

ANDRZEJ MIANOWSKI

Katedra Chemii i Technologii Nieorganicznej, Politechnika Śląska, Gliwice

STANISŁAW BŁAŻEWICZ

Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków

ZBIGNIEW ROBAK

Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla, Zabrze

Analiza tworzenia się mezofazy w paku węglowym w ujęciu termokinetycznym

Analysis of formation process of mesophase in coal tar pitch in thermokinetic approach

Artykuł recenzował *Franciszek Rozpłoch*

Słowa kluczowe: pak węglowy, pak mezofazowy, obróbka termiczna, procesy termiczne, termokinetyka reakcji

Keywords: coal tar pitch, mesophase pitch, heat treatment, thermal processes, reaction thermokinetics

Wprowadzenie

Najważniejsze z zastosowań paku węglowego polegają na wykorzystaniu jego zdolności do wysokowydajnego tworzenia zdefiniowanych struktur pierwiastka węgla z fazy ciekłej ^powiązaniu z dobrymi właściwościami wiązającymi. Największe znaczenie mają zastosowania wielkoprzemysłowe, z których najważniejsze to produkcja wyrobów węglowo-grafitowych, w tym elektrod grafitowych, mas anodowych do elektrod samospiekających, anod spiekanych, bloków węglowych do wyłożenia agregatów metalurgicznych oraz wyrobów ogniotrwałych wiązanych smołą. Ta cenna właściwość paku stanowi także podstawę coraz bardziej powszechnego jego wykorzystania w nowoczesnej inżynierii materiałowej jako prekursora wysokiej jakości materiałów konstrukcyjnych o specyficznych właściwościach [1]. Najważniejsze z nich to wysokomodułowe włókna węglowe, matryce i impregnaty wysokiej jakości kompozytów C-C, grafityzowana mezofaza sferyczna, selektywne adsorbenty węglowe, anody w ogniwach litowych dużej pojemności itp. [1, 2] Bardzo cenną cechą niektórych z tych materiałów jest możliwość kształtowania wartości wybranych parametrów jakościowych do odpowiedniego poziomu w zależności od przewidywanego zastosowania [3,4].

Przystosowanie paku jako surowca do otrzymywania różnych materiałów z węgla uszlachetnionego polega w głównej mierze na jego termopreparacji aż do uzyskania produktu o pożądanym właściwościach. Proces termopreparacji stanowi wstępny etap niskotemperaturowej pirolizy paku, która najczęściej jest kontynuowana w dalszych stadiach procesu produkcyjnego finalnego materiału węglowego, do temperatury karbonizacji i grafityzacji.

Smoły węglowe a także paki to wieloskładnikowe mieszaniny związków organicznych, tworzących bardzo skomplikowane układy poliazeotropowe i polieutektyczne, w związku z czym procesy zachodzące w trakcie pirolizy stanowią złożony ciąg reakcji o charakterze egzo- i endotermicznym mających wpływ na kinetykę zachodzących procesów i wypadkowy efekt energetyczny. Najczęściej termoliza paków podlega podobnym zjawiskom, jak karbonizacja indywidualnych wysokocząsteczkowych związków organicznych. Powstające w trakcie pirolizy reaktywne centra rodnikowe umożliwiają inicjację reakcji kondensacji, dimeryzacji i oligomeryzacji związków aromatycznych [5].

Reakcje pirolizy węglowodorów przebiegają na ogół zgodnie z następującymi zasadami [6, 7]:

- niepodstawione związki aromatyczne ulegają reakcjom kondensacji, tworząc poliskondensowane molekule; bardziej reaktywne są związki skondensowane liniowo (homologi antracenu),
- związki aromatyczne z podstawnikami alkilowymi są bardziej reaktywne niż niepodstawione, reaktywność rośnie ze wzrostem liczby i długości grup alkilowych,
- reakcje kondensacji są inicjowane w obrębie grup alkilowych,
- związki aromatyczne, zawierające pierścienie pięciocłonowe, wykazują szczególnie wysoką reaktywność.

Według *I.C. Lewis'a* [8], w procesie pirolizy węglowodorów najważniejszą rolę odgrywa pięć typów reakcji chemicznych:

*) **Autor do korespondencji:**

Prof. dr hab. inż. Andrzej Mianowski - Katedra Chemii i Technologii Nieorganicznej, Politechnika Śląska, ul. Krzywoustego 6,44-100 Gliwice, e-mail: miano@zeus.polsl.gliwice.pl

- rozerwanie wiązań C-H i C-C, z utworzeniem wolnych rodników,
- wewnątrzmolekularna przebudowa,
- termiczna polimeryzacja,
- kondensacja aromatyczna,
- eliminacja łańcuchów bocznych i wodoru.

Kluczowym stadium wstępnego etapu pirolizy (termopreparacji) jest tworzenie się mezofazy, która stanowi ciekłokrystaliczne, plastyczne stadium pośrednie wykazujące charakter anizotropowy. Wiadomo, że przejście przez stadium dobrze wykształconej mezofazy jest warunkiem koniecznym uzyskania pożądanej struktury grafitu w wyrobie finalnym [9]. Procedury otrzymywania mezofazy to w głównej mierze procesy termopreparacji paków różnego pochodzenia, w zróżnicowanych konfiguracjach oraz w ostatnim czasie procesy syntetyczne w oparciu o katalityczne reakcje węglowodorów aromatycznych, głównie naftalenu, antracenu [1].

W zależności od dalszego przeznaczenia paku preparowanego dobierane są odpowiednie warunki procesu obróbki termicznej (temperatura i czas) oraz właściwości surowca wyjściowego. Do wstępnej oceny jakości paków - surowców wyjściowych do procesu termopreparacji oraz uzyskanych produktów - paków mezofazowych wykorzystuje się parametry techniczne, takie jak: temperatura mięknięcia T_m , zawartość pierwotnych części nierozpuszczalnych w chinolinie QI i w toluenie TI, uzysk pozostałości po skoksowaniu CV [2]. Do szerszych badań nad strukturą paków wykorzystuje się różnorodne techniki analizy instrumentalnej, z których najważniejsze to: mikroskopia optyczna, spektroskopia IR, NMR, EPR i Ramana, chromatografia cieczowa i żelowa, dyfrakcja rentgenowska.

