

Rafał MORGA, Joanna KOMOREK
Politechnika Śląska, Gliwice

WPLYW OBRÓBKI TERMICZNEJ NA WŁASNOŚCI OPTYCZNE I STRUKTURĘ WEWNĘTRZĄ ANTRACYTU

Streszczenie. Zmiany własności optycznych antracytu poddanego wygrzewaniu w temperaturze od 400 do 1200°C następują w ścisłym powiązaniu z przemianami, zachodzącymi w jego strukturze wewnętrznej. W większym stopniu wpływa na nie temperatura niż czas obróbki. Proces grafityzacji antracytu zaznacza się po zastosowaniu temperatury 800°C. Po wygrzaniu antracytu w 1000°C matrix charakteryzuje się wyższą refleksyjnością ($R_{mmean}=8,84\%$) i większą anizotropią optyczną niż wityrynit ($R_{vmean}=6,52\%$).

INFLUENCE OF THERMAL TREATMENT ON OPTICAL PROPERTIES AND INTERNAL STRUCTURE OF ANTHRACITE

Summary. Changes of optical properties and internal structure of anthracite subjected to thermal treatment in the temperature from 400 to 1200°C are accompanied by changes in its internal structure. They are influenced more by the temperature used than the time of heating. After heating in 800°C graphitisation process of anthracite was first observed. After treatment in 1000°C matrix is characterized by higher mean reflectance ($R_{mmean}=8,84\%$) and bigger anisotropy than vitrinite ($R_{vmean}=6,52\%$).

Wstęp

Dotychczasowe badania cech optycznych antracytu poddanego obróbce termicznej wykazały, że reaguje on na wpływ temperatury zależnie od stopnia uwęglenia. Refleksyjność metaantracytu aż do temperatury 800°C nie wykazuje jednoznacznej tendencji wzrostowej, podczas gdy w słabiej zmetamorfizowanych antracytach znaczące zwiększenie się wartości refleksyjności zaobserwowano już w temperaturze 600°C. Zmianom refleksyjności towarzyszy, podobnie uwarunkowany, wzrost anizotropii optycznej [18].

Celem przeprowadzonych badań było określenie zmian własności optycznych oraz budowy wewnętrznej antracytu poddanego obróbce termicznej, zgodnie z pomiarami refleksyjności oraz badaniami spektroskopowymi w podczerwieni (FTIR) i spektroskopowymi Ramana.

Niniejsza praca jest kontynuacją wcześniejszych badań poświęconych zmianom cech optycznych wityrynytu, zachodzącym pod wpływem temperatury [11, 12, 13].

Metodyka badań

Przedmiotem badań była próbka antracytu (typ technologiczny 42), pochodząca z pokładu 504/2 KWK „Moszczenica”. W celu otrzymania koncentratów wityrynitowych antracyt rozdrobniono do frakcji $\varphi < 0,1$ mm, a następnie wzbogacono w mieszaninie toluenu i czterochlorku węgla.

Z otrzymanego koncentratu odważono 24 preparaty o masie 300 mg, które wygrzewano w atmosferze argonu, w temperaturach: 400, 500, 600, 800, 1000 i 1200°C, przez czas 1, 3, 5 i 7 h. Do wygrzewania wykorzystano piec rurowy MTF/12/38/250 firmy Carbolite. Próbkę wprowadzane były do pieca w temperaturze pokojowej. Tempo rozgrzewania pieca wynosiło 60°C/min. Z wygrzanych próbek sporządzono preparaty mikroskopowe (brykiety) do badań w świetle odbitym.

W ramach badań przeprowadzono następujące pomiary:

- składu petrograficznego surowego koncentratu wityrynitowego, zgodnie z normą ISO 7404-3,
- średniej przypadkowej (random-ang.) R_r wg ISO 7404-5 oraz pozornej maksymalnej R_{\max}' i minimalnej R_{\min}' refleksyjności: wityrynytu w surowych próbkach i produktów karbonizacji koncentratów.

Posługując się metodą i programem komputerowym Kilby'ego [8, 9, 10] wyznaczono następnie wartości rzeczywistych refleksyjności: maksymalnej R_{\max} , pośredniej R_{int} i minimalnej R_{\min} oraz obliczono wartości dwójodbicia R_{bi} , refleksyjności średniej R_{mean} oraz współczynników R_{st} (opisującego charakter optyczny) i R_{am} (będącego miarą anizotropii optycznej) osobno dla wityrynytu oraz matrix powstałego koksu. Jednocześnie nieznacznie zmodyfikowano symbolikę używanych parametrów, dostosowując ją do rodzaju badanego składnika poprzez wprowadzenie odpowiednich zmian w indeksach.

Do badań wykorzystano mikroskop do światła odbitego Axioskop firmy Zeiss, z mikrofotometrem, przy zastosowaniu cieczy immersyjnej o współczynniku załamania światła $n_0 = 1,5176$ w temperaturze 297 K, przy długości fali świetlnej $\lambda=546$ nm. Pomiarzy prowadzono w świetle spolaryzowanym.

Badania transmisyjnych widm oscylacyjnych w podczerwieni (FTIR) wykonano na próbce surowej oraz próbkach wygrzanych w temperaturach 400, 600, 800 i 1200°C, za pomocą fourierowskiego spektrometru FTS6000 firmy Bio-Rad. Pomiarzy przeprowadzono w zakresie widmowym 4500-550 cm^{-1} przy użyciu detektora MCT, z rozdzielczością 2 cm^{-1} i dokonując 32 kumulacji dla każdego widma. Próbki węgla przygotowano w technice tabletek KBr – 1-4 mg węgla na 200 mg KBr.

Widma próbek węgla, po odjęciu widma KBr, normowano, dzieląc je przez masę substancji zawartej w próbce. Dla wybranych pasm wyznaczano absorbancję integralną, jako powierzchnię pod konturem pasma (zakładając liniowy przebieg tła). Aby wyeliminować zmiany tła, całkowanie dla danego pasma przeprowadzono w tym samym zakresie liczb falowych dla wszystkich próbek.

