

MARTA KRZESIŃSKA*Zakład Karbochemii, Polska Akademia Nauk, ul. Sowińskiego 5, 44-121 Gliwice*

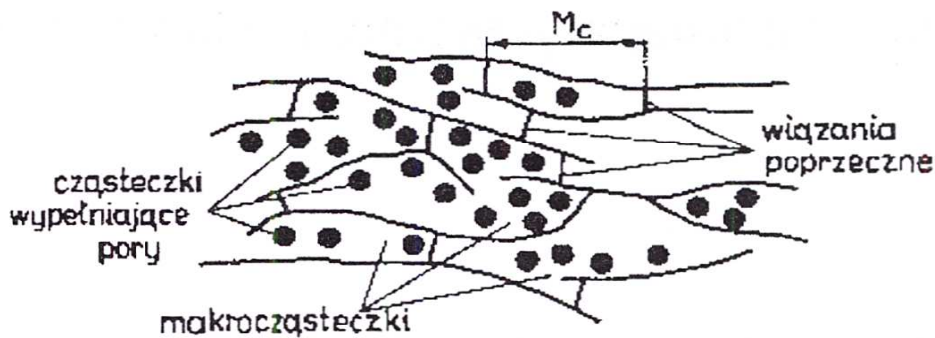
Określenie parametru usieciowania wybranych węgli kamiennych z pomiarów prędkości propagacji ultradźwiękowej fali

1. Wstęp

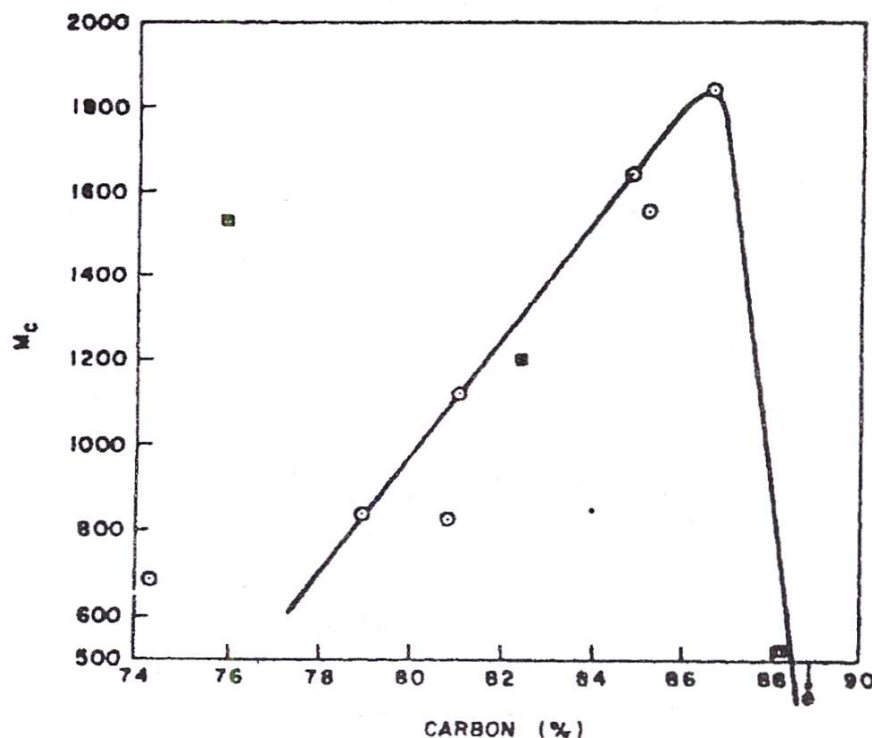
Węgiel kamienny jest trójwymiarową makromolekularną siecią złożoną z aromatycznych i hydroaromatycznych klasterów powiązanych poprzecznymi wiązaniami sieciującymi (cross-links), które występują w formie kowalencyjnych eterowych, metylowych i siarczkowych, a także wodorowych wiązań lub w formie splątań (entanglements) pomiędzy makromolekułami [1-6]. Takie struktury mogły powstać z bardzo dużych, niezwykle splątanych molekuł, lub z kowalencyjnie usieciowanych systemów. Informacje o naturze sieci można uzyskać z badań własności mechanicznych, a także z badań stopnia pęcznienia w rozpuszczalnikach [7-10]. Węgiel, jako skała, jest heterogeniczny i spękany. Toteż parametry określające własności mechaniczne są często obciążone makroskopowymi niedoskonałościami, takimi jak, np. pęknięcia równoległe do płaszczyzny pokładu. Mechaniczne własności mogą dostarczyć ważnych informacji o molekularnej strukturze, lecz tylko wtedy, gdy jest możliwe badanie własności samej substancji węglowej, czyli materiału pomiędzy spękaniem.

