

Marta KRZESIŃSKA

Zakład Karbochemii, Polska Akademia Nauk, ul. Sowińskiego 5, 44 – 121 Gliwice

Ultradźwiękowe badania własności sprężystych węgla spęczniałych wybranymi rozpuszczalnikami

1. Wstęp

Makromolekularna struktura węgla kamiennego jest obiektem zainteresowań naukowców ze względu na konieczność poznania budowy węgla celem jego właściwego wykorzystania. Węgiel składa się z pierścieniowych aromatycznych i hydro-aromatycznych klastrów powiązanych ze sobą wiązaniami kowalencyjnymi, wodorowymi i słabymi między-molekularnymi, co daje w rezultacie trójwymiarową sieć [1 – 2]. Rozróżnia się tutaj nierozpuszczalną fazę makromolekularną i „zatopioną” w niej, tzn. porach fazę molekularną, która jest wymywana w procesie ekstrakcji. Heterogeniczna, amorficzna makromolekularna sieć jest trudna do scharakteryzowania właśnie ze względu na brak rozpuszczalności. Sieć taka nie rozpuszcza się, ale pęcznieje w stopniu zależnym od własności rozpuszczalników [3 – 10]. Oddziaływanie rozpuszczalników z makromolekułami węgla jest zatem ważne nie tylko dla takiego przemysłowego procesu jak upłynnianie, ale również ze względu na możliwości poznawcze.

Dyfuzja rozpuszczalnika w węglu odbywa się poprzez pory, a także poprzez materię ciągłą (bulk material). Silne rozpuszczalniki, takie jak np. pirydyna niszczą wodorowe wiązania poprzeczne w węglu, co powoduje reorientację makromolekularnych klastrów dającą w wyniku objętościowe pęcznienie węgla. Wiadomo, że zdolność struktur mikro-heterogenicznych do pęcznienia zależy w znacznym stopniu od właściwości mechanicznych, zarówno całej struktury, jak i jej elementów składowych. Pęcznienie odznacza się dużą wybiórczością; oprócz wielkości cząsteczek dyfundujących, duże znaczenie ma również ich polarność i inne parametry określające energię oddziaływania z elementami struktury pęczniejącego ciała [8 – 10]. Rozpuszczalnik działając na makromolekuły powoduje zatem ich większą elastyczność (makromolekularne klasterzy stają się ruchliwe dzięki usunięciu wodorowych wiązań węgiel-węgiel). Zmiany te powinny mieć odbicie w różnych wartościach modułów sprężystości (np. modułu Younga) dla materiału surowego i poddanego działaniu rozpuszczalnika.

Moduły sprężystości wyznacza się w ciałach stałych poprzez pomiary prędkości propagacji fal ultradźwiękowych. Moduły Younga wyznaczone metodą statyczną i dynamiczną dla węgla przedstawiono w pracach [11 – 17] (patrz również [1]). Były to dane wyłącznie dla monolitycznych próbek surowych, czyli nie poddanych działaniu jakichkolwiek odczynników chemicznych.

W badaniach nad strukturą węgla wszelkie parametry odnoszone są do materii organicznej. W tym celu węgiel jest poddawany działaniu kwasów, aby pozbyć się substancji mineralnej. Proces ten nosi nazwę demineralizacji. Rozróżnia się łagodną demineralizację (działanie HCl-em) oraz pełny proces, czyli działanie kwasem solnym, a następnie kwasem fluorowodorowym (HF-em). Pęcnienie, demineralizację, itp. realizuje się na zmielonych próbkach, dla których nie można stosować klasycznych metod akustyki ciała stałego wymagających monolitycznych próbek w kształcie cylindrów, płytek, czy prostopadłościanów. Opracowanie metody zawiesinowej otworzyło nowe możliwości badawcze dla węgla kamiennych.

Celem pracy było wyznaczenie za pomocą ultradźwiękowej metody zawiesinowej prędkości propagacji ultradźwięków i dynamicznego modułu sprężystości w wybranej próbce węgla poddanej działaniu takich substancji jak: metanol (MeOH), tetrahydrofuran (THF), pirydyna (PY) oraz etylenodwuamina (EtDa) oraz analiza wpływu procesu demineralizacji HCL-em na zmiany własności sprężystych węgla pod działaniem rozpuszczalników.