Cel badań

Badania prowadzone były w dwóch etapach. W I etapie celem badań była ocena przebiegu procesu termopreparacji paku węglowego w instalacji doświadczalnej o działaniu ciągłym na drodze analizy termokinetycznej paku użytego jako surowca wyjściowego oraz dwóch paków mezofazowych otrzymanych w wyniku obróbki termicznej, o zróżnicowanym stopniu konwersji do mezofazy [10]. Na tym etapie badań, ze względu na brak możliwości zdefiniowania właściwości surowca (P) i produktów (MP) w kategoriach kinetycznych, założono, że analiza termiczna paków może być przeprowadzona niezależnie przez analizę transformacji stopnia przemiany względem temperatury metodami klasycznymi (prawo Kissingera, kryterium temperaturowe, termokinetyka I-rzędu) oraz nowszymi (względna szybkość termicznego rozkładu). W ostateczności, takie analizy winny prowadzić do kompleksowej oceny wrażliwości termicznej wszystkich próbek poddanych badaniom (P, MPI i MPT) mimo, że rozpatruje się je osobno. W II etapie podjęto badania uzupełniające polegające na wykorzystaniu analizy termicznej innych próbek, które miały na celu wyjaśnienie niektórych wątpliwości interpretacyjnych. Badaniom poddano dodatkowo smołę koksowniczą, wybrane indywidualne węglowodory aromatyczne (acenaftylen i koronenu) oraz mieszaninę tych węglowodorów ze smołą [11].

Niniejsza praca zamyka cykl badań oparty na wymienionych pozycjach literaturowych [10, 11] w odniesieniu do technologii termopreparacji paku węglowego według [2].

Materiały do badań

Do badań w I etapie wykorzystano trzy próbki paków, z których dwa stanowiły produkty termolizy o różnym stopniu przetworzenia do mezofazy (MPI i MP2) oraz pak (P) stosowany jako materiał wyjściowy do procesu termopreparacji. Proces prowadzono w doświadczalnej instalacji o ciągłym charakterze pracy, o wydajności 0,5 kg/h, która wybudowana została w Instytucie Chemicznej Przeróbki Węgla w Zabrze [2].

W II etapie badań wykorzystano próbki:

- typowej smoły koksowniczej (w odróżnieniu od smoły lekkiej z kondensatów smołowo-węglowych i paku z niej otrzymanego),
- indywidualnych węglowodorów aromatycznych acenaftylen i koronenu (jako modelowych związków o określonej strukturze determinującej aktywność termiczną),
- mieszanin ww. związków aromatycznych ze smołą koksowniczą.

Pak wyjściowy (P) otrzymano na drodze destylacji smoły lekkiej, o nieznacznej zawartości pierwotnych części nierozpuszczalnych w chinolinie, wydzielonej z kondensatów smołowo-wodnych zakładu koksowniczego. Procedurę otrzymania paku wyjściowego (P) oraz termopreparacji paków (MPI) i (MP2), wraz z ich podstawowymi właściwościami fizykochemicznymi, przedstawiono w pracy [10],

Metodyka badań

W I etapie badań przeprowadzono pomiary pozwalające na wyznaczenie krzywych TG i DTG w urządzeniu rejestrującym ubytek masy, dla paków różniących się zawartością 77, QI, liczbą koksowania (CV) i temperaturą mięknięcia. Stosowano termowagę TG-50 w systemie termooanalitycznym Mettler TA-4000.

Dla próbek (P, MPI i MP2) wykonano pomiary termogravimetryczne w następujących warunkach:

- odważka próbki $m_i \sim 20,000$ mg,
- tygiel Pt-150 μ l, cylindryczny, otwarty,
- atmosfera pieca - azot, 200 ml/min,
- szybkości ogrzewania: $q = 3, 10$ lub 24 K/min,
- zakres temperatur: temperatura otoczenia $\div 1000^\circ\text{C}$.

W II etapie badań stosowano termowagę TGA/SDTA - 851° w systemie termooanalitycznym Mettler Toledo STAR^e. Warunki pomiarów dla próbek smoły, koronenu, acenaftylen oraz badanych mieszanin:

- odważka próbki $m_i \sim 10,000$ mg (2 mg dla koronenu),
- tygiel Pt-150 μ l, cylindryczny, otwarty (bez przykrywki),
- atmosfera pieca - azot, 100 ml/min,

- szybkość ogrzewania: $q = 10 \text{ K/min}$,
- zakres temperatur: temperatura otoczenia $\pm 1000^\circ\text{C}$.

Każda pojedyncza analiza termogravimetryczna zawierała ponad 350 zarejestrowanych punktów pomiarowych.

Wyniki badań i ich dyskusja

Wykorzystane modele termokinetyczne szczegółowo przedstawiono w pracy [10], w której podano ostateczne rezultaty badań, w głównej mierze w formie tabelarycznej i graficznej.

Metody klasyczne

Prawo Kissingera

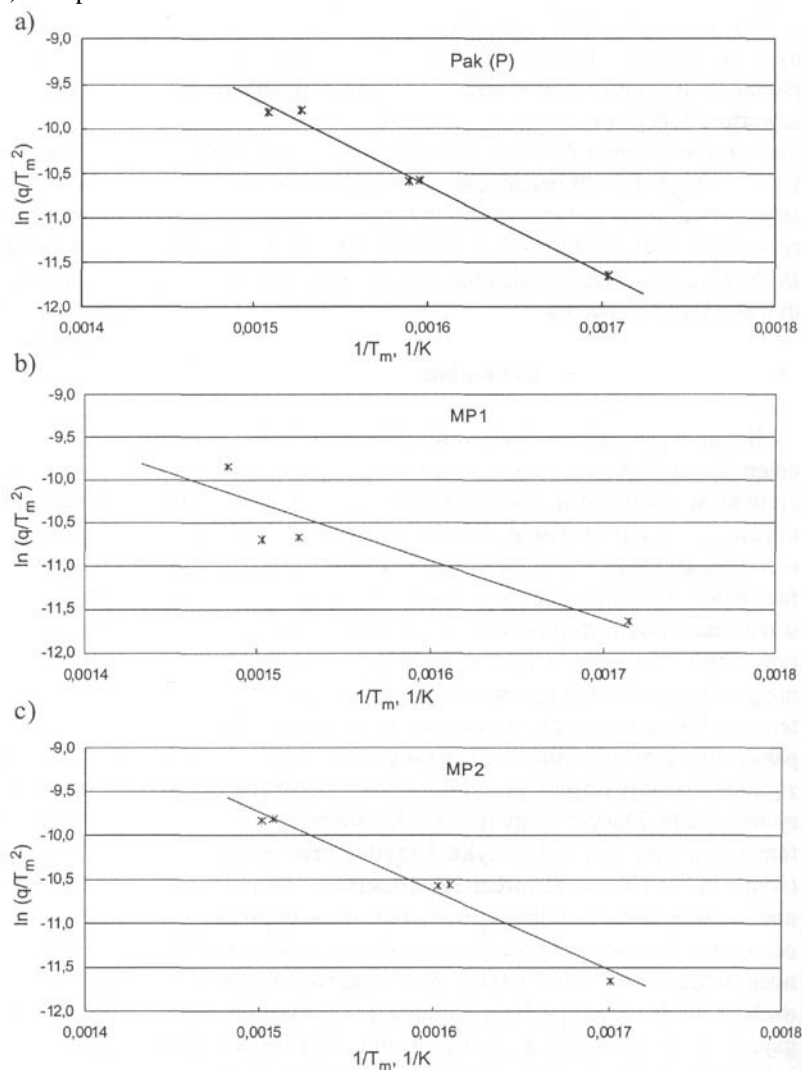
Prawo Kissingera jest bardzo wygodną możliwością wyznaczania parametrów prawa Arrheniusa (E i A), gdyż zbędna jest znajomość mechanizmu reakcji reprezentowanego przez funkcję $f(\alpha)$ lub $g(\alpha)$, pod warunkiem, że termiczny rozkład przebiega według kinetyki n -tego rzędu ($n > 0$). Z rysunku 1 wynika, że w przypadku paku P (rys.1a) i paku mezofazowego $MP2$ (rys.1c) relacje pomiędzy szybkością ogrzewania (q) a temperaturą maksymalnej szybkości reakcji odgazowania (T_m) są do siebie bardzo zbliżone w zakresie współczynników równania liniowego, wskazując nieuzasadnioną odrębność paku $MP1$ (rys.1b, tabl.1 poz.2). Tymczasem wiadomo, że pak $MP1$ uważać można jako „wcześniejszą” strukturę paku mezofazowego $MP2$ [10].