Polimeryczną budowę węgla, czy też jednego z jego macerałów, tj. wityritu postulowano w wielu pracach. Przegląd tych prac można znaleźć w monografii Jasięki [2]. Larsen [5], rozpatrując węgiel jako polimer, wyróżnia w strukturze chemicznej węgla dwa istotne elementy — makrocząsteczkową sieć z wiązaniami poprzecznymi oraz molekuly wypełniające pory tej trójwymiarowej sieci. Model struktury węgla zaproponowany przez Larsena przedstawiono na rys. 1. Według Larsena przeciętna masa cząsteczkowa fragmentu makromolekularnej sieci zawartego pomiędzy poprzecznie sieciującymi wiązaniami M_c wynosi dla węgli kamiennych około 1500-1800 i zależy od stopnia metamorfizmu. Maksymalna wartość M_c przypada dla węgla o zawartości pierwiastka C około 87% (rys. 2). Oprócz słabych oddziaływań typu wiązań wodorowych i sił van der Waalsa, między makromolekułami istnieją silne oddziaływania wynikające z istnienia wiązań poprzecznie sieciujących owe makromolekuly. Zaproponowany przez Larsena model został opracowany na podstawie badań nad właściwościami mechanicznymi węgla (moduł elastyczności) oraz na podstawie zjawisk pęcznienia

węgla w niektórych rozpuszczalnikach. Do opracowania modelu wykorzystano teorię elastyczności polimerów. Według tej teorii [7-10], w układach makromolekularnych z poprzecznym usieciowaniem, siły mechaniczne działające liniowo, lub ciśnienie wywołane wewnątrz sieci przez rozpuszczalnik, wywołują deformację liniową lub wzrost objętości układu, aż do zrównoważenia tych sił przez narastający opór stawiany przez kowalencyjne wiązania sieciujące, co powoduje zahamowanie dalszych odkształceń. Układy pozbawione kowalencyjnych wiązań sieciujących zachowują się odmiennie — odkształcenie wzrasta z czasem w sposób ciągły. Teoria ta umożliwia określenie stopnia usieciowania, wyrażonego w jednostkach masy atomowej fragmentów sieci M_c .



Rys.1. Model struktury węgla kamiennego wg Larsena zacytowany z pracy [2]



Rys.2. Wykres średniej masy cząsteczkowej na wiązanie poprzeczne M_c w funkcji zawartości pierwiastka C (cyt. pracy [5])

Z uwagi na swoją budowę, sieci polimerowe nie mogą się rozpuszczać się bez degradacji chemicznej. W rozpuszczalnikach pęczniają niekiedy w dość dużym stopniu. Pęcznienie sieci w rozpuszczalniku przebiega aż do osiągnięcia równowagi pomiędzy tendencją do rozpuszczania polimeru a elastycznością sieci. Jeśli znamy średnią funkcyjność węzłów sieci f_{sr} oraz wartość parametru oddziaływania polimer-rozpuszczalnik χ , możemy wyliczyć z pomiaru pęcznienia średnią masę cząsteczkową łańcuchów pomiędzy węzłami M_c [3,9,10]:

$$M_c = \frac{\rho(1-2/f_{sr})V_0 \phi_c^{2/3} \phi^{1/3}}{\ln(1-\phi) + \phi + \chi\phi^2} \quad (1)$$

gdzie:

- ρ gęstość polimeru,
- V_0 objętość molowa rozpuszczalnika,
- ϕ_c ułamek objętościowy spęcznionej próbki podczas procesu sieciowania,
- ϕ ułamek objętościowy spęcznionej próbki.

Jest to wzór Flory-Rehnera. Szczegółową procedurę wyznaczania M_c opartą o wzór (1) można znaleźć w wielu monografiach, np. we wcześniej cytowanych [3,9,10].

Oprócz parametru M_c wprowadza się tzw. parametr usieciowania (cross-linkage factor) lub nazywany inaczej stopniem usieciowania (degree of cross-linking) θ wyrażony przez M_c [8]:

$$\theta = \rho / M_c \quad (2)$$

gdzie ρ jest gęstością materialu.

Dla stanu kauczukopodobnego parametry θ lub M_c można wyznaczyć bezpośrednio z pomiarów modułu sprężystości E_0 lub prędkości podłużnych ultradźwięków v_0 [8]:

$$E_0 = \frac{3 \rho RT}{M_c} = 3 \theta RT \quad \text{lub} \quad (3)$$

$$v_0^2 = \frac{3 RT}{M_c} = 3 \theta RT / \rho \quad (4)$$

gdzie: R — uniwersalna stała gazowa, T — temperatura.

Dla stanu szklistego zagadnienie jest bardzo złożone [8] i nie znaleziono do tej pory tak prostej relacji pomiędzy parametrem usieciowania a własnościami sprężystymi, jak równania (3) i (4). Wiadomo wg [8], że jeśli rośnie stopień usieciowania, to również rośnie moduł sprężystości. Ten typ zależności nosi nazwę normalnego. Jest słuszny zawsze dla stanu kauczukopodobnego (r-nia (3) i (4)), jak również dla wielu polimerów

w stanie szklistym. Są polimery, gdzie ta zależność jest anomalna, tzn., że jeśli rośnie stopień usieciowania, to moduł sprężystości maleje. Taką zależność zaobserwowano w zestalonych żywicach epoksydowych oraz w kopolimerach (polimerach mieszanych) nienasyconych poliestrów ze styrenem [8].