2. Eksperyment

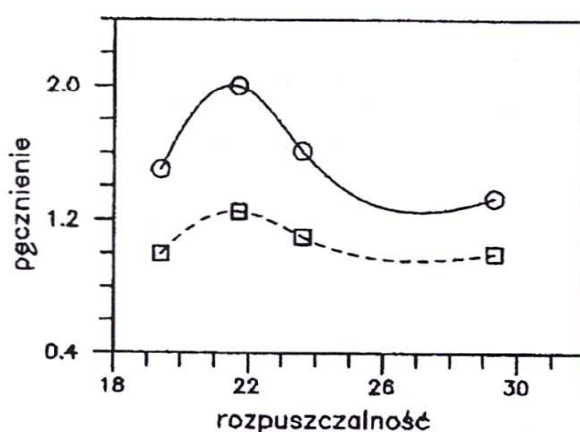
Do badań wybrano próbkę WK-17. W tablicy 1 umieszczono dla tej próbki wybrane wyniki analizy elementarnej i petrograficznej. Badania oddziaływania rozpuszczalników na węgiel prowadzono dla próbki będącej, zarówno w stanie surowym, jak i odmineralizowanym. Proces demineralizacji przeprowadzono stężonym kwasem solnym. Węgiel surowy i odmineralizowany poddano działaniu takich rozpuszczalników jak: THF, PY, MeOH i EtDa. Próbkę węgla umieszczano w probówkach, a następnie zalewano w/w rozpuszczalnikami pozostawiając do czasu ustalenia się poziomu próbki po spęcnieniu (ok. 3 tygodni). Pęcnienie obliczano ze wzoru $Q = h/h_0$, gdzie h oznacza poziom węgla w próbówce z rozpuszczalnikiem po osiągnięciu poziomu równowagi, h_0 jest wysokością poziomu próbki surowej. Następnie węgle odsączano i suszono w suszarce przez 18 godzin w temperaturze 105 °C. Otrzymane próbki dzielono na 2 części. Jedną z nich przeznaczono do pomiarów gęstości rzeczywistej ρ w piknometrze helowym firmy „Micromeritics” prod.USA, a drugą do zmierzenia prędkości ultradźwięków v . Prędkość propagacji podłużnych fal ultradźwiękowych o częstotliwości $f = 2.5$ MHz ultradźwięków wyznaczono metodą zawiesinową [18 – 21]. Zawiesiny węgla o stężeniu 3% sporządzano w glikolu etylenowym umieszczając je na kilka minut w dezintegratorze ultradźwiękowym. Do pomiaru prędkości ultradźwięków w zawiesinie, skąd wyznacza się, prędkości w samym węglu, wykorzystano znany z ultradźwiękowych badań cieczy układ pomiarowy „sing-around” [22 – 23]. Układ ten zastosowano wcześniej do badań ciekłych produktów węglowych [24 – 26]. Dynamiczny moduł sprężystości wyznaczano ze wzoru $E' = \rho v^2$ [27].

Badane próbki zmielono do granulacji 10 mikronów ze względu na warunki stosowalności metody zawiesinowej. Wszystkie wcześniej wymienione pomiary gęstości rzeczywistej, jak również proces demineralizacji kwasem solnym były przeprowadzone dla węgla o tej samej granulacji.

