B zwiększa się też ilość atomów O przypadających na tę cząsteczkę (Rys. 8). Można też stwierdzić, że przy stałej wartości parametru B, czyli przy stałej ilości pierścieni w teoretycznej cząsteczce węgla, im większa jest zawartość pierwiastka C tym mniejsza ilość atomów tlenu O w teoretycznej cząsteczce węgla. Z wykresu  $B = f(R)$  nie wynikają takie relacje (Rys. 9). Przy stałej wartości parametru B wzrost refleksyjności nie koreluje w zauważalny sposób z wartością parametru  $\alpha$ . Wykazuje to, że w tym zakresie nie powinno się przenosić modelowania z zawartości pierwiastka C na refleksyjność R.





Rys. 8. Zależność współczynnika B od zawartości pierwiastka C dla różnych wartości współczynnika  $\alpha$



Rys. 9. Zależność współczynnika B od refleksyjności R dla różnych wartości współczynnika  $\alpha$

## 5. Wnioski

Celem pracy było sprawdzenie przebiegu korelacji modelowych pomiędzy parametrami struktury węgla wyliczonymi zgodnie z metodą Jurkiewicza i refleksyjnością wityryny oraz porównanie ich z klasycznym modelem, przyjmującym jako skalę odniesienia zawartości pierwiastka węgla C. Stwierdzono, że choć refleksyjność ściślej koreluje z wskaźnikiem aromatyzacji N i teoretyczną liczbą pierścieni B to jednak nie oddaje bardziej złożonej zależności jaką jest powiązanie ze sobą dwóch wielkości na raz: parametru  $\alpha$  podającego ilości atomów tlenu w jednej cząsteczce modelowej oraz parametru B. Natomiast zależność tą bardzo dobrze wyrazić można względem oryginalnego wskaźnika uwęglenia, czyli zawartości pierwiastka C.

Praca finansowana z badań statutowych AGH Akademia Górniczo-Hutnicza nr 11.11.210.244.

### Literatura

- Dai S., Hower J.C., Ward C.R., Guoa W., Song W., O'Keefe J.M.K., Xie P., Hood M.M., Yan X. (2015). *Elements and phosphorus minerals in the middle Jurassic inertinite-rich coals of the Muli Coalfield on the Tibetan Plateau*. International Journal of Coal Geology, 144-145, s. 23-47.
- Dudzińska A. (2014). *Investigation of adsorption and desorption of acetylene on hard coal samples from Polish mines*. International Journal of Coal Geology, 128-129, s. 24-31.
- Jasieńko S. (red.) (1995). *Chemia i fizyka węgla*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław.
- Jurkiewicz J. (1950). Prace Naukowe GIG, kom. nr 73, Katowice, cyt. wg: Jurkiewicz, Rosiński, 1968.
- Jurkiewicz J., Rosiński S. (1968). *Karbochemia*. Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa.

- Jurkiewicz J., Zieliński H. (1955). Prace Instytutów Ministerstwa Hutnictwa, Gliwice, cyt. wg: Jurkiewicz, Rosiński, 1968.
- Van Krevelen D.W. (1950). *Graphical-statistical method for the study of structure and reaction processes of coal*. Fuel, 29, s. 269-284.
- Van Krevelen D.W., Chermin H.A.G. (1954). *Chemical structure and properties of coal. V. Aromaticity and volatile matter*. Fuel, 33, s. 338-347.
- Van Krevelen D.W., Schuyer J. (1959). *Węgiel. Chemia węgla i jego struktura*. Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa.
- Marques M., Suárez-Ruiz I., Flores D., Guedes A., Rodrigues S. (2009). *Correlation between optical, chemical and micro-structural parameters of high-rank coals and graphite*. International Journal of Coal Geology, 77, s. 377-382.
- Mastalerz M., Drobniak A., Schimmelmann A. (2009). *Changes in optical properties, chemistry, and micropore and mesopore characteristics of bituminous coal at the contact with dikes in the Illinois Basin*. International Journal of Coal Geology, 77, s. 310-319.
- Mathews J.P., Chaffee A.L. (2012). *The molecular representation of coal – A review*. Fuel, 96, s. 1-14.
- Pusz S., Kwiecińska B., Koszorek A., Krzesińska M., Pilawa B. (2009). *Relationships between the optical reflectance of coal blends and the microscopic characteristics of their cokes*. International Journal of Coal Geology, 77, s. 356-362.
- Wang R., Liu G. (2015). *Variations of concentration and composition of polycyclic aromatic hydrocarbons in coals in response to dike intrusion in the Huainan coalfield in eastern China*. Organic Geochemistry, 83–84, s. 202-214.
- Żyła M. (red.) (2000). *Układ węgiel kamienny – metan w aspekcie desorpcji i odzyskiwania metanu z gazów kopalnianych*. Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne, Kraków.

## **Analysis of the coal rank parameter modification in Jurkiewicz graphical-statistical method of structural study of solid fuels**

### **Abstract**

Graphical-statistical methods that are used for ultimate analysis results presentation used to be considered an integral element of classification of solid fuels. In Poland a significant research activity in the field was performed by Jurkiewicz. He developed a graphical-statistical method that correlates specific structural parameters with carbon content. Nowadays a key indicator of coal rank and a basic parameter in coal systematic is vitrinite reflectance. Hence the aim of this study was to verify if carbon content, a classical parameter used in Jurkiewicz method, can be successfully changed to reflectance. It was found that both: aromaticity indicator N and parameter B, an equivalent to the number of rings in the model molecule of coal, correlate better with reflectance than with carbon content. In contrast, reflectance is unsuitable as a scale parameter for showing the changes of the value of parameter B for specific fixed value of  $\alpha$ , a parameter that corresponds to the number of oxygen atoms in model molecule.

**Keywords:** coal, vitrinite reflectance, Jurkiewicz graphical-statistical method