Pomiędzy stopniem pęcznienia Q , tj. stosunkiem równowagowej objętości próbki po spęcznieniu do jej objętości w stanie suchym a ułamkiem objętościowym ϕ istnieje prosta relacja: $Q=1/\phi$. Stopień pęcznienia jest łatwo wyznaczyć bezpośrednim pomiarem.

Celem pracy było znalezienie innego sposobu niż metoda oparta na wzorze Flory-Rehnera, dającego możliwość przynajmniej jakościowej oceny wielkości stopnia usieciowania węgla z wykorzystaniem prostych pomiarów prędkości propagacji fali ultradźwiękowej.

2. Eksperyment

Do badań wybrano cztery węgle o zawartości pierwiastka C^{daf} : 85.99, 86.78, 88.20 oraz 89.65%, które pobrano z kopalń Zagłębia Wałbrzyskiego. W tablicy 1 umieszczono wyniki analizy elementarnej i petrograficznej [11]. Badania prowadzono dla próbek będących, zarówno w stanie surowym, jak i odmineralizowanym. Proces demineralizacji przeprowadzono stężonym kwasem solnym. Następnie węgle suszono w suszarce próżniowej 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 $f = 2.5\text{MHz}$ wyznaczono metodą zawieszinową [12-16]. Zastosowanie tej metody do badania własności sprężystych węgli kamiennych: posiadających zdolności wyrzutowe (Zagłębie Wałbrzyskie), poddanych procesowi demineralizacji oraz działaniu różnych rozpuszczalników opisano w naszych poprzednich artykułach [11,17-21].

Tablica 1. Analiza elementarna i petrograficzna badanych węgli wyrażona w (wag%), cyt. z lit. [11]. Oznaczenia: VM – części lotne, V – wityrynit, E – egzynit, I – inertynit

Próbka No.	Kopalnia	C^{daf}	VM^{daf}	Popiół	V	E	I	Subst. mineralna	Substancja mineralna		
									Ily	Piryt	Węglany
2	Nowa Ruda	85.99	20.79	10.93	70.0	3.0	26.0	1.0	0.6	0.2	0.2
17	Thorez	86.78	20.55	8.07	83.3	1.9	11.6	3.2	3.2	0	0
5	Wałbrzych	88.20	13.28	4.74	88.5	0	7.7	3.8	3.2	0.2	0.4
13	Victoria	89.65	6.87	6.73	67.8	0	20.2	12.0	10.8	1.0	0.2

Zawiesiny węgli o tym samym stężeniu 3 wag% 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 układ pomiarowy „sing-around” [22,23]. Układ ten zastosowano wcześniej do badań ciekłych produktów węglowych [24-27]. Prędkości ultradźwięków w czystym glikolu oraz w zawiesinach w $t = 20^\circ\text{C}$ obliczano z temperaturowych zależności prędk-

kości, mierzonych w zakresie temperatur od około 15 do 40°C. Prędkości ultradźwięków w samym węglu v obliczano ze wzoru prezentowanego w [14-16]. Dynamiczny moduł sprężystości wyznaczano ze wzoru $E' = \rho v^2$ [8.28].

Badane próbki zmielono do granulacji 10 mikronów ze względu na warunki stosowalności metody zawiesinowej. Rozmiary próbek były kontrolowane przy użyciu mikroskopu elektronowego. Wszystkie pomiary, w tym gęstości rzeczywistej, jak również proces demineralizacji kwasem solnym były przeprowadzone dla węgla o tej samej granulacji, czyli 10 mikronów.

3. Dyskusja wyników

Fala akustyczna może być rozważana jako zaburzenie rozchodzące się w ośrodku sprężystym, polegające na przenoszeniu energii przez drgające cząstki bez zmiany ich średniego położenia. Zaburzenie wywołuje chwilowe zmiany gęstości ośrodka. Każde makroskopowe ciało może być traktowane jako dyskretny układ składający się z wielu niezależnych małych ciał (punktów materialnych), które oddziałują wzajemnie za pomocą sił sprężystych. Prosty model takiego ciała, to układ kulek o jednakowych masach połączonych sprężynami charakteryzowanymi tymi samymi współczynnikami sprężystości. Rozchodzenie się fal w ośrodku, np. prędkość propagacji uwarunkowane jest dwoma cechami fizycznymi ośrodka: jego bezwładnością, reprezentowaną przez masę molekul i sprężystością powstającą na skutek działania sił międzycząsteczkowych.