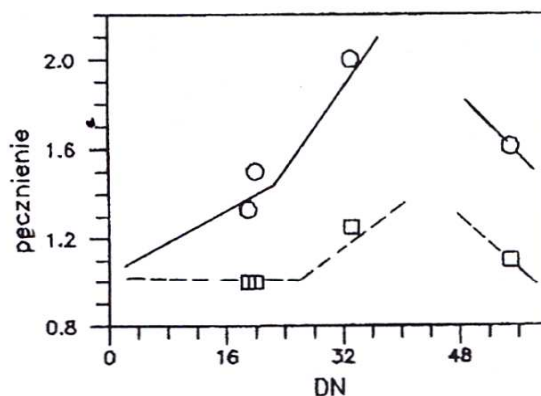
3. Dyskusja wyników

Na rysunkach 1 – 3 przedstawiono zależności pęcznienia Q surowego i odmineralizowanego węgla WK-17 od parametrów charakteryzujących rozpuszczalnik takie jak: rozpuszczalność δ , liczba donorowa DN oraz stosunek liczby donorowej do liczby akceptorowej, czyli DN/AN. W tablicy 2 zestawiono dane liczbowe w/w parametrów oraz momenty dipolowe, a także wydajności ekstrakcji zaczerpnięte z prac [1,28 – 30]. Z rysunków widać, że maksimum pęcznienia występuje dla wartości parametrów: $\delta_{\max} \cong 22$, $DN_{\max} \cong 44$ i $(DN/AN)_{\max} \cong 2$. Najbardziej zbliżone do dwóch pierwszych, są wartości parametrów pirydyny i etylenodwuaminy. Krzywe dla próbki zdemineralizowanej leżą poniżej krzywych dla próbki surowej, ale zachowują ten sam przebieg. Oznacza to, że demineralizacja redukuje pęcznienie, ale nie zmienia jego chemicznego charakteru. Proces demineralizacji węgla HCl-em usuwa węglany. Węgiel WK-17 nie posiadał węglanów (patrz tab. 1), a więc jego własności powinny pozostać niezmienione po demineralizacji, jeśli ten proces jest zachowawczy. Redukcja pęcznienia dowodzi, że jednak nawet łagodna demineralizacja, czyli działanie kwasem solnym narusza strukturę substancji organicznej węgla. Zostało to już stwierdzone we wcześniejszych pracach autorki [31 – 33].

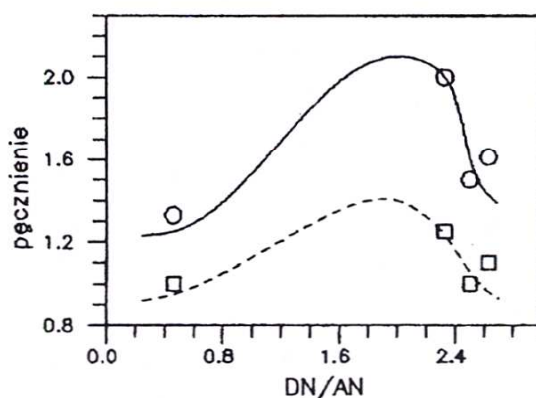
Rys. 4 przedstawia zależność pęcznienia od momentu dipolowego μ cząsteczek rozpuszczalnika. Te zależności nie wykazują maksimum, ale prostą proporcjonalność: im większy μ , tym większe pęcznienie. Prosta dla zdemineralizowanej próbki leży poniżej prostej dla surowego węgla. I tutaj nasuwa się ten sam wniosek, co poprzednio: demineralizacja redukuje wielkość pęcznienia, ale nie zmienia jego chemicznego charakteru.



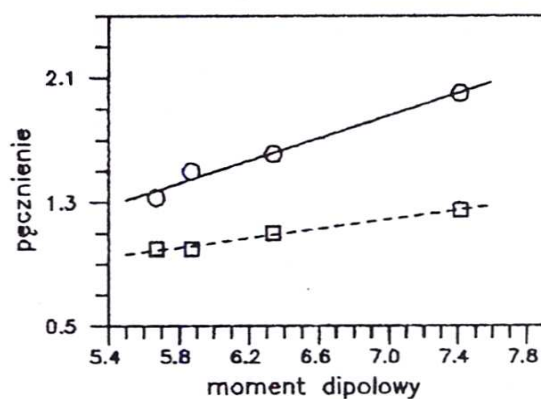
Rys. 1. Zależność pęcznienia od parametru rozpuszczalności δ rozpuszczalnika dla próbki surowej (o) i odmineralizowanej ($\square$).



Rys. 2. Zależność pęcznienia od parametru DN rozpuszczalnika dla próbki surowej (o) i odmineralizowanej (□).



Rys. 3. Zależność pęcznienia od parametru DN/AN rozpuszczalnika dla próbki surowej (o) i odmineralizowanej (□).



Rys. 4. Zależność pęcznienia od momentu dipolowego cząsteczek rozpuszczalnika dla próbki surowej (o) i odmineralizowanej (□). Moment dipolowy wyrażony w D.