Faktem, że paki mezofazowe $MP1$ i $MP2$ są produktami termopreparacji paku wyjściowego P , tłumaczyć można zaobserwowane zjawisko związane z obniżeniem energii aktywacji i stałej częstości według prawa Arrheniusa, wynikających z przesuwania się temperatury maksymalnej szybkości odgazowania w zakresie trudnym do ustalenia, ponieważ pak $MP1$ nie został dostatecznie termicznie spreparowany. Należy podkreślić dużo niższy współczynnik determinacji liniowej ($r^2 = 0,811$) potwierdzający dość chaotyczną zmienność (T_m) wraz z szybkością ogrzewania (tabl. 1 poz. 2). Niemniej jednak, przyjmując z pewną tolerancją, dość nieoczekiwaną zmienność temperatury (T_m) wraz z szybkością ogrzewania (w szczególności dla próbki $MP1$), nasuwa się teza, że proces termopreparacji paku P do paku mezofazowego $MP1$ i $MP2$, w badanej technologii [2] (oddestylowanie, sedymentacja i separacja fazy anizotropowej), analizowany według prawa Kissingera, wskazuje na bardzo zbliżoną chemiczną reaktywność wszystkich próbek, wraz ze wzrostem temperatury. Porównując rysunki 1a i 1c wyraźnie nasuwa się wniosek, że zarówno dla surowca P jak i produktu $MP2$ znajdujemy te same elementy termokinetyki

związane z przebiegiem procesu odgazowania. Termiczna odporność omawianych próbek sugeruje, że w analizowanej mikroskali procesu odzwierciedlają się te same przebiegi reakcji chemicznych, co można wyrazić w sposób bardzo symboliczny, że pak mezofazowy stanowi wymagowaną mieszaninę mezofazy i substancji izotropowej, którą możemy uważać za „nośnik”.

Tablica 1
Zestawienie stałych prawa Arrheniusa według równania Kissingera. Ilość pomiarów: 5
Parameters of the Arrhenius law according to the Kissinger equation
Quantity of measurements: 5

Symbol próbki	Energia aktywacji, E kJ mole ⁻¹	Stała częstości $\ln A/A$ min ⁻¹	Współczynnik determinacji liniowej, r^2	Poziom istotności
P	81,9	14,329	0,9880	0,00056
$MP1$	56,5	8,750	0,8106	0,03720
$MP2$	75,0	12,910	0,9772	0,00147



Rys. 1. Analiza prawa Kissingera, $\ln(q/T_m^2)$ vs. $1/T_m$ dla próbek: a) paku (P), b) $MP1$, c) $MP2$

Fig. 1. The Kissinger law analysis, $\ln(q/T_m^2)$ vs. $1/T_m$ for various samples: a) pitch (P), b) $MP1$, c) $MP2$

Kryterium temperaturowe i termokinetyka I-rzędu

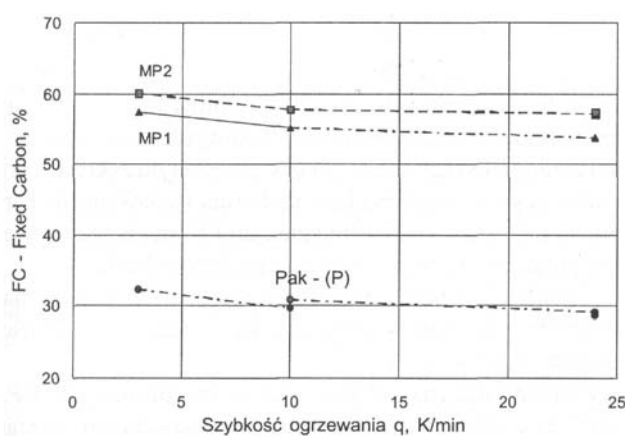
Zarówno kryterium temperaturowe, jak i termokinetyka I-rzędu wymagają wyznaczenia stopnia przemiany. W przypadku paku definicja oparta na stosunkach masowych:

$$\alpha = (m_i - m(T)) / (m_i - m_f), \quad 0 \leq \alpha \leq 1 \quad (1)$$

narzuca konieczność zarówno ustalenia masy początkowej (m_i) jak i normującej zakres zmienności ($\alpha \in <0,1>$), uważanej za koniec reakcji (m_f). W pracy [12] analizę termokinetyczną przedstawiono dla zakresu temperatur 200-600°C; w niniejszej pracy nie „odcinano” zakresu niskich temperatur, a za koniec reakcji przyjęto powstanie Fixed Carbon (FC), a więc temperaturę około 600°C, powyżej której (do 1000°C) następuje końcowe odgazowanie i powstaje gaz bogaty w wodór. Dlatego w unormowaniu stopnia przemiany według równania (1) przyjęto masę (m_f) od której w zależności od temperatury obserwuje się zależność liniową z ujemnym współczynnikiem kierunkowym. Zależność tworzenia się fazy FC od szybkości ogrzewania przedstawia rysunek 2 - zaobserwowane zmiany są zgodne zarówno z jakością próbek, tj. im w próbce jest więcej mezofazy, tym więcej powstaje FC oraz z faktem, że wraz z szybkością ogrzewania ilość powstającego FC zmniejsza się aż do wartości granicznej FC_{min} . Użyte dane są całkowicie zgodne z właściwościami fizykochemicznymi próbek badanych w I etapie [10], co przesądza, że próbka MP1 jest logicznie powiązana z produktem MP2 i nie wykazuje odrębności.

Dane przedstawione na rysunku 3 są przykładem analizy termokinetycznej dla szybkości ogrzewania $q = 3$ K/min, w następującej kolejności:

- rys. 3a, d, g - zależności stopnia przemiany (α) od temperatury (t , °C),
- rys. 3b, e, h - kryterium temperaturowe,
- rys. 3c, f, i - równanie termokinetyczne I-rzędu, przy czym na rysunku 3 o symbolach a, b, c reprezentowane są: pak wyjściowy P; d, e, f- pak MP1, oraz g, h, i - pak MP2.