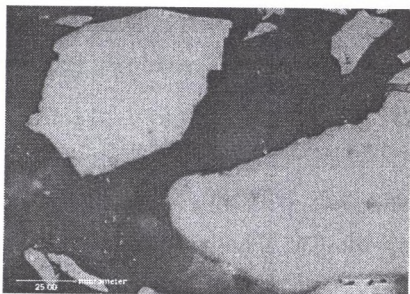
Pomiary przy użyciu spektroskopii Ramana przeprowadzono, wykorzystując dyspersyjny spektrometr LabRam, firmy JY-Horiba z laserem argonowym o długości linii wzbudzającej 532 nm. Widma mierzono w zakresie 200-3600 cm^{-1} , dokonując 10 kumulacji. Moc wiązki laserowej na próbce wynosiła 0,2 mW, a czas rejestracji pojedynczego widma 30-40 s. Wiązkę skupiono na próbce za pomocą obiektywu o powiększeniu 50x.

Analizy widma obejmowały wyznaczenie stosunku intensywności A_{1350}/A_{1600} integralnych pasm $\nu_1=1350$ cm^{-1} i $\nu_2=1600$ cm^{-1} . Wartość stosunku A_{1350}/A_{1600} określono, dokonując całkowania w zakresie 700-1480 cm^{-1} dla pasma ν_1 i 1480-2200 cm^{-1} dla pasma ν_2 . Analiza widm pozwoliła przyjąć, że tło pasm z pewnym przybliżeniem można uznać za liniowe. Błąd wyznaczenia intensywności integralnych wynosi około 2,5%, a błąd wyznaczenia stosunku intensywności A_{1350}/A_{1600} jest zbliżony do 5%.

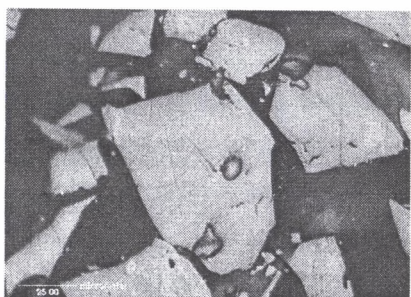
Wyniki badań

Obróbka termiczna

Witrynit w surowym koncentracie (czystość 94%, tablica I) charakteryzuje się średnią refleksyjnością przypadkową $R_{vr}=2,86\%$, przy odchyleniu standardowym $s_{vr}=0,17\%$ (tab.1).



Fot. 1. Surowy koncentrat wityrynitowy



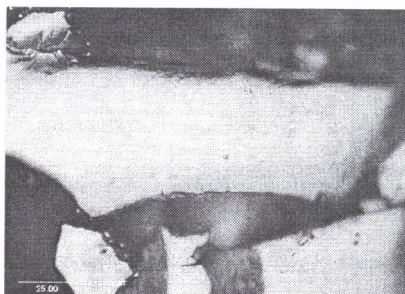
Fot. 2. 400°C/1h



Fot. 3. 500°C/1h



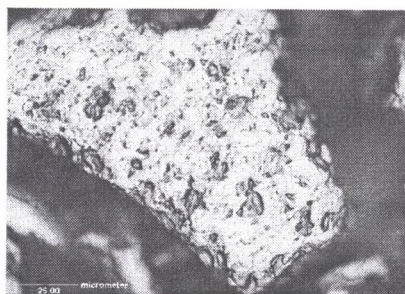
Fot. 4. 600°C/1h



Fot. 5. 800°C/1h



Fot. 6. 1000°C/1h



Fot. 7. 1200°C/1h

Tablica I
 Koncentrat wityrynitowy w stanie surowym
 i po wygrzewaniu
 Plate I
 Raw and heated vitrinite concentrate

Tabela 1

Cechy optyczne wityrnytu w surowym i wygrzanym koncentracie

Próbka	T [°C]	t [h]	R _{wp} [%]	S _{wp} [%]	R _{vmax} [%]	R _{vint} [%]	R _{vmin} [%]	R _{vhl} [%]	R _{vmean} [%]	R _{vst}	R _{vfm}
32	-	-	2,86	0,17	3,05	2,87	2,46	0,59	2,79	-12,68	0,04
32.1	400	1	2,93	0,17	3,27	2,87	2,37	0,90	2,84	-3,30	0,06
32.2	400	3	2,88	0,14	3,21	3,79	2,28	0,93	3,09	-3,20	0,06
32.3	400	5	3,00	0,19	3,36	2,94	2,34	1,02	2,88	-5,82	0,07
32.4	400	7	2,90	0,18	3,23	2,88	2,42	0,81	2,84	-4,89	0,06
32.5	500	1	2,95	0,16	3,27	2,90	2,37	0,90	2,85	-5,50	0,06
32.6	500	3	2,96	0,15	3,38	2,97	2,42	0,96	2,92	-5,15	0,06
32.7	500	5	3,11	0,20	3,52	3,11	2,50	1,02	3,04	-5,82	0,06
32.8	500	7	3,37	0,19	3,27	2,87	2,38	0,89	2,84	-2,80	0,06
32.9	600	1	3,51	0,21	3,95	3,50	2,97	0,98	3,47	-2,54	0,05
32.10	600	3	3,19	0,19	3,60	3,14	2,53	1,07	3,09	-4,19	0,07
32.11	600	5	3,13	0,17	3,57	3,10	2,64	0,93	3,10	0,00	0,06
32.12	600	7	3,09	0,17	3,53	3,00	2,45	1,08	2,99	-0,91	0,07
32.17	800	1	5,46	0,38	6,25	5,42	4,42	1,83	5,36	-3,17	0,06
32.18	800	3	5,91	0,46	6,69	5,82	4,59	2,10	5,70	-5,65	0,07
32.19	800	5	6,13	0,40	6,96	6,09	4,74	2,22	5,93	-7,11	0,07
32.20	800	7	6,06	0,34	6,70	5,88	4,75	1,95	5,78	-5,07	0,06
32.25	1000	1	6,79	0,50	7,74	6,72	5,11	2,63	6,52	-7,46	0,08
32.26	1000	3	6,67	0,45	7,63	6,51	5,04	2,59	6,39	-4,46	0,08
32.27	1000	5	6,62	0,44	7,56	6,53	4,99	2,57	6,36	-6,36	0,08
32.28	1000	7	6,99	0,56	8,28	6,97	5,13	3,15	6,79	-5,65	0,09

Rzeczywista refleksyjność maksymalna R_{vmax} ma wartość 3,05%, a rzeczywista refleksyjność minimalna R_{vmin} - 2,46%. Wartość dwójodbicia R_{vbi} wynosi 0,59%, a współczynnika R_{vam} - 0,04 [9, 10]. Witrynit odznacza się dwuosiowym ujemnym charakterem optycznym, o czym świadczą wartości współczynnika R_{vst} .