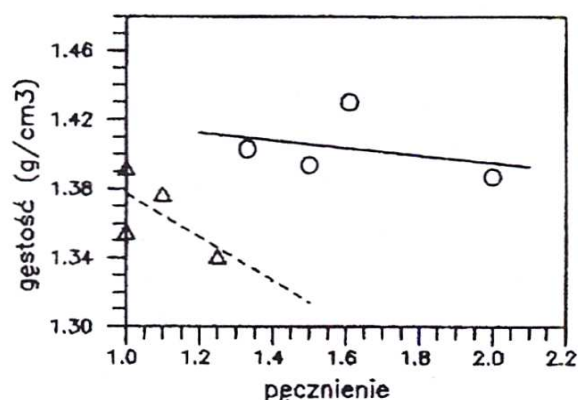
Tab. 1. Analiza elementarna i petrograficzna badanego węgla WK-17 w (wag%). Oznaczenia: VM - części lotne, V - wityrynit, E - egzynit, I - inertynit.

C ^{wt}	VM ^{wt}	Popiół	V	E	I	Sub. min.	Substancja mineralna		
							Iły	Piryty	Węglany
86.8	20.6	8.0	83.3	1.9	11.6	3.2	3.2	0	0

Tab. 2. Wartości parametrów charakteryzujących użyte w eksperymencie rozpuszczalniki: rozpuszczalność δ [29], liczba donorowa DN [28], liczba akceptorowa AN [28], moment dipolowy μ [30] i wydajność ekstrakcji wyznaczona w aparacie Soxhleta [1] w [wag%].

Rozpuszczalnik	δ [Jcm ⁻³] ^{1/2}	DN	AN	DN/AN	μ [D]	Wyd. ekstr. C = 87%
MeOH	29.3	19.0	41.3	0.46	5.67	0.1 – 1
THF	19.4	20.0	8.0	2.50	5.84	2
PY	21.7	33.1	14.2	2.33	7.91	32
EtDa	23.6	55.0	20.9	2.63	6.34	24

Rys. 5 przedstawia wykres gęstości rzeczywistej ρ węgla mierzoną po odparowaniu rozpuszczalnika w funkcji pęcznienia $Q = h/h_0$. Im większe pęcznienie, tym mniejsza gęstość próbki po odparowaniu rozpuszczalnika. Gęstość rzeczywista reprezentuje gęstość szkieletu, czyli węgla bez pór (nie licząc niedostępnych dla helu pór zamkniętych). Jeśli porównać wydajności ekstrakcji podane w tablicy 2 (dla węgla surowego) i zmierzone w tym eksperymencie pęcznienie (tab. 3), to widać wyraźną korelację pomiędzy tymi dwoma wielkościami. Spadek gęstości ze wzrostem pęcznienia można tłumaczyć więc usunięciem większej ilości fazy molekularnej, nawet w temperaturze pokojowej (wydajność ekstrakcji mierzona w aparacie Soxhleta, to wydajność w temperaturze wrzenia rozpuszczalników). Tak więc rozpuszczalniki, które powodują większe pęcznienie usuwają w temperaturze pokojowej więcej fazy molekularnej, co zmniejsza gęstość próbki. Demineralizacja pogłębia ten efekt. Nie wyznaczono wydajności ekstrakcji węgla zdemineralizowanych, ale jeśli demineralizacja redukuje pęcznienie, to być może mniejsza gęstość nie jest wywołana tylko wymywaniem fazy molekularnej, ale również zmianą objętości fazy makromolekularnej.



Rys. 5. Zależność gęstości rzeczywistej ρ węgla mierzoną po odparowaniu rozpuszczalnika od pęcznienia Q dla próbki surowej (o) i odmineralizowanej (Δ).

Tablica 3 przedstawia, oprócz wcześniej wspomnianego pęcznienia Q , wartości gęstości rzeczywistej ρ dla surowego i odmineralizowanego węgla WK-17. Jak widać z tablicy 3, jedynie wartość gęstości dla próbki odmineralizowanej poddanej działaniu MeOH ma gęstość taką samą (w granicach błędów) jak próbka wyjściowa. Ten wynik jest prawidłowy, bo MeOH w próbce odmineralizowanej nie powoduje, ani pęcznienia, ani ekstrakcji. Pozostałe wartości są większe od wartości gęstości wyjściowych próbek z wy-

jątkiem ρ dla węgla odmineralizowanego PY ($\rho = 1.341 \times 10^{-3} \text{ kg/m}^3$). Wartości gęstości spełniają następujące relacje:

dla surowego węgla:

$$\rho^{\text{EtDa}} > \rho^{\text{MeOH}} > \rho^{\text{THF}} > \rho^{\text{PY}} > \rho^{\text{b.rozp.}}$$

dla zdemineralizowanego węgla:

$$\rho^{\text{THF}} > \rho^{\text{EtDa}} > \rho^{\text{MeOH}} > \rho^{\text{b.rozp.}} > \rho^{\text{PY}}$$