Pinnov [29] przedstawił empiryczną zależność pomiędzy prędkością podłużnych ultradźwięków v , gęstością ρ i średnią masą atomową M_{sr} , słuszną dla wielu rodzajów materiałów:

$$\log(v/\rho) = -b M_{sr} + d \quad (5)$$

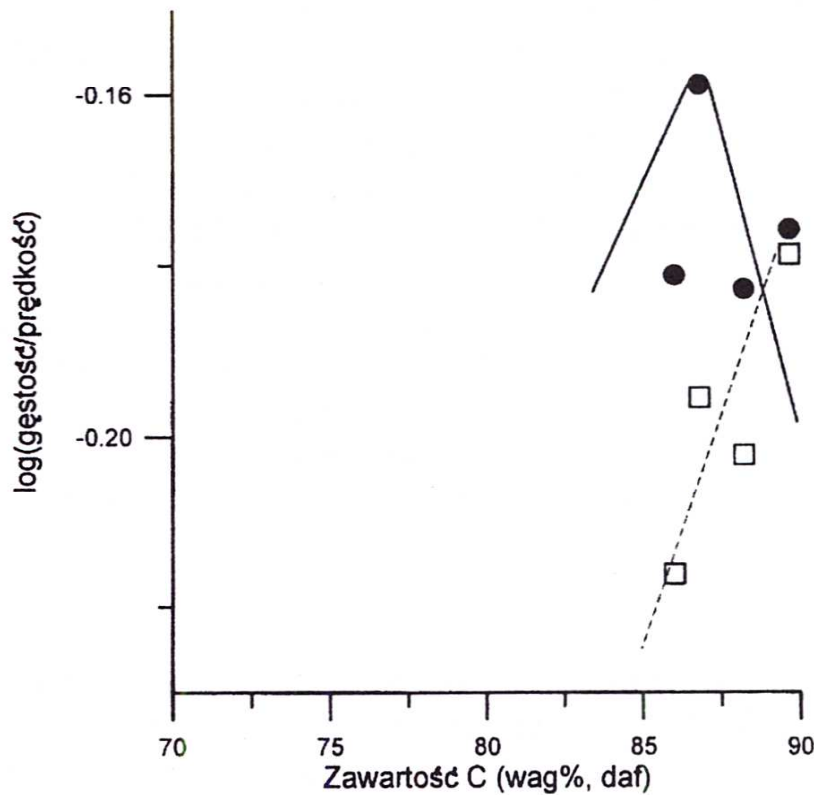
gdzie b i d są eksperymentalnie wyznaczanymi stałymi, charakterystycznymi dla danego typu krystalicznych substancji. Wielkość M_{sr} jest średnią masą atomową definiowaną jako masa całkowita cząsteczki dzielona przez liczbę atomów przypadających na molekulę.

Wzrost średniej masy atomowej M_{sr} na ogół zmienia odległości między atomami, a także efektywne stałe siłowe wiązań. To oczywiście musi wpłynąć na wartości prędkości propagacji ultradźwięków. Dla krystalicznych substancji prezentowanych w pracy [29], wartości v/ρ zawierały się w przedziale od 0.19 do 5.15 (w jednostkach $[\text{kg}^{-1} \text{s}^{-1} \text{m}^4]$). Dla badanych w tej pracy węgla wartości v/ρ mieściły się w granicach 1.4 - 1.8, a więc zawierały się w wyżej wymienionym przedziale wartości. Struktura substancji krystalicznych badanych przez Pinnova jest znacznie prostsza niż makromolekularnych, takich jak węgiel kamienny. Niemniej oba rodzaje substancji można traktować jako układy węzłów drgających, różniących się wielkością uśrednionych mas oraz stałymi siłowymi wiązań, czyli sprężyn wg prostego modelu makroskopowego ciała, w którym propaguje się fala ultradźwiękowa. Dla substancji krystalicznej, M_{sr} jest średnią masą atomową węzłów umieszczonych pomiędzy sąsiednimi wiązaniami w kryształach. Dla węgla $M_{sr} = M_c$ jest średnią masą molekularną fragmentu pomiędzy dwoma sąsiednimi wiązaniami poprzecznymi lub splątaniem (patrz rys.1) związaną

z parametrem usieciowania θ równaniem (2). Można założyć, że $M_{sr} = M_c$ jest w węglu średnią masą węzłów drgających w czasie propagacji fali ultradźwiękowej. Jeśli przetransformujemy ułamek w równaniu (5), to otrzymamy M_c proporcjonalne do $\log(\rho/v)$:

$$M_c = A \log(\rho/v) + B \quad (6)$$

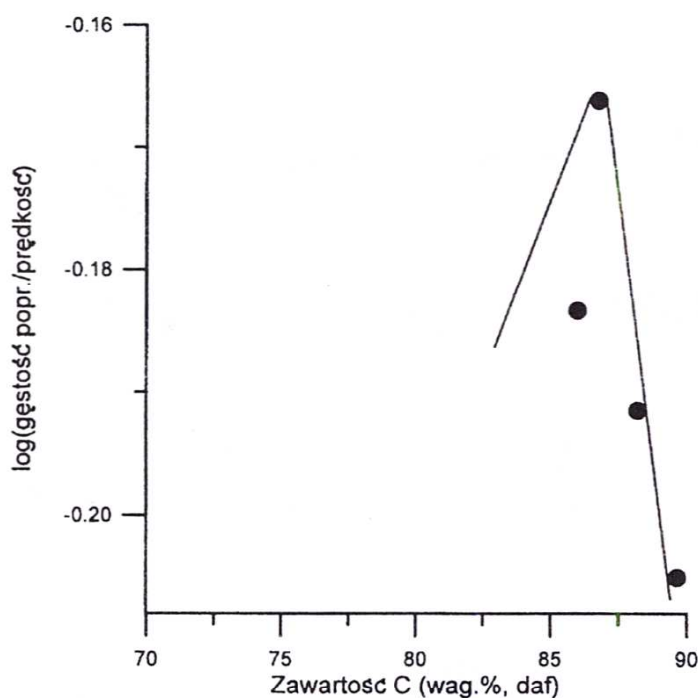
gdzie A i B są stałymi równymi odpowiednio $1/b$ i d/b . Większa wartość $\log(\rho/v)$ oznacza większą średnią masę molekularną pomiędzy wiązaniami poprzecznymi, a co za tym idzie, mniejszy stopień usieciowania θ , np. dla próbki No.17 węgla surowego otrzymano, że $\log(\rho/v)^{\text{surowy}} = -0.159$ a dla tego samego węgla, ale zdemineralizowanego $\log(\rho/v)^{\text{dem.}} = -0.195$.



Rys.3. Wykres wielkości $\log(\rho/v)$ wyrażonej w $[\text{kg s m}^{-4}]$ w funkcji stopnia metamorfizmu węgla dla próbek surowych (●) oraz zdemineralizowanych (□). Wartości gęstości rzeczywistej nie były korygowane

Można stąd wysnuć wniosek, że zdemineralizowana próbka posiada mniejszą wartość M_c niż surowa. Rys. 3 przedstawia wykres $\log(\rho/v)$ w funkcji stopnia metamorfizmu węgla, czyli zawartości pierwiastka C dla próbek surowych, a więc niezdemineralizowanych, a także po demineralizacji kwasem solnym. Do wykreślenia rys.3 użyto wartości gęstości rzeczywistej niekorygowanej ze względu na zawartość substancji mineralnej. Maksymalna wartość $\log(\rho/v)$ występuje dla węgla No. 17 o zawartości pierwiastka C = 86.78%. Z rys. 2 widać, że w zależności średniej masy cząsteczkowej na wiązanie poprzeczne M_c od stopnia metamorfizmu węgla dla tej wartości C również

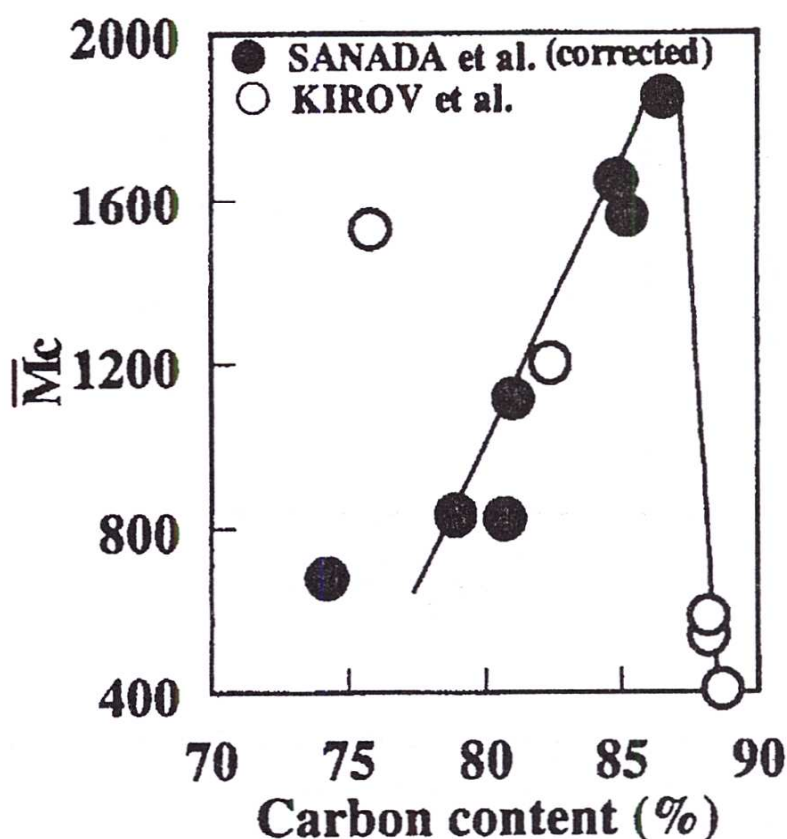
występuje maksimum, chociaż krzywą na rys.2 otrzymano inną metodą (wzór Flory-Rehnera) i dla innych węgli. Węgiel No.17 wydaje się być najmniej usieciowanym spośród wybranych węgli. Wartości $\log(\rho/v)$ dla próbek odmineralizowanych leżą znacznie poniżej wartości uzyskanych dla próbek niedemineralizowanych węgli. To oznacza, że M_c dla tych próbek jest znacznie mniejsza, a więc zdemineralizowane próbki są bardziej usieciowane.