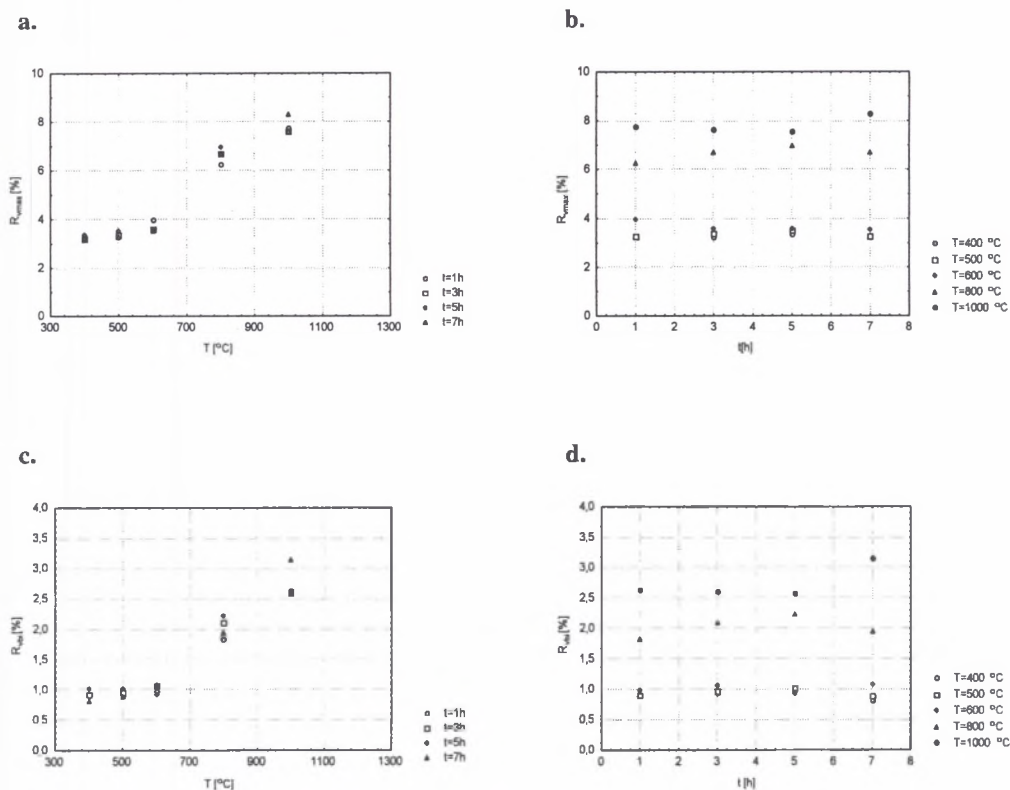
Stwierdzono, że na termiczne przeobrażenie antracytu w większym stopniu wpływa temperatura niż czas obróbki. W związku z tym w pracy ograniczono się do przedstawienia danych liczbowych odnoszących się do jednogodzinnego czasu wygrzewania.

Poddanie koncentratu działaniu temperatury 400°C powoduje niewielki, mieszczący się w zakresie odchylenia standardowego, wzrost średniej refleksyjności przypadkowej i wyraźny wzrost wartości dwójodbicia do 0,90%. Jednocześnie rośnie wartość współczynnika R_{am} , a kształt indyktrisy optycznej zmienia się w kierunku dwuosiowego dodatnio-ujemnego (tab.1, rys.1).

Zastosowanie kolejnych temperatur wygrzewania - 500°C, a następnie 600°C, wywołuje dalszy, nieznaczny wzrost wartości refleksyjności. Pojawiają się pierwsze drobne pory (tablica I). Efektem obróbki antracytu w temperaturze 800°C jest natomiast gwałtowny wzrost wartości średniej refleksyjności przypadkowej (do 5,46%) oraz rzeczywistej refleksyjności maksymalnej (do 6,25%) i minimalnej (do 4,42%). Wzrost wartości R_{vmax} odbywa się przy tym w szybszym tempie niż wzrost wartości R_{vmin} , co powoduje dalsze zwiększenie się wartości dwójodbicia do 1,83% (tab.1, rys.1,2).

Produkt karbonizacji wityrnytu w temperaturze 1000°C odznacza się zwiększoną ilością porów oraz wyższym reliefem ziaren i zbudowany jest w głównej mierze z matrix (tablica I). Nieprzeobrażone ziarna wityrnytu są nieliczne. Po jednogodzinnym czasie wygrzewania charakteryzują się one średnią refleksyjnością przypadkową równą 6,79% ($s_{vr}=0,50\%$). Wartość rzeczywistej refleksyjności maksymalnej wzrasta do 7,74%, a rzeczywistej refleksyjności minimalnej do 5,11%. Dwójodbicie ma wartość 2,63%, refleksyjność średnia R_{vmean} - 6,52%, a współczynnik R_{vam} - 0,08. Nie stwierdzono istotnych zmian charakteru optycznego (tab.1, rys.1,2).

Stopień termicznego przeobrażenia matrix, wobec bardzo wysokiego odchylenia standardowego wartości średniej refleksyjności przypadkowej, zobrazowano za pomocą wartości refleksyjności średniej R_{mmean} . Dla temperatury 1000°C i czasu 1 h wynosi ona 8,84%. Dwójodbicie ma wartość 5,07%, a współczynnik R_{mam} - 0,11. Charakter optyczny matrix jest dwuosiowy ujemny. Wartości wszystkich tych parametrów są jednocześnie wyższe niż dla wityrnytu (tab.1,2).