Tab. 3. Wartości gęstości rzeczywistej ρ [g/cm^3], dynamicznego modułu sprężystości E' [GPa] oraz pęchnienia Q dla węgla WK-17 surowego i odmineralizowanego poddanego działaniu rozpuszczalników.

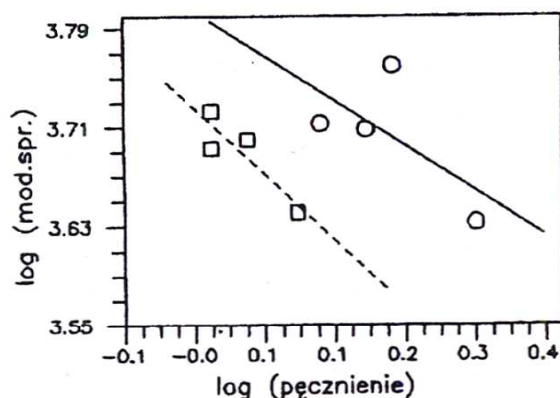
Rozpuszczalnik	Węgiel surowy			Węgiel odmineralizowany		
	ρ	E'	Q	ρ	E'	Q
bez rozp.	1.357	4.11	—	1.353	4.66	—
MeOH	1.403	5.17	1.33	1.355	4.93	1.00
THF	1.394	5.10	1.50	1.392	5.28	1.00
PY	1.387	4.30	2.00	1.341	4.38	1.25
EtDa	1.430	5.75	1.61	1.377	5.01	1.10

Zmiany gęstości wywołane są przypuszczalnie nakładającymi się na siebie zjawiskami:

1. węgiel zalany rozpuszczalnikiem ulega, nawet w temperaturze pokojowej, zjawisku ekstrakcji o zróżnicowanej wydajności. Powoduje to zmniejszenie masy w stosunku do wyjściowej próbki. Jednocześnie uwolnienie części pór w fazie makromolekularnej z fazy molekularnej w czasie ekstrakcji powoduje zmianę objętości próbki. Gdyby gęstości obu faz były jednakowe, to ekstrakcja nie prowadziłaby do zmiany gęstości węgla. Prawdopodobnie te wartości różnią się pomiędzy sobą, co wpływa na wartość ρ węgla.
2. w trakcie oddziaływania rozpuszczalnika dochodzi do zjawiska pęchnienia, niejednakowego dla węgla surowego i odmineralizowanego. Przed pomiarami gęstości i prędkości ultradźwięków próbki były odsączane i suszone, co mogło prowadzić do cofnięcia się spęcznienia. Należy postawić sobie pytanie, czy poddany działaniu rozpuszczalnika węgiel powraca do swojego pierwotnego stanu. Na pewno jakaś część rozpuszczalnika pozostaje w próbce, ale ta niewielka ilość o gęstości poniżej 1g/cm^3 nie może raczej zmienić gęstości próbki. Duże zmiany gęstości nie mogą być zatem zinterpretowane obecnością resztki rozpuszczalnika. Można je wytłumaczyć zmianami w budowie próbek po zakończeniu działania rozpuszczalnika. Węgiel pozbawiony części fazy molekularnej, a także spęczniały (rozluźnienie wiązań), nie powraca już do stanu poprzedniego w trakcie odsączania i suszenia. W zależności od rodzaju rozpuszczalnika odstępstwa od gęstości próbki wyjściowej są rozmaite. Znaczny wzrost gęstości próbki po działaniu rozpuszczalnika charakteryzującego się dużą wydajnością ekstrakcji wywołany jest prawdopodobnie zerwaniem dużej ilości wiązań. W trakcie odparowywania rozpuszczalnika prowadzi to do nowej struktury o większym upakowaniu fragmentów molekularnych, a to objawia się większą gęstością.