Rys. 2. Zależność powstawania fazy FC w zależności od szybkości ogrzewania (FC wyznaczono w temperaturze około 600°C)

Fig. 2. FC phase yield as a function of heating rate (FC was determined at about 600°C)

Zależności stopnia przemiany od temperatury (rys. 3a, d, g) wykazują charakterystyczny, monotoniczny wzrost typowy dla reakcji termicznego rozkładu związków zdefiniowanych chemicznych. Dalsza analiza danych wskazuje, że zależności są bardziej skomplikowane i nie prowadzą do oczekiwanych wniosków sformułowanych przy omawianiu prawa Kissingera.

Analogiczne zależności otrzymane dla szybkości ogrzewania $q = 24$ K/min przedstawiono w pracy [10].

Kryterium temperaturowe

Zależność stopnia przemiany od temperatury wskazuje, że dla małych stopni przemiany, w przypadku paków MP1 i MP2 (rys. 3e, h) energia aktywacji jest bliska 0, co potwierdza znane z literatury prawidłowości dla typowych paków, że w pierwszym etapie termopreparacji dominującą rolę odgrywają zjawiska fizyczne, bez możliwości analizowania przebiegu reakcji chemicznych. W przypadku paku P efekt ten jest wyraźny tylko dla dużej szybkości ogrzewania, $q = 24$ K/min i przy mniejszej szybkości ogrzewania słabo zauważalny lub zanikający [10].

Równanie termokinetyczne I-rzędu - sugerowane w pracy [12] jest słuszne tylko dla paku P i małych szybkości ogrzewania (3 i 10 K/min), natomiast dla MP1 i MP2 tylko w ograniczonym zakresie temperatur [10].

Uwagi do metod znanych - wyznaczone energie aktywacji i stałe częstości z klasycznego równania Arrheniusa spełniają w specyficznym sposób efekt izokinetyczny (rys. 4, współczynnik determinacji $r^2 = 0,9884$), przez co utrudniona jest interpretacja różnorodności paków pod względem termokinetycznym. Ze względu na nieoczekiwane ułożenie danych doświadczalnych, niewątpliwym wpływem na omawianą obserwację posiadają zależności przedstawione na rysunku 1 (prawo Kissingera).

Metody nowsze

W metodach tych proponuje się wykorzystanie następujących zależności wynikających z równania trójparametrycznego [13]:

$$\ln \alpha = a_0 - a_1 / T - a_2 \ln T \quad (2)$$

Z równania (2) wynika względna szybkość termicznego rozkładu [14]:

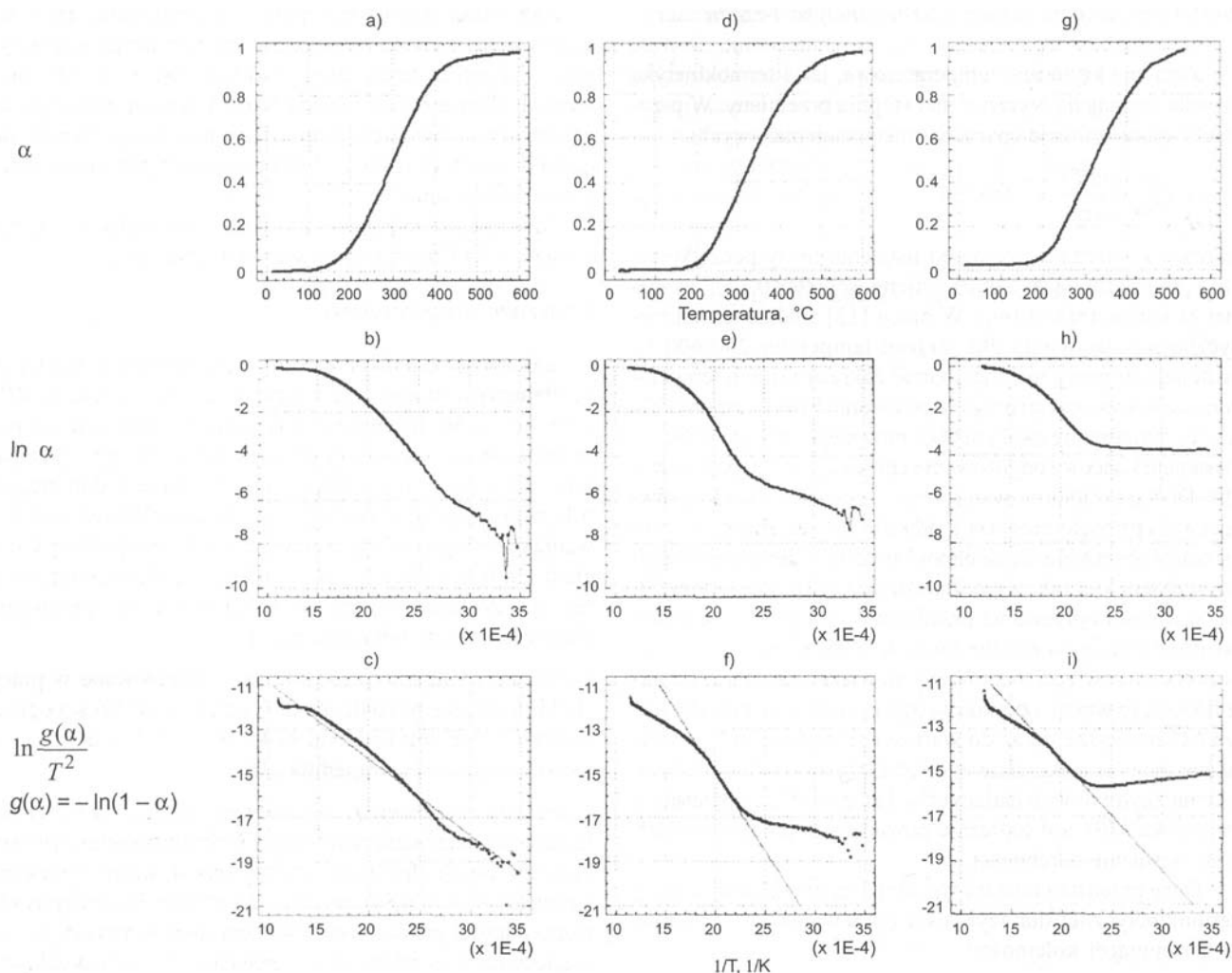
$$r = - \frac{d \ln \alpha}{d(1/T)} = \frac{d\alpha/dT}{\alpha} T^2 = a_1 - a_2 T \quad (3)$$

Lewą stronę wzoru (3) wyrazić można bez wyznaczania stopnia przemiany:

$$r = - \frac{DTG}{m_i - TG} T^2 \quad (4)$$

Na podstawie wielkości charakterystycznych dla analizy termogravimetrycznej jak T , TG , DTG oraz masy początkowej (m_i) wyznaczono względną szybkość termicznego rozkładu r vs. T i wykorzystano współczynniki a_1 i a_2 do analizy zależności liniowej (3) na odpowiednich krzywych (r wg (4) vs. temperatura).