Rys.1. Zmiany cech optycznych wityrnytu w miarę obróbki termicznej

a. Zależność rzeczywistej maksymalnej refleksyjności wityrnytu R_{vmax} od temperatury T

b. Zależność rzeczywistej maksymalnej refleksyjności wityrnytu R_{vmax} od czasu t

c. Zależność dwójjodbia wityrnytu R_{vbi} od temperatury T

d. Zależność dwójjodbia wityrnytu R_{vbi} od czasu t

Fig.1. Changes of optical properties of vitrinite due to heating

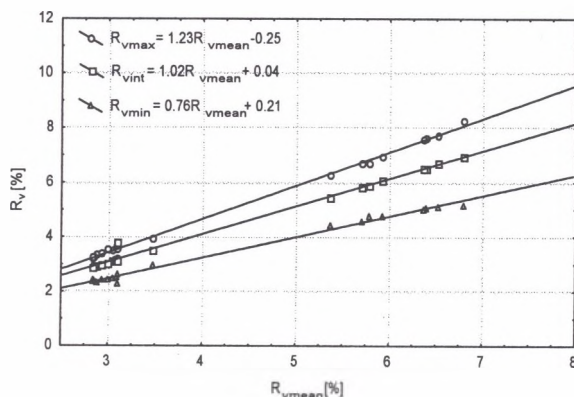
a. Relationship between the true maximum reflectance of vitrinite R_{vmax} and temperature T

b. Relationship between the true maximum reflectance of vitrinite R_{vmax} and time t

c. Relationship between vitrinite bireflectance R_{vbi} and temperature T

d. Relationship between vitrinite bireflectance R_{vbi} and time

Pod wpływem temperatury 1200°C z koncentratu powstaje koks, charakteryzujący się anizotropią kawałkową i niewielkimi porami (tablica I) [6]. Zawiera on niemal wyłącznie masę podstawową - nie stwierdzono już dostatecznej do przeprowadzenia wiarygodnych badań ilości nieprzeobrażonych ziaren wityrnytowych. Po czasie jednej godziny matrix charakteryzuje się refleksyjnością średnią R_{mmean} równą 10,83%. Rzeczywista refleksyjność maksymalna R_{mmax} osiąga wartość 12,51%, a rzeczywista refleksyjność minimalna R_{mmin} - 8,78%. Wartość dwójjodbia wynosi w związku z tym 3,73%. Wartość współczynnika R_{man} spada do 0,07. Charakter optyczny nie zmienia się (tab.2). Zaobserwowane zmiany odznaczają się dużym podobieństwem do opisanych przez S.Pusz et al. [18] na podstawie badań antracytu z DZW.



Rys.2. Zależność rzeczywistych maksymalnej, pośredniej, i minimalnej refleksyjności wityrynytu od stopnia uwęglenia określonego wartością R_{vmean} , gdzie $R_{vmean} = (R_{vmax} + R_{vint} + R_{vmin})/3$

Fig. 2. Relationship between the true maximum, intermediate as well as minimum reflectances, and the coal rank, described by mean reflectance, for vitrinite R_{vmean} , where $R_{vmean} = (R_{vmax} + R_{vint} + R_{vmin})/3$

Spektroskopia w podczerwieni (FTIR)

Charakterystykę pasm absorpcyjnych, obserwowanych w widmach koncentratów wityrynitowych, przeprowadzono na podstawie danych zamieszczonych w pracach van Krevelena [14], Deńcy i Strojka [4], Jasięki [5], Taylora et al. [19] oraz Zielińskiego i Rajcy [20] (tab.3).

Widmo próbki surowej charakteryzuje się wyraźnie widocznym pasmem 3300 cm^{-1} , odpowiadającym wolnym i związanym ze sobą grupom OH i NH (tab.3, rys.3)). Słabiej zaznaczają się pasmo 3300 cm^{-1} , odpowiadające grupom aromatycznym νCH_{ar} i pasmo ok. $3000\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$ odpowiadające składnikom alifatycznym νCH_2 i νCH_3 . Intensywność drugiego z pasm jest dobrym wskaźnikiem własności termoplastycznych, na podstawie którego można przewidywać zachowanie węgla w procesie obróbki termicznej [20]. Nieco wyraźniejsze są trudne do rozdzielenia pasma aromatycznych wiązań $\nu\text{C}=\text{C}_{ar}$ oraz wiązań $\nu\text{C}=\text{O}$, występujące w zakresie $1700\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$. Słabo zaznacza się natomiast pasmo 1460 cm^{-1} , odpowiadające grupom $\delta\text{CH}_3 + \delta\text{CH}_2$ (drgania deformacyjne) oraz pasmo δCH_{ar} ($900\text{-}600\text{ cm}^{-1}$), którego intensywność także jest skorelowana z własnościami termoplastycznymi [20]. Otrzymane widmo charakteryzuje się podobną strukturą, jak widma uzyskane przez Mastalerz i Bustina [16, 17] podczas badań przeprowadzonych na próbkach węgla, o zbliżonym stopniu uwęglenia.

Tabela 2

Cechy optyczne matrix

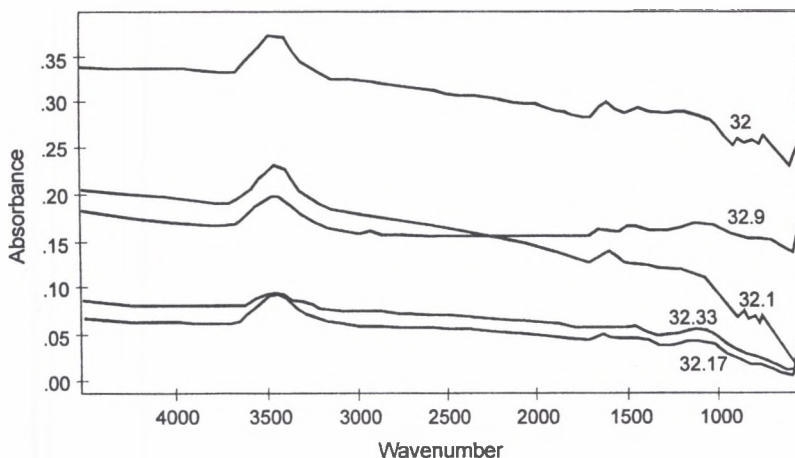
Próbka	T [°C]	t [h]	R _{twr} [%]	S _{twr} [%]	R _{twrmax} [%]	R _{twrint} [%]	R _{twrmin} [%]	R _{twrbi} [%]	R _{twrmax} [%]	R _{twrmi} [%]	R _{twrbi} [%]
32.25	1000	1	9,28	0,98	11,31	8,97	6,24	5,07	8,84	-2,54	0,11
32.26	1000	3	10,06	0,83	12,04	9,59	6,51	5,53	9,38	-3,76	0,11
32.27	1000	5	9,81	0,90	11,44	8,69	6,93	4,51	9,02	7,22	0,10
32.28	1000	7	10,71	0,83	12,24	10,26	7,62	4,62	10,04	-4,72	0,09
32.33	1200	1	11,29	0,65	12,51	11,12	8,78	3,73	10,80	-8,31	0,07
32.34	1200	3	10,92	0,79	12,49	10,78	7,92	4,57	10,40	-8,31	0,09
32.35	1200	5	11,46	0,67	13,05	11,00	9,00	4,05	11,02	0,41	0,07
32.36	1200	7	11,45	0,60	12,65	10,70	8,55	4,10	10,63	-1,61	0,07