Pomiary prędkości podłużnej fali ultradźwiękowej w zawieszinach pozwoliły, w oparciu o zasady metody zawieszinowej, na wyznaczenie prędkości ultradźwięków w substancji zawieszony, czyli węglu. A to z kolei dało możliwość obliczenia dyna-

micznego modułu sprężystości E' . Wartości E' umieszczono w tablicy 3. W przypadku węgla surowego działanie rozpuszczalnikami dało wzrost modułu dla wszystkich rozpuszczalników w porównaniu z próbką wyjściową. Podobnie jest w przypadku próbki zdemineralizowanej, gdzie wyjątek stanowi pirydyna. Na rys. 6 przedstawiono logarytmiczny wykres zależności dynamicznego modułu sprężystości w funkcji pęcznienia Q . Wykres ten porównano z podobnymi zależnościami dla polimerów prezentowanych w monografii Treloara [34]. Treloar używa innej wielkości na ocenę pęcznienia. Jeśli v_1 i v_2 oznaczają ułamki objętościowe cieczy i polimeru w mieszaninie ($v_1 + v_2 = 1$), to równowagowy stopień pęcznienia jest zdefiniowany jako $1/v_2$. To odpowiada naszemu Q . Treloar prezentuje w swojej monografii [34] logarytmiczny wykres zależności modułu sprężystości w funkcji równowagowego stopnia pęcznienia $1/v_2$ dla gum butylowych o różnym stopniu usieciowania spęcznianych w cykloheksanie. Zależności $E' = f(Q)$ przedstawione na rys. 6 mają taki sam charakter, jak te prezentowane przez Treloara. Oznacza to, że węgiel kamienny wykazuje cechy polimeru. I tutaj, jak na poprzednich rysunkach widać różnicę pomiędzy próbką surową i odmineralizowaną.



Rys. 6. Zależność dynamicznego modułu sprężystości ($\log E'$) od pęcznienia ($\log Q$) dla próbki surowej (o) i odmineralizowanej (□). Moduł sprężystości wyrażony w MPa.

4. Podsumowanie

1. Spęcznione badanymi rozpuszczalnikami próbki nie powracają do stanu początkowego po filtrowaniu i suszeniu. Świadczą o tym zmiany gęstości rzeczywistej, prędkości ultradźwięków i dynamicznego modułu sprężystości.
2. Działanie rozpuszczalnikami powoduje wzrost modułu sprężystości w porównaniu z próbką wyjściową (wyjątek stanowi pirydyna dla próbki odmineralizowanej).
3. Zależność pęcznienia od parametrów rozpuszczalnika dowodzi, że demineralizacja ogranicza pęcznienie, ale nie zmienia jego chemicznego charakteru.
4. Węgiel odmineralizowany wykazuje wyższą sprężystość i zachowuje ją również po działaniu rozpuszczalników (z wyjątkiem pirydyny).
5. Zależność dynamicznego modułu sprężystości od pęcznienia wykazuje taką samą naturę jak w polimerach.