Rysunek 5 ($q = 3$ i 24 K/min) wskazuje, że typowe krzywe DTG sugerują duże różnice w przebiegach reakcji



Rys. 3. Zależności pomiędzy stopniem przemiany a temperaturą w układzie skal funkcyjnych a, d, g, stopnia przemiany od temperatury, b, e, h, logarytmu stopnia przemiany od odwrotności temperatury bezwzględnej, c, f, i, kinetyki I-rzędu od odwrotności temperatury bezwzględnej, a, b, c – pak (P), d, e, f – MP1, g, h, i – MP2 szybkość ogrzewania: $q = 3 \text{ K/min}$

Fig. 3. Relationships between the conversion degree and temperature as a function of scale system (heating rate, $q = 3 \text{ K/min}$) a, d and g - the conversion degree versus temperature, b, e and h - temperature dependence of the conversion degree, c, f and i - temperature dependence of the first order kinetics, a, b, c – pitch (P), d, e, f – MP1 and g, h, i – MP2

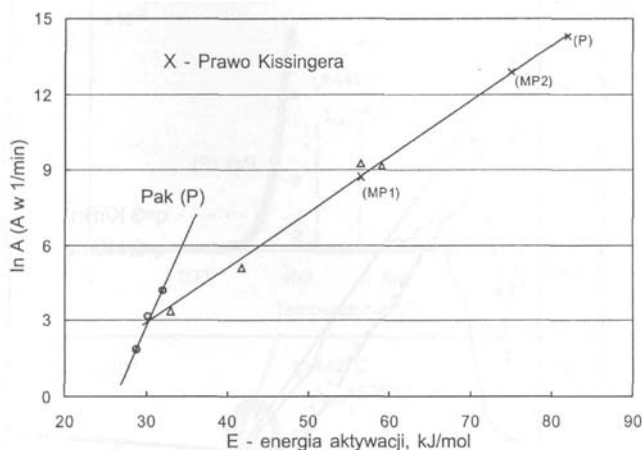
chemicznych, ponieważ pak wyjściowy P przedstawia zupełnie inną krzywą niż paki MP1 i MP2, przy czym te dwie ostatnie są bardziej nieregularne, wykazujące dodatkowo lokalne maksima. Przejście do metod, porównujących względne szybkości rozkładu, wskazuje na spełnianie zależności liniowej (3), $r = a_1 - a_2T$, reprezentującej przebieg reakcji chemicznej z odgazowaniem. Łatwo zauważyć, że w przypadku paku/* zaobserwowany trend (prosta o ujemnym współczynniku kierunkowym) opisuje przebieg reakcji chemicznych w pełnym zakresie temperatur wykazanych w tabelicy 2. W zależności od szybkości ogrzewania zakres ten zaczyna się w temperaturach 130-280°C, a kończy w 510-550°C obejmując tworzenie się mezofazy, harmonijne jej koksovanie do karbonizatu i dalej do FC. W pracy [15] podaje się najniższą temperaturę początku przemian chemicznych 210°C jako transformację acenaftyleny do cetrenu, tak więc podana w niniejszej pracy temperatura 130°C jest z pewnością zbyt

niska, dlatego interwał 130-200°C winien być traktowany z rezerwą. Z kolei dla paków mezofazowych znalezione równania liniowe (3) są słuszne tylko w zawężonym zakresie temperatur, gdyż wytworzona faza anizotropowa koksuje do karbonizatu. Koksovanie karbonizatu do FC przebiega też według prostych (3), lecz o innych współczynnikach.

Z tabelicy 2 wynika, że wszystkie równania wykazują charakterystyczny wpływ szybkości ogrzewania na wartości współczynników a_1 i a_2 .

Zarówno dla paku P jak i paków mezofazowych MP1 i MP2 daje się zauważyć, że wraz z szybkością ogrzewania rośnie stała a_1 (parametr przesunięcia w kierunku wyższych temperatur) oraz współczynnik kierunkowy a_2 , w myśl zależności liniowej:

$$a_1 = (0,073a_2 + 0,111) \cdot 10^4 \quad (r^2 = 0,9916) \quad (5)$$



Rys. 4. Zależność logarytmu stałej częstości od energii aktywacji – analiza efektu izokinetycznego, prawo Kissingera oraz kinetyka I-rzędu, trzy różne szybkości ogrzewania, $\ln A = 0,224E - 3,839$ (E w kJ/mol), $r^2 = 0,9884$

Fig. 4. Logarithm of frequency factor versus the activation energy – the isokinetic effect analysis, the Kissinger law and the first order kinetics, three different heating rate $\ln A = 0,224 E - 3,839$ (E in kJ/mol), $r^2 = 0,9884$

Tablica 2

Równania liniowe (3) dla trzech szybkości ogrzewania i próbek P, MP1 i MP2

Linear equations (3) determined for three heating rates and samples P, MP1 and MP2

Symbol próbki	Szybkość ogrzewania, q K/min	Równanie (3) $r = a - a_2T$	Zakres temperatur $^{\circ}\text{C}$
P	3	$1,19 \cdot 10^4 - 15,307$	130-510
	10	$1,37 \cdot 10^4 - 17,207$	210-520
	24	$1,46 \cdot 10^4 - 17,637$	280-550
MP1	3	$1,67 \cdot 10^4 - 22,307$	280-380
	10	$2,04 \cdot 10^4 - 25,707$	280-445
	24	$2,62 \cdot 10^4 - 34,607$	310-370
MP2	3	$1,67 \cdot 10^4 - 22,307$	260-395
	10	$1,87 \cdot 10^4 - 23,887$	280-430
	24	$2,62 \cdot 10^4 - 34,607$	300-400

Dla związków zdefiniowanych chemicznie, współczynnik a_2 , przyjmujący wartości powyżej 50 ($a_2 > 50$), jest miarą oddalenia od warunków równowagowych, a więc im większa jest jego wartość, tym większe jest to oddalenie, a jednocześnie jest miarą intensywności termicznego rozkładu (według [13] $a_2 = -dr/dT$). W przypadku termicznego rozkładu substancji złożonych i skomplikowanych mieszanin mała wartość a_2 dotyczy procesów wolnych, biorąc pod uwagę intensywność odgazowania, a duża - procesów bardzo intensywnych [10, 11, 13, 14, 16-18].