Tabela 3

Charakterystyka obserwowanych pasm oscylacyjnych węgla

Położenia maksimum pasma [cm ⁻¹]	Interpretacja
3300	<input type="checkbox"/> wolne grupy OH, NH grupy OH i NH związane wiązaniem wodorowym
3030	<input type="checkbox"/> CH _{ar} , rozciągające drgania CH w grupach aromatycznych
2960	v as, CH ₃ , rozciągające drgania CH grup alifatycznych
2870	v s, CH ₃
2920	v as, CH ₂ , rozciągające drgania CH grup alifatycznych
2850	v s, CH ₂
1700-1600	v C=O
1600	v C=C _{ar}
1500	v C=C _{ar}
1460	<input type="checkbox"/> as CH ₃ , s CH ₂
1375	<input type="checkbox"/> s CH ₃
1250-1030	<input type="checkbox"/> C-O
900-600	<input type="checkbox"/> CH _{ar} drgania poza płaszczyznę pierścienia aromatycznego
Oznaczenia drgań:	
<input type="checkbox"/> – rozciągające	
<input type="checkbox"/> – deformacyjne	
as – asymetryczne	
s – symetryczne	
ar – w grupach aromatycznych	

W miarę przeprowadzonego wygrzewania w wewnętrznej strukturze badanego antracytu następują istotne zmiany. Począwszy od temperatury 400°C, cechuje go ubytek grup vCH_{ar}, jak i - jeszcze szybszy – spadek zawartości grup vCH₂ i vCH₃ (rys. 4a,b). Tym samym względny udział składników aromatycznych, w stosunku do alifatycznych A_{ar}/A_{al} w strukturze karbonizatu nieznacznie rośnie (rys. 4f). Po zastosowaniu temperatury 800°C, absorbanca pochodząca od grup aromatycznych vCH_{ar} maleje do zera, a odpowiadająca grupom alifatycznym jest bliska zera (rys. 4a,b). Błąd pomiaru do temperatury 600°C wynosi 20 %, a powyżej niej - 50 %. Wywołany oddziaływaniem temperatury rozpad struktur



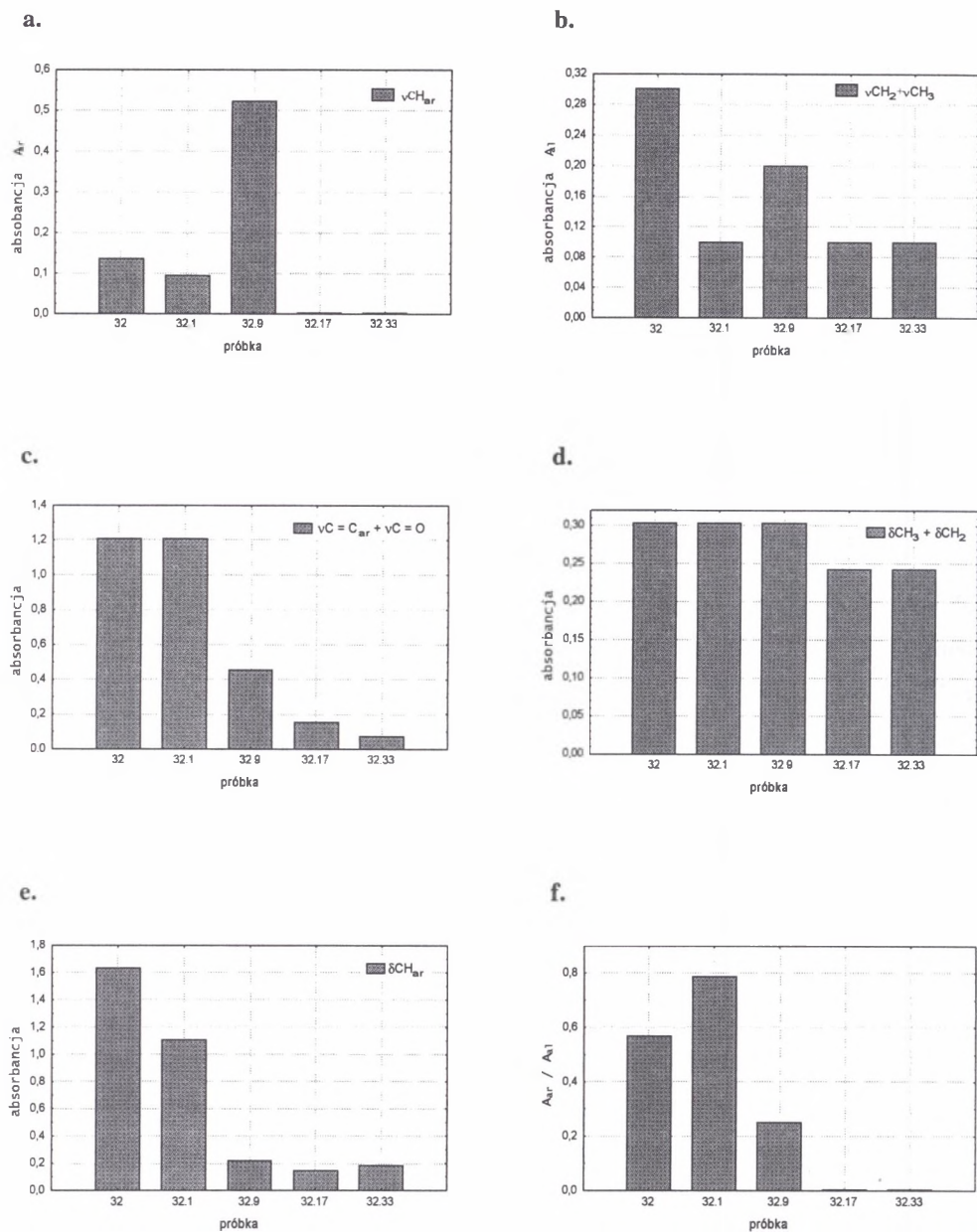
Rys.3. Widma w podczerwieni (FTIR) dla surowego i wygrzanego koncentratu wityrynitowego
Fig.3. Infrared (FTIR) spectra for the raw and heated concentrate