Rys.4. Wykres zależności $\log(\rho/v)$ wyrażonego w $[\text{kg s m}^{-4}]$ od stopnia metamorfizmu badanych węgli dla próbek surowych. Wartości gęstości rzeczywistej skorygowano ze względu na zawartość substancji mineralnej

Rys. 4 przedstawia wykres zależności $\log(\rho/v)$ od stopnia metamorfizmu badanych węgli wyznaczonej dla próbek niedemineralizowanych. Gęstość rzeczywistą skorygowano ze względu na zawartość substancji mineralnej. Minerale wchodzące w skład substancji mineralnej posiadają znacznie większe gęstości równe około $2.5 - 5 \text{ g/cm}^3$, podczas gdy gęstość węgla kamiennych wynosi około $1.2 - 1.4 \text{ g/cm}^3$. Z tablicy 1 widać, że próbka No.13 zawierała najwięcej substancji mineralnej, tzn. 12%, tak więc jej gęstość była najbardziej zawyżona. Dla tej właśnie próbki widać największą różnicę w położeniu danych eksperymentalnych na wykresach rys.3 i 4. Rysunki te wykonano w takiej samej skali zawartości C, jak na rys.5, na którym przedstawiono, podobnie jak na rys.2 (Larsen [5]) wykres średniej masy molekularnej pomiędzy dwoma sąsiednimi wiązaniami poprzecznymi M_c w funkcji zawartości pierwiastka C wyznaczonego przez Sanadę [30]. Wyniki prezentowane na rys.5 uzyskano, podobnie jak przez Larsena dla amerykańskich węgli, z badań pęcznienia węgla w pirydynie w temperaturze 25.0°C

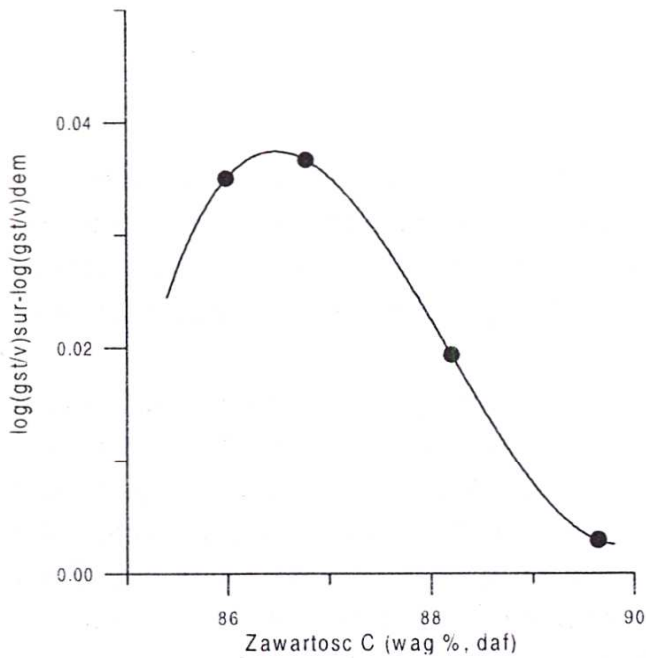
z zastosowaniem równania Flory-Rehnera (r-nie (1)). Sanada stwierdził, że dla zawartości C w zakresie od 65 do 80% (daf) M_c jest prawie niezależna od C. Dla węgla bitumicznych M_c rośnie gwałtownie z C aż do osiągnięcia maksimum dla C powyżej 85% dla japońskiego węgla, a następnie spada ze wzrostem stopnia metamorfizmu. Z porównania obu rysunków 4 oraz 5 (jak również rys.2) widać, że wyniki uzyskane różnymi metodami: z pomiarów pęcznienia węgla opisanego równaniem Flory-Rehnera oraz z pomiarów prędkości propagacji ultradźwięków są w badanym zakresie są niemal takie same.



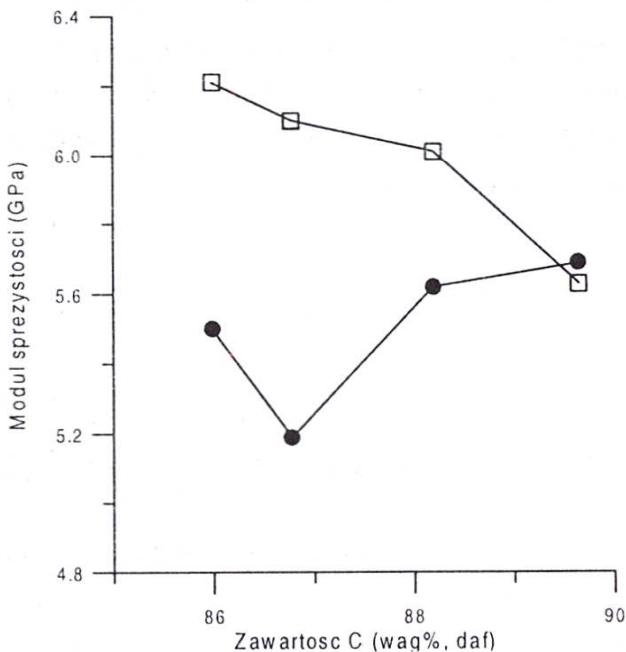
Rys.5. Zależność średniej masy cząsteczkowej na wiązanie poprzeczne M_c od zawartości pierwiastka C (cyt. z pracy [30]); (●) – dane doświadczalne uzyskane przez Sanadę, (○) – dane doświadczalne Kirova