Analizy podane w tablicy 2 i na rysunku 5 potwierdzają słuszność przyjętego rozumowania o zbliżonym charakterze próbek P, MP1 i MP2 w sensie rozważań termokinetycznych, a jednocześnie wskazują na ich odrębność ze względu na przeprowadzony proces termopreparacji paku MP1 i MP2 według omawianej technologii [2]. Rysunek 5 wskazuje na jeszcze jedną możliwość, jaka może się pojawić w rozważaniach nad równaniem trójparametrycznym (2). W kilku przypadkach

stwierdzono, że może zaistnieć możliwość (symbolika zgodna z [11, 13]):

$$r = -a_4 + a_5T \quad (6)$$

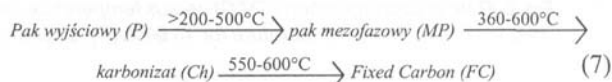
a więc względna szybkość rośnie wraz ze wzrostem temperatury.

W badaniach nad termiczną trwałością związków chemicznych, występujących w pakach węglowych, mających na celu wyjaśnienie takiej zależności, ustalono dla koronenu (C_2H_{12}) słuszność równań (2) i (6) [11]. Stwierdzono, że związek ten ulega koksowaniu tylko w 1% m/m — pozostała część próbki ulega tylko procesowi fizycznemu - sublimacji (rys. 6). W ten sposób uzyskuje się możliwość pełnej interpretacji termicznego przekształcania się paku węglowego w mezofazowy [10]. Gdy w układzie r vs. T pojawiają się proste o dodatnim współczynniku a_5 z równania (6), wówczas obserwujemy przemiany fizyczne, wspomagające lub towarzyszące procesom pirolizy i/lub rozkładu natury chemicznej. W określonych przedziałach temperatur taki trend jest zauważalny. Można go interpretować w ten sposób, że proste te reprezentują przebieg procesów, w których zdecydowaną rolę odgrywają niskotemperaturowe procesy fizyczne. W tym zakresie stopień przemiany w zasadzie odpowiada stopniom lotności.

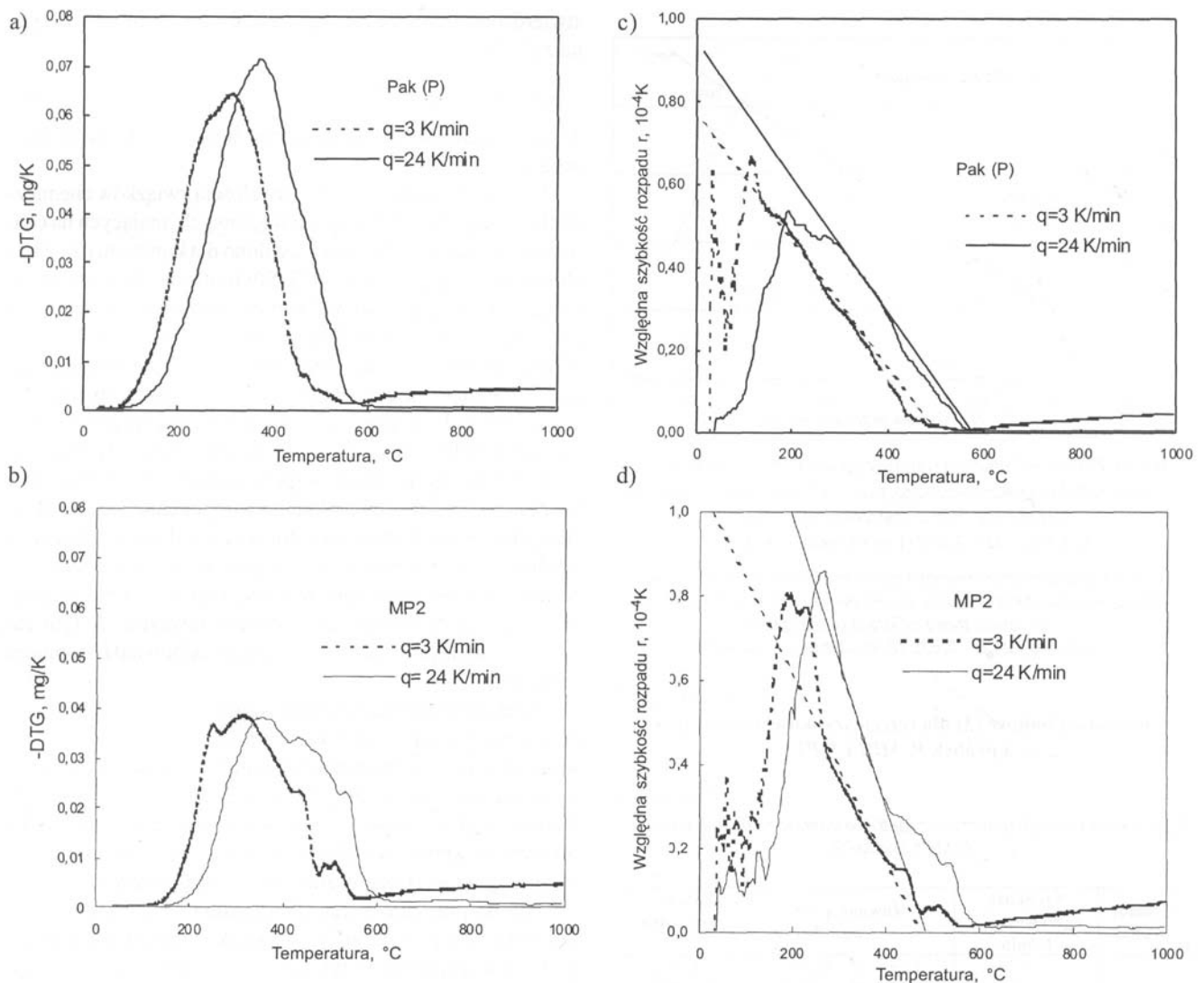
Zaletą korzystania z pojęcia względnej szybkości rozkładu jest możliwość identyfikacji ubytku masy od temperatury w określonych interwałach temperatur w badaniu procesu termopreparacji paku według technologii opisanej w pracy [2]. Dodatkową możliwością jest wykorzystanie równania (3) dla porównania wpływów wybranych czynników technologicznych na intensywność odgazowania, np. szybkości ogrzewania.

Wyniki prac oraz studia literaturowe [1, 2, 5, 8, 10, 19, 20] wskazują, że termopreparacja paku węglowego przebiega wielokierunkowo w wyniku reakcji chemicznych z wydzielaniem się części lotnych i fazy anizotropowej, osiadającej z ciekłej fazy izotropowej.