alifatycznych można łączyć z powstawaniem węglowodorów lotnych [7]. Powyżej temperatury 400°C wyraźnie słabnie także intensywność pasm $\nu\text{C}=\text{C}_{\text{ar}} + \nu\text{C}=\text{O}$, $\delta\text{CH}_3 + \delta\text{CH}_2$ i $\delta\text{CH}_{\text{ar}}$, które jednak są zauważalne, nawet po wygrzaniu koncentratów w 1200°C (rys. 4c,d,e). Zmniejszenie się zawartości grup $\nu\text{C}=\text{O}$ można łączyć z odgazowaniem antracytu. Stwierdzono również, że widma uzyskane dla próbek wygrzanych w temperaturze 800 i 1200°C charakteryzują się słabo zaznaczonymi pasmami absorpcji i wysokim tłem, co wskazuje na duży stopień skondensowania układów aromatycznych, a także może wynikać z rozproszenia promieniowania na ziarnach węgla [5, 15].

Spektroskopia Ramana

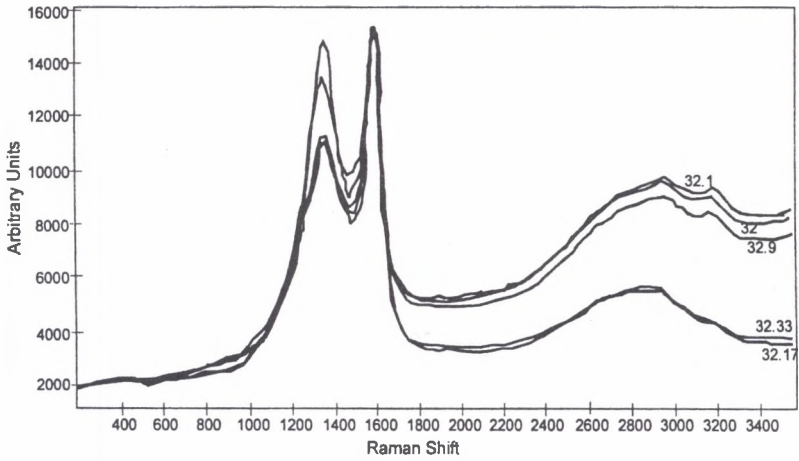
Widmo uzyskane dla próbki surowej charakteryzuje się obecnością dwóch pasm $\nu_1=1350$ cm^{-1} i $\nu_2=1600$ cm^{-1} (rys. 5). Pierwsze przypisywane jest występowaniu poliskondensowanych systemów aromatycznych lub zaburzeniom w uporządkowaniu struktury wewnętrznej. Drugie związane jest natomiast z obecnością struktur grafitoidalnych [1, 2, 3, 5, 20, 21]. Otrzymane widmo ma strukturę zbliżoną do zaobserwowanej podczas badań antracytu, wykonanych przez innych autorów [5, 21].

W wyniku wygrzewania przeprowadzonego w temperaturze 400°C wartość A_{1350}/A_{1600} nieznacznie maleje, a po zastosowaniu temperatury 600°C wzrasta do wartości obserwowanych dla próbki surowej (rys. 6). Po wygrzewaniu przeprowadzonym w 800°C

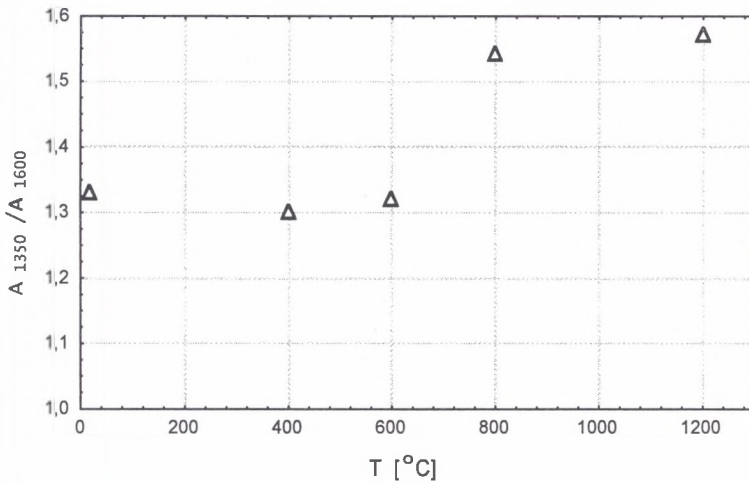


Rys.4. Absorbancja wyznaczona dla: a. składników aromatycznych νCH_{ar} ; b. składników alifatycznych $\nu\text{CH}_2 + \nu\text{CH}_3$; c. pasm $\text{vC} = \text{C}_{\text{ar}} + \text{vC} = \text{O}$; d. pasm $\delta\text{CH}_3 + \delta\text{CH}_2$; e. pasm $\delta\text{CH}_{\text{ar}}$; f. stosunek absorbancji pasm aromatycznych i pasm alifatycznych $A_{\text{ar}}/A_{\text{al}}$

Fig.4. Absorbance determined for: a. aromatic components νCH_{ar} ; b. aliphatic components $\nu\text{CH}_2 + \nu\text{CH}_3$; c. $\text{vC} = \text{C}_{\text{ar}} + \text{vC} = \text{O}$ bands; d. $\delta\text{CH}_3 + \delta\text{CH}_2$ bands; e. $\delta\text{CH}_{\text{ar}}$ band; f. absorbance ratio for the aromatic and aliphatic bands $A_{\text{ar}}/A_{\text{al}}$



Rys.5. Widma ramanowskie dla produktów obróbki termicznej próbki
 Fig.5. Raman spectra for the raw and heated concentrate



Rys.6. Stosunek intensywności pasm A_{1350}/A_{1600} oznaczony za pomocą spektroskopii Ramana
 Fig.6. Intensity ratio of A_{1350}/A_{1600} bands, determined by means of Raman spectroscopy

następuje gwałtowny wzrost wartości A_{1350}/A_{1600} . Zastosowanie temperatury 1200°C powoduje dalsze, jednak tym razem już nieznaczne, zwiększenie się wartości A_{1350}/A_{1600} .