Literatura

- [1] Van Krevelen, D.W. „Coal Typology — Physics — Chemistry — Constitution”, Elsevier, Amsterdam, 1993,
- [2] Meyers, R.A., (red.), „Coal structure”, Academic Press, New York, 1982.
- [3] Brenner, D., Fuel, **64**, 167(1985).
- [4] Menendez, R., Hall, P.J., Marsh, H., Thomas, K.M., Proc. Int. Conf. Structure and Properties of Coals, Wrocław, Czerwiec 17 – 19, str. 30 – 37(1991).
- [5] Cody, G.D., Davis, A., Hatcher, P.G., Energy Fuels, **7**, 455(1993).
- [6] Cody, G.D., Davis, A., Hatcher, P.G., Energy Fuels, **7**, 463(1993).
- [7] Otake, Y., Suuberg, E.M., Energy Fuels, **11**, 1155(1997).
- [8] Larsen J.W., Shawver S., Energy Fuels, **4**, 74(1990).
- [9] Hall P.J., Marsh H., Thomas K.M., Fuel, **67**, 863(1988).
- [10] Jones M.B., Argasinski J.K., Fuel, **64**, 1547(1985).
- [11] Schuyer, J., Dijkstra, H., Van Krevelen, D.W. Fuel, **33**, 409(1954).
- [12] Morgans, W.T.A., Terry, N.B. Fuel, **37**, 201(1958).
- [13] Costantino, M., Trettenero, S. J.Appl.Phys., **54**, 76(1983).
- [14] Szwiłski, A.B. Int.J.Rock Mech.Min.Sci. & Geomech.Abstr., **21**, 3(1984).
- [15] Ledbetter, H.M., Austin, M.W., Callanan, J.E. Am.Chem.Soc., Div.Fuel Chem., **30**, 127(1985).
- [16] Kobayashi, Y., Oda, H., Yokokawa, C., Fuel, **65**, 177(1986).
- [17] Nava, R., Amorer, L., Pereira, D., Fuel, **73**, 51(1994).
- [18] Krzesińska, M., Mat. Konf. Wybrane zagadnienia fizyki węgla i jego produktów, Gliwice, 8 grudnia 1992, s. 1 – 20(1992)
- [19] Krzesińska, M., Appl. Acoust., **55**, 329(1998).
- [20] Berdowski, J., Krzesińska, M., Mat. Konf. Funkcjonalizowane materiały węglowe o kontrolowanej porowatości, Zakopane, 27 – 29 wrzesień 1998, s. 94 – 98(1998).
- [21] Krzesińska, M., I Międzynarodowa Konf. „New Carbon Materials’99”, Ustroń – Jaszowiec, 11 – 15 stycznia 1999.
- [22] Greenspan, M., Tschiegg, C.E., Rev. Sci. Instr. **28**, 896(1957).
- [23] Śliwiński A., Ultradźwięki i ich zastosowania, Warszawa, Wyd. Naukowo Techniczne, 1993.
- [24] Krzesińska, M., Acoust.Lett., **19**, 116(1995).
- [25] Krzesińska, M., Fuel, **75**, 1267(1996).
- [26] Krzesińska, M., Fuel, **77**, 649(1998).
- [27] Perepetchko, I., Acoustic methods of investigating polymers (tłum. z ros.), Mir Publishers, Moskwa, 1975, s. 14.
- [28] Marzec A., Juzwa M., Betlej K., Sobkowiak M., Fuel Proc. Technol., **2**, 35(1979).
- [29] Klotzkin M.P., Fuel, **64**, 1092(1985).
- [30] Chastrette M., Rajzmann M., Chanon M., Purcell K.F., J.Am.Chem.Soc., **107**, 1 (1985).
- [31] Krzesińska, M., Energy Fuels, **11**, 686(1997).
- [32] Krzesińska, M., Pusz, S., Proceedings ICCS’97, Ed. A. Ziegler, DGMK Tagungsberichte, vol. I 465 – 468 (1997).
- [33] Krzesińska, M., Działalność Naukowa PAN Wybrane Zagadnienia, **5**, 119(1998).
- [34] Treloar, L.R.G., The Physics of Rubber Elasticity, Clarendon Press, Oxford, 1975, s. 143 i 146.

Marta Krzesińska

Institute of Coal Chemistry, Polish Academy of Sciences, Sowińskiego 5, 44 – 121 Gliwice

Ultrasonic study of elastic properties of coals swollen by various solvents

Summary

The measurements of density, velocity of ultrasonic longitudinal waves at frequency of 2.5 MHz, and dynamic elastic modulus were made for raw and demineralized bituminous coal, subjected to action of selected solvents such as: methanol, tetrahydrofuran, pyridine and ethylenediamine. It was found that the measured values are different for samples after a treatment of solvents. Ultrasonic velocities and elastic moduli after solvent action are mostly higher in demineralized than raw coal samples. The dependence of elastic modulus on swelling exhibits the same nature as that found for polymers.

Streszczenie

Wykonano pomiary gęstości rzeczywistej i prędkości podłużnych fal ultradźwiękowych o częstotliwości 2.5 MHz oraz wyznaczono dynamiczne moduły sprężystości dla surowego i odmineralizowanego kwasem solnym węgla kamiennego poddanego działaniu wybranych rozpuszczalników, takich jak: metanol, tetrahydrofuran, pirydyna i etylenodwuamina. Stwierdzono wpływ rozpuszczalników na mierzone wielkości. Prędkości ultradźwięków i moduły sprężystości wyznaczone po działaniu rozpuszczalników są na ogół większe w odmineralizowanej niż w surowej próbce. Stwierdzono również, że zależność modułu sprężystości od pęcznienia wykazuje taką samą naturę jaką znaleziono dla polimerów.