Przebieg reakcji następczych można ująć dwuetapowo:



Schemat przedstawiony zapisem (7) nie przebiega w ściśle określonych przedziałach temperaturowych, gdyż poszczególne składowe mogą się na siebie nakładać, a nawet występują wobec siebie w układzie produktów: pak mezofazowy (MP) - karbonizat (Ch) - Fixed Carbon (FC). Pozostałością z paku (P) będzie ciekła faza izotropowa. Końcowe odgazowanie, któremu towarzyszy powstawanie niewielkiej ilości wodoru, jest łatwe do identyfikacji ze względu na liniową zależność od temperatury i początkowo fazę (FC)_i przyjęto do unormowania stopnia przemiany (1). Rysunek 2 wskazuje na zgodność otrzymanych wyników z lit. [19, 20]. Inaczej przedstawia się problem w wyodrębnieniu powstających poszczególnych faz według (7) - ogólnie znany jest fakt, że na szybkość powstawania paku mezofazowego i jego termiczną trwałość (koksowalność) wpływa szybkość ogrzewania i/lub czas w stałej temperaturze. Niemniej jednak ważnym czynnikiem są rozwiązania technologiczne i aparaturowe, które umożliwiają wytworzenie paku o znacznym udziale mezofazy



Rys. 5. Zależność: szybkość rozkładu (-DTG) vs. temperatura dla: a) paku (P), b) paku (MP2); oraz względnej szybkości termicznego rozkładu (r) vs. temperatura dla: c) paku (P), d) paku (MP2) (współczynniki równania liniowego: $r = a_1 - a_2 T$ podano w tabl. 2)

Fig. 5. Rate of decomposition (-DTG) versus temperature for: a) pitch (P), b) pitch (MP2); and the relative rate of reaction of thermal decomposition (r) vs. temperature for: c) pitch (P), d) pitch (MP2) (coefficients of linear equations: $r = a_1 - a_2 T$ are listed in Table 2)

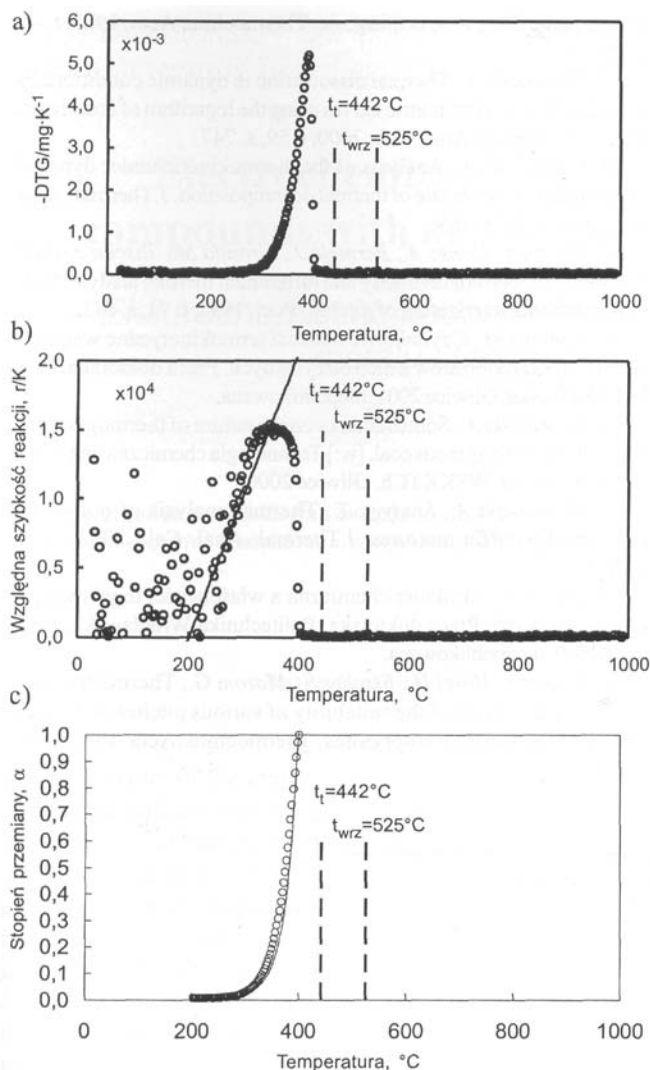
i wydzielanie go ze strefy reakcyjnej. Analiza danych z rysunku 5 i tablicy 2 dla próbek *MPI* i *MP2* pochodzących z paku *P* i wytworzonych w instalacji doświadczalnej [2] wykazuje, że w paku wyjściowym przebieg reakcji według (7) i krzywej *DTG* jest harmonijny i trudno wyodrębnić poszczególne fazy (rys. 5a). Skomplikowany jest jednak przebieg zmian dla paków mezofazowych, gdyż pojawia się szereg lokalnych maksimów, z pewnością charakterystycznych dla powstających faz i ich termicznej trwałości (rys.5b). Przyjmując w rozważaniach pojęcie szybkości względnej (3) i/lub (4) zarówno dla paku *P* (rys. 5c), jak i paków mezofazowych *MP* (rys. 5d) obserwować można intensywność zmian szybkości reakcji i zakresy temperaturowe, dla których zidentyfikowano przebieg reakcji chemicznych powstawania paku i jego koksowanie, do karbonizatu i dalej do *FC*.

Wykorzystując metody klasyczne (prawo Kissingera, termokinetyka) uzyskuje się dla badanych substancji informacje niepełne i trudne do interpretacji ze względu na występujący efekt izokinetyczny (rys. 4). Sugestie, jakie wynikły z analizy

prawa Kissingera, nie byłyby też możliwe do weryfikacji i uzupełnienia, gdyby nie równania (3) podane w tablicy 2.

Wnioski

1. Analiza termokinetyki paku węglowego i utworzonego z niego paku mezofazowego według technologii opisanej w pracy [2], przeprowadzona metodami klasycznymi (prawo Kissingera, kryterium temperaturowe i termokinetyka I-rzędu) wykazała, że istnieje efekt izokinetyczny, który utrudnia identyfikację zaobserwowanych zmian jakościowych paków. Jedynie prawo Kissingera zasugerowało bardzo zbliżoną reaktywność termiczno-chemiczną wszystkich próbek paku. Analiza podanej konkluzji okazała się możliwa do zweryfikowania za pomocą badania zależności liniowej względnej szybkości termicznego rozkładu od temperatury.
2. Dla paku wyjściowego (termopreparacja do paku mezofazowego i następnie koksowanie) nie jest możliwa



Rys. 6. Termiczny rozkład koronenu, (temperatury celowo podane zostały w °C): a) -DTG vs. temperatura, b) według równania (3); $r = -49483,9 + 104,3T$, c) wg zależności (2); $\alpha = T^{104,3} \exp(-752,6 + 49483,9/T)$, $R^2 = 0,994$

Fig. 6. Thermal decomposition of coronene (temperature was passed on purpose in °C): a) -DTG vs. temperature, b) according to equation (3); $r = -49483,9 + 104,3T$, c) according to equation (2); $\alpha = T^{104,3} \exp(-752,6 + 49483,9/T)$, $R^2 = 0,994$

identyfikacja reakcji następczych podanych zapisem (7) bez względu czy analizujemy krzywą *DTG* czy szybkość względną w zależności od temperatury ze względu na harmonijny ich przebieg. Natomiast dla paków mezofazowych wyraźnie wyodrębnia się zakres temperatur, w którym przebiegają reakcje chemiczne według zależności (2) i koksowania do *FC*. Końcowe odgazowanie *FC* jest bardzo wyraźne już na krzywych *TG* i rozpoczyna się od temperatury około 600°C jako zależność liniowa od temperatury. Kolejne etapy termopreparacji paków mezofazowych charakteryzować się będą zwiększonym uzyskiem *FC*, co odpowiada zwiększonej liczbie koksowalności, zawartości *QI* i wyższej temperaturze mięknięcia [2, 10].