Analiza widm uzyskanych dla wygrzewanych próbek dowodzi, że intensywność pasma 1600 cm^{-1} , stopniowo, lecz nieznacznie, wzrasta dopiero po zastosowaniu temperatury 800°C (rys. 5). Jednocześnie zdecydowanie rośnie intensywność pasma 1350 cm^{-1} . Zmiany te świadczą z jednej strony o rozpoczęciu się i bardzo powolnym przebiegu procesu grafityzacji, z drugiej natomiast o stałym nasilaniu się zaburzeń w strukturze wewnętrznej, które mogą być spowodowane powiększaniem się rozmiarów krystalitów. Podobne wyniki otrzymali Bustin i współpracownicy [2] podczas badań widm ramanowskich antracytu poddanego wygrzewaniu w temperaturze 600 i 900°C.

Podsumowanie

Badania FTIR wykazały, że badany antracyt charakteryzuje się w stanie surowym niską zawartością składników alifatycznych i wysokim względnym udziałem składników aromatycznych (wysokie wartości stosunku A_{ar}/A_{al}). Poddanie go obróbce w temperaturze 400°C powoduje relatywny wzrost aromatyczności (wartości A_{ar}/A_{al}) i w nieznacznym tylko stopniu wpływa na zmianę jego własności optycznych. Wygrzanie koncentratu w 600°C powoduje pojawienie się w nim drobnych porów. Dopiero jednak po zastosowaniu temperatury 800°C stwierdzono wyraźny wzrost wartości refleksyjności i dwójodbitcia wityrnytu. Procesy te odpowiadają zmianom zachodzącym w strukturze wewnętrznej antracytu. Analiza widm FTIR wskazuje na spadek absorpcji pasm, odpowiadających grupom alifatycznym νCH_2 i νCH_3 i aromatycznym νCH_{ar} . Nieznacznie zmienia się natomiast absorpcja pasm $\delta\text{CH}_3+\delta\text{CH}_2$. Zaobserwowana od temperatury 600°C zmiana intensywności pasma 1600 cm^{-1} w widmie Ramana świadczy o rozpoczęciu się procesu grafityzacji antracytu. Zachodzi on jednak bardzo powoli a towarzyszy mu wzrost intensywności zaburzeń w strukturze wewnętrznej antracytu, które mogą być spowodowane zwiększaniem rozmiarów krystalitów (lamel aromatycznych) [1,2,3,5,21] bądź odgazowaniem [19]. Intensywność defektów strukturalnych może jednak nie być znaczna. Antracyt nie ulega bowiem mięknięciu i uplastycznieniu. Przesłanką świadczącą o tym mogą być również diagramy Kilby'ego, które niezależnie od temperatury wygrzewania, są czytelne i jednoznaczne. W temperaturze 1000°C pojawia się matrix. Jej refleksyjność średnia R_{mmean} (8,84%) i dwójodbitcie (5,07%) mają wartości wyższe niż dla wityrnytu (odpowiednio 6,52%

i 2,63%). Pod wpływem temperatury 1200°C z koncentratu powstaje koks, charakteryzujący się anizotropią kawałkową. Ilość zawartych w nim nieprzeobrażonych ziaren wityrynitowych nie wystarcza już do przeprowadzenia wiarygodnych badań. Refleksyjność średnia matrix R_{mmean} osiąga wartość 10,80%, a dwójodbitcie R_{mbi} wartość 3,73%.

Wnioski

1. Zmiany własności optycznych antracytu następują w ścisłym powiązaniu z przemianami zachodzącymi w jego strukturze wewnętrznej.
2. Proces powolnej grafityzacji antracytu został zaobserwowany po zastosowaniu temperatury 800°C.
3. Po obróbce przeprowadzonej w 1000°C matrix charakteryzuje się wyższą refleksyjnością i większą anizotropią optyczną niż wityrynit, a wykonane dla niej diagramy Kilby'ego są jednoznaczne. Może to oznaczać, że wewnętrzna struktura matrix odznacza się wyższym stopniem uporządkowania niż struktura wityrynit.
4. Charakter optyczny wygrzanego wityrynit i matrix powstałego koksu nie wykazuje istotnych zmian w stosunku do próbki surowej.
5. Wyniki badań przeprowadzonych za pomocą spektroskopii w podczerwieni (FTIR) i spektroskopii ramanowskiej potwierdzają i uzupełniają rezultaty pomiarów anizotropii optycznej. Analizy FTIR okazują się szczególnie przydatne do badania przeobrażeń zachodzących w temperaturze do 800°C. Do charakteryzowania późniejszych zmian w strukturze wewnętrznej karbonizatu można natomiast wykorzystywać spektroskopię Ramana.

Pracę wykonano dzięki finansowemu wsparciu Komitetu Badań Naukowych (grant nr 9 T12B 011 17).

LITERATURA

1. Angoni K.: Remarks on the structure of carbon materials on the basis of Raman spectra. Carbon, 1993 vol. 31, p.537-547.
2. Bustin R.M., Ross J.V., Rouzaud J.N.: Mechanism of graphite formation from kerogen: experimental evidence. Int Journal of Coal Geology, 1995 vol. 28, p.1-36.