Rys. 6 przedstawia wykres różnicy „ $\log(\rho/v)^{\text{surowy}} - \log(\rho/v)^{\text{dem.}}$ ” w funkcji stopnia metamorfizmu badanych węgla. Różnica ta jest miarą wpływu procesu demineralizacji na stopień usieciowania badanych węgla. Maksimum występuje dla C równego około 86.5%, tj. dla najmniej usieciowanych węgla. Stąd wniosek, że demineralizacja HCl-em ma największy wpływ na węgle o najniższym stopniu usieciowania. Milligan i in. [31] sugeruje, że w trakcie działania kwasem usuwane są kationy (Ca^{2+} , Na^+ , itp.), co pozwala grupom funkcyjnym, takim jak $-\text{COOH}$ i $-\text{OH}$ tworzyć w trakcie suszenia wiązania węgiel-węgiel (coal-coal). To powoduje wzrost gęstości niekwalencyjnych wiązań poprzecznych, a więc zwiększa usieciowanie. Jak widać to niekwalencyjne sieciowanie

w trakcie procesu demineralizacji, czy też w trakcie suszenia, jak sugeruje Milligan, najłatwiej przebiega dla węgla nieusieciowanych



Rys.6. Wykres różnicy „ $\log(\rho/v)_{\text{surowy}} - \log(\rho/v)_{\text{dem}}$ ” wyrażonej w $[\text{kg s m}^{-4}]$ w funkcji stopnia metamorfizmu badanych węgli



Rys.7. Zależność dynamicznego modułu sprężystości od stopnia metamorfizmu badanych węgli: (●) – węgiel surowy, (□) – węgiel odmineralizowany

Uzyskane wyniki są zgodne z wynikami badań własności sprężystych węgli. Wiadomo, że w polimerach w stanie kauczukopodobnym, a także szklistym (z pewnymi wyjątkami) wzrostowi stopnia usieciowania towarzyszy wzrost modułu sprężystości [8]. Rys. 7 przedstawia zależność dynamicznego modułu sprężystości od stopnia metamorfizmu badanych węgli. Wartości modułu sprężystości dla węgla zdemineralizowanego są wyższe niż dla surowych. To dowodzi, że węgle po działaniu kwasem solnym wykazują większy stopień usieciowania. Dyskusja charakteru zależności modułu sprężystości od stopnia usieciowania dla węgla kamiennego No. 17 (surowego i demineralizowanego kwasem solnym) poddanego działaniu czterech wybranych rozpuszczalników, takich jak: metanol, tetrahydrofuran, pirydyna i etylenodwuamina jest przedstawiona w pra-

cach [20-21]. Stwierdzono również w tych pracach, że interpretacja wielkości $\log(\rho/v)$ jako proporcjonalnej do M_c wydaje się być dobrze skorelowana z innymi własnościami próbek poddanych działaniu rozpuszczalników.

4. Podsumowanie

Zmiany zachodzące w naturze super-molekularnych struktur oraz w składzie chemicznym złożonych substancji makromolekularnych prowadzą do zmian w efektywności międzymolekularnego oddziaływania. Jest jasne, że te czynniki mają znaczący wpływ na wielkość i naturę dynamicznego modułu sprężystości oraz prędkości ultradźwięków.

Stwierdzono w tej pracy, że interpretacja wielkości $\log(\rho/v)$ jako proporcjonalnej do średniej masy cząsteczkowej fragmentu makromolekularnej sieci zawartego pomiędzy poprzecznie sieciującymi wiązaniami M_c , czy odwrotnie proporcjonalnej do parametru usieciowania wydaje się być dobrze skorelowana z innymi własnościami węgla. Tak więc prędkość ultradźwięków może być parametrem przydatnym do oceny, przynajmniej jakościowej, stopnia usieciowania węgla kamiennych poddawanych działaniu różnych odczynników chemicznych w procesach demineralizacji i pęcznienia.

W pracy [32] stwierdzono, że zwykle stosowane w badaniach węgla kamiennego techniki, takie jak: pęcznienie w rozpuszczalnikach czy wyznaczanie mas cząsteczkowych nie są zbyt czułymi metodami, zdolnymi do wychwytywania małych zmian strukturalnych. Tak więc ultradźwiękowe metody mogą okazać się niezwykle użyteczne do badań węgla poddawanych różnym procesom chemicznym.