3. Parametr a_2 , który wskazuje na bardzo wolny przebieg reakcji chemicznych w procesach termopreparacji paków węglowych, jest rzędu $a_2 = 15-18$. Dla paków *MP1* i *MP2* wynosi on $a_2 = 22-35$, co praktycznie oznacza,

że w pakach mezofazowych obserwuje się identyczny przebieg reakcji chemicznych z wydzielaniem części lotnych co w paku wyjściowym. Zachodzi to jednak w węższym zakresie temperatur, ponieważ wraz ze wzrostem temperatury wyraźnie obserwuje się jego koksowanie do karbonizatu i dalej do Fixed Carbon.

4. Wyznaczone równania liniowe (3) wskazują, że technologie termopreparacji paków węglowych można obserwować za pomocą analizy termokinetycznej w skali mikro. Proces termopreparacji węgiel [2] umożliwia oddestylowanie i sedymentację oraz rozdział części anizotropowej od izotropowej, w której to fazie przebieg procesów nie prowadzi już do powstawania mezofazy.
5. W stosunku do omawianych prac własnych [2, 10] wykazano nowy element interpretacji względnej szybkości reakcji od temperatury, tj.: opis termicznego rozkładu równaniem (6) dla przemian natury fizycznej (sublimacja koronenu).

Wykaz i znaczenie symboli

a_0, a_1, a_2, a_4, a_5	- współczynniki równań (2), (3), (5) i (6),
A	- stała częstotliwości w równaniu Arrheniusa, l/min,
α	- stopień przemiany, $0 \leq \alpha \leq 1$,
Ch	- karbonizat (char)
E	- energia aktywacji, J/mol,
$f(\alpha)$	- symbol mechanizmu/procesu
FC	- Fixed Carbon
$g(\alpha)$	- całka masowa,
k	- stała szybkości reakcji, l/min,
m	- masa, tj. masa na krzywej <i>TG</i> , mg
$m(T)$	- masa w temperaturze T , mg,
$MP1, MP2$	- paki mezofazowe
n	- rząd reakcji,
P	- pak wyjściowy
r^2	- współczynnik determinacji liniowej, $0 \leq r^2 \leq 1$,
$R = 8,314$	J/mol K,
r	- względna szybkość rozkładu termicznego, K,
q	- szybkość ogrzewania, K/min,
T, t	- temperatura, K lub °C,

Indeksy

i - początkowy, *f* - końcowy, *m* - dla maksymalnej szybkości reakcji, *t* - topnienie, *wrz* - wrzenie

1 etap pracy zrealizowany został przy finansowym wsparciu KBN Nr projektu: 7T08D0319.

Badania w II etapie finansowane były ze środków własnych.

Literatura

1. Mochida L, Kornii Y, Ku C-K, Watanabe E, Sakai Y., Chemistry of synthesis, structure, preparation and application of aromatic-derived mesophase pitch. Carbon, 2000, t. 38, s. 305.
2. Robak Z, Kubica K., Mianowski A., Preparation of the mesophase coal tar pitch and its application study. Polish Journal of Chemical Technology, 2000, t. 2, s. 25.

3. *Chlopek J., Robak Z., Stempel Z.*, Wpływ obróbki procesu nasycania pakami i pośredniej obróbki termicznej na końcowe właściwości kompozytów węgiel-węgiel. Koks, Smoła, Gaz, 1990, t. 35, s. 91.
4. *Jastrzębski J., Robak Z., Kurnicki R., Chlopek J., Błażewicz S.*, Otrzymywanie kompozytów C-C do zastosowania jako implanty chirurgiczne w medycynie. Zjazd Naukowy PTChem. i SITP-Chem., Białystok, wrzesień 1992.
5. *Kubica K., Jastrzębski J.*, Badania produktów pirolizy fenantrenu, antracenu i ich mieszaniny. Koks, Smoła, Gaz, 1987, t. 32, s. 211.
6. *Machnikowski J.*, Przemiany mezofazowe w pakach pocho-dzenia karbochemicznego. Kształtowanie anizotropii optycznej. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 1997.
7. *Fitzer E., Mueller K., Schaefer W.*, Chemistry and Physics of Carbon, red. P.L.Walker, Jr., Marcel Dekker, Inc. New York, t. 7, s. 237.
8. *Lewis I.C.*, Chemistry of carbonization. Carbon, 1982, t. 20, s. 519.
9. *Brooks J.D., Taylor G.H.*, The formation of graphitizing carbons from the liquid phase. Carbon, 1965, t. 3, s. 185.
10. *Mianowski A., Błażewicz S., Robak Z.*, Analysis of the carbonization and formation of coal tar pitch mesophase under dynamic conditions. Carbon, 2003, t. 41, s. 2413.
11. *Mianowski A.*, Względna szybkość rozkładu termicznego w badaniach technologicznych. Przem. Chem., 2003, t. 82, s. 1307.
12. *Collett G.W., Rand B.*, Thermogravimetric investigation of the pyrolysis of pitch materials. A compensation effect and variation in kinetic parameters with heating rate Thermochim. Acta, 1980, t. 44, s. 153.
13. *Mianowski A.*, Thermal dissociation in dynamic conditions by modeling thermogravimetric curves using the logarithm of conversion degree. J. Thermal. Anal. Cal., 2000, t. 59, s. 747.
14. *Mianowski A.*, Analysis of the thermokinetic under dynamic conditions by relative rate of thermal decomposition. J. Thermal. Anal. Cal., 2001, t. 63, s. 765.
15. *Martinez-Alonso A., Bermejo J., Granda M., Tascón J.M.D.* Suitability of thermogravimetry and differential thermal analysis techniques for characterization of pitches. Fuel, 1992, t. 71, s. 611
16. *Minkina M.*, Czynnikiowe badania termokinetyczne węgla kamiennych i karbonizatów z nich otrzymanych. Praca doktorska, Politechnika Śląska, Gliwice 2001, nieopublikowana.
17. *Mianowski A.*, Some remarks on the nature of thermogravimetric profiles of bituminous coal, [w:] Technologia chemiczna na przełomie wieków. Ed. WSKKTCh, Gliwice 2000.
18. *Mianowski A., Siudyga T.*, Thermal analysis of polyolefin and liquid paraffin mixtures. J. Thermal. Anal. Cal., 2003, t. 74,
19. *Krztoń A.*, Struktura chemiczna a właściwości użytkowe paków węglowych. Praca doktorska, Politechnika Wrocławska, Wrocław 2000, nieopublikowana.
20. *Charit L., Harel H., Fischer S., Marom G.*, Thermogravimetric characterization of the suitability of various pitches as a matrices for carbon-carbon composites. Thermochim. Acta, 1983, t. 62, s. 237.