3. Carius W., Schrotter O., John A., Żerda T.W.: Badanie struktury węgla kamiennych za pomocą spektroskopii ramanowskiej i podczerwonej. *Przegląd Górniczy*, 1984, t.40, Nr 2, s. 54-58.
4. Deńca A., Strojek J.W.: Współczesne techniki spektroskopii w podczerwieni w badaniach węgla. *Wiadomości Chemiczne* 1989, t.43, nr 7-8, s.505-526.
5. Jasińko S. (red.): *Chemia i fizyka węgla*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1995.
6. Jasińko S., Biegańska C., Świetlik U., Kidawa H.: *Atlas mikroskopowych typów struktur występujących w węglach kamiennych i koksach*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1997.
7. Karcz A., Porada S.: Formation of C₁-C₃ hydrocarbons during pressure pyrolysis and hydrogasification in relation to structural changes in coal. *Fuel*, vol. 74, No. 6, p.806-809, 1995.
8. Kilby W.E.: Biaxial reflecting coals in the Peace River coalfield. British Columbia Ministry of Energy, Mines and Petroleum, Geological Fieldwork, paper 1986-1, p.127-137.
9. Kilby W.E.: Recognition of vitrinite with non-uniaxial negative reflectance characteristics. *Int. Journal of Coal Geology* 1988, vol.9, p.267-285.
10. Kilby W.E.: Vitrinite reflectance measurement – some technic enhancements and relationships. *Int. Journal of Coal Geol.* 1991, vol. 9, p.201-218.
11. Komorek J., Morga R.: Charakterystyka własności optycznych wityrynytu poddanego obróbce termicznej na przykładzie węgla z pokładu 833/1 kopalni „Gliwice”. *Zesz. Nauk. Pol. Śl., seria Górnictwo*, z.249, Gliwice 2001 s. 59-73.
12. Komorek J., Morga R.: Changes of optical properties of vitrinite subjected to the heating under inert conditions. Abstracts of the TSOP/ICCP session. The 53rd meeting of the International Committee for Coal and Organic Petrology. Copenhagen, Denmark, August 12-19, 2001, p.92.
13. Komorek J., Morga R., Krzeszowska E.: Relationship between optical properties of sporinite and vitrinite subjected to the thermal treatment in laboratory conditions. *Proc. of 9th Coal Geology Conference*, Prague 2001.
14. van Krevelen D.W. (editor): *Coal*. Amsterdam, Elsevier, 1961.
15. van Krevelen D.W. (editor): *Coal*. 3rd edition. Amsterdam, Elsevier, 1993.
16. Mastalerz M., Bustin R.M.: Application of reflectance micro-Fourier transform infrared spectrometry in studying coal macerals: comparison with other Fourier transform infrared techniques. *Fuel*, 1995 vol. 74, No.4, p.536-542.
17. Mastalerz M., Bustin R.M.: Application of reflectance micro-Fourier transform infrared analysis to the study of coal macerals: an example from the Late Jurassic to Early Cretaceous coals of the Mist Mountain Formation, British Columbia, Canada. *Int. Journal of Coal Geol.*, 1996 vol.32, p.55-67.
18. Pusz S., Duber S., Kwecińska B.K.: Microtexture of thermally treated anthracites. Abstracts of the TSOP/ICCP session. The 53rd meeting of the International Committee for Coal and Organic Petrology. Copenhagen, Denmark, August 12-19, 2001, p.118-122.
19. Taylor G.H., Teichmüller M., Davis A., Diessel C.F.K., Littke R., Robert P.: *Organic Petrology*, Gebr. Borntraeger, Berlin – Stuttgart 1998.
20. Zieliński W., Rajca A. (red.): *Metody spektroskopowe i ich zastosowanie do identyfikacji związków nieorganicznych*. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2000.
21. Żerda T.W., John A., Chmura K.: Raman studies of coal. *Fuel* 1981, vol. 60, p. 375-378.

Recenzent: Prof. dr hab. Krystyna Kruszewska

Abstract

The aim of the study was to determine changes of optical properties and internal structure of anthracite subjected to thermal treatment with the use of reflectance measurements, infrared spectroscopy analysis (FTIR) and Raman spectroscopy analysis.

Examination was performed on a sample of anthracite (technological type 42 according to the Polish Standard), collected from Seam 504/2 within „Moszczenica” coal mine. The sample was enriched in heavy liquids to obtain vitrinite concentrate (Vt content 94%, $R_{vt}=2,86\%$). Samples of concentrate were heated in an argon atmosphere, in temperature from 400 to 1200°C, in time from 1 to 7 hours. To reach the goal of the study measurements of random reflectance as well as apparent maximum and apparent minimum reflectances of vitrinite and coke matrix were carried out. Employing the method and computer programme by W.E.Kilby, the true maximum, intermediate and minimum reflectances, as well as optical anisotropy and optical character (RIS shape) of the two constituents were evaluated.

Examination of transmission oscillating infrared spectra (FTIR) was performed with the use of FTS6000 spectrometer, within the range of 4500-550 cm^{-1} , using KBr tablets. For the chosen bands integral absorbance was determined.

Raman spectroscopy measurements were done in the range of 200-3600 cm^{-1} , with the use of LabRam spectrometer equipped in an argon laser. Analysis of spectra included determination of intensity ratio A_{1350}/A_{1600} of the integral bands $\nu_1=1350\text{cm}^{-1}$ and $\nu_2=1600\text{cm}^{-1}$.

The raw anthracite is characterized by low content of aliphatic and high relative content of aromatic groups (high A_{ar}/A_{al} values). It was ascertained that thermal alteration of anthracite is influenced more by the temperature used than the time of heating. After carbonization in 400°C relative increase of aromatization and only slight change in optical properties of anthracite was observed. Significant increase of reflectance and bireflectance values takes place after heating in 800°C. It is accompanied by changes in internal structure of anthracite. Analysis of FTIR spectra indicates decrease of absorbance of aliphatic νCH_2 and νCH_3 groups and aromatic groups νCH_{ar} .

The change of intensity of 1600cm^{-1} bands of Raman spectrum, observed after heating in 800°C , indicates the beginning of graphitization of anthracite. It is accompanied by increasing disturbances in the internal structure of anthracite, which can be caused by increase of the crystallites' sizes or by degasification. In the temperature of 1000°C the main component of the carbonization product is matrix. It is characterized by higher mean reflectance ($R_{\text{mmean}}=8,84\%$), bigger anisotropy and probably better organization of the internal structure than vitrinite ($R_{\text{vmean}}=6,52\%$).

The result of heating in 1200°C is a coke which is characterized by piece anisotropy and occurrence of little pores. Quantity of unaltered vitrinite grains is too small to carry out reliable reflectance measurements. Mean reflectance of matrix R_{mmean} amounts $10,80\%$, while bireflectance R_{mbi} $3,73\%$. Optical character (RIS shape) of vitrinite and matrix does not show significant changes in relation to the raw sample.