Literatura

- [1] van Krevelen, D.W., „Coal Typology – Physics – Chemistry – Constitution”. Elsevier, Amsterdam, 1993.
- [2] Jasieńko, S., Biegańska, C., Matuszewska, A., w „Chemia i Fizyka Węgla”, pod red. Jasieńki, S., OWPWr, Wrocław 1995, s. 257.
- [3] Green, T., Kovac, J., Brenner, D., Larsen, J.W., w „Coal structure”, pod red. Meyers, R.A., Academic Press, New York 1982, s. 268.
- [4] Brenner, D., Fuel, **64**, 167(1985).
- [5] Larsen, J.W., w Chemistry and Physics of Coal Utilization, pod red. Cooper, B.R. i Petrakis, L., Am.Inst.Phys., New York 1981, s.1-27.
- [6] Gregory, D.M., Stec, D.F., Botto, R.E., Prep. Div. Fuel Chem., Am.Chem.Soc. **45**, No.2, 200(2000).
- [7] Wetton, R.E., w „Measurement Techniques for Polymeric Solids”, pod red. Brown, R.P. i Read, B.E., Elsevier, London 1984, s.120-126.
- [8] Perepechko, I.I., „An Introduction to Polymer Physics”, Mir Publishers, Moscow 1981, rozdz. 7.
- [9] Galina, H., *Fizykochemia polimerów*, OWPRz, Rzeszów 1998, s.148.

- [10] Treloar, L.R.G., „The Physics of Rubber Elasticity”, Clarendon Press, Oxford 1975, s.143, 146.
- [11] Krzesińska, M., *Energy Fuels*, **11**, 686(1997).
- [12] Urick, R.J., *J.Appl.Phys.*, **18**, 983(1947).
- [13] Krzesińska, M., *Mat. Konf. Wybrane zagadnienia fizyki węgla i jego produktów*, Gliwice, 8 grudnia 1992, str.1-20(1992).
- [14] Krzesińska, M., *Appl. Acoust.*, **55**, 329(1998).
- [15] Berdowski, J., Krzesińska, M., *Mat. Konf. Funkcjonalizowane materiały węglowe o kontrolowanej porowatości*, Zakopane, 27-29 wrzesień 1998, s.94-98(1998).
- [16] Krzesińska, M., *I Międzynarodowa Konf. „New Carbon Materials '99”*, Ustroń-Jaszowiec, 11-15 stycznia 1999.
- [17] Krzesińska, M., Pusz, S., *Proceedings ICCS'97*, Ed. A. Ziegler, DGMK Tagungsberichte, vol. I 465-468(1997).
- [18] Pusz, S., Nakonieczna, G., Krzesińska, M., Wanat, K., *Karbo-Energochem.-Ekol.*, **39**, 3(1994).
- [19] Krzesińska, M., *Int.J.Rock Mech.Min.Sci.*, **34**, 167(1997).
- [20] Krzesińska, M., *Energy Fuels*. Przyjęte do druku, 2000.
- [21] Krzesińska, M., *Prace Naukowe WSP w Częstochowie*, s. *Fizyka*, **II**, 13(1999).
- [22] Greenspan, M., Tschiegg, C.E., *Rev. Sci. Instr.* **28**, 896(1957).
- [23] Śliwiński A., *Ultradźwięki i ich zastosowania*, Wyd. Naukowo Techniczne, Warszawa, 1993.
- [24] Krzesińska, M., *Acoust.Lett.*, **19**, 116(1995).
- [25] Krzesińska, M., *Fuel*, **75**, 1267(1996).
- [26] Krzesińska, M., *Fuel*, **77**, 649(1998).
- [27] Krzesińska, M., *Fuel*, **79**, 1907 (2000).
- [28] Holliday, L. w „Structure and Properties of Oriented Polymers”, pod red. I.M., Ward, *Applied Science Publishers*, London, 1975 s. 242-246.
- [29] Pinnov, D.A., *IEEE J. Quantum Electronics*, **QE-6**, 223(1970).
- [30] Sanada, Y., *Prep. Div. Fuel Chem., Am.Chem.Soc.* **45**, No.2, 216(2000).
- [31] Milligan, J.B., Thomas, K.M., Crelling, J.C., *Energy Fuels*, **11**, 364(1997).
- [32] Larsen, J.W., Pan, C.-S., Shawver, S., *Energy Fuels*, **3**, 557(1989).

M. KRZESIŃSKA

Estimation of cross-linking factor of chosen bituminous coals using the ultrasonic wave velocity measurements

Summary

The measurements of the true density and velocity of ultrasonic longitudinal waves at frequency of 2.5 MHz were made for raw and demineralized bituminous coals selected from the Lower-Silesian Coal-Field. Raw coals were characterized by carbon content: 85.99, 86.78, 88.20 and 89.65%. Ultrasonic velocities were determined by means of the ultrasonic suspension method. For all studied coals the values of $\log(\text{density/velocity})$ were determined. The analysis of the dependence of the parameter of $\log(\text{density/velocity})$ on coal rank resulted in that above parameter is very good correlated to so important for coal magnitude as the degree of cross-linking.