Uniwersytet Wrocławski

ROLA WYBRANYCH SUBSTANCJI W PROCESIE UWĘGLANIA

W "Przeglądzie Geologicznym" 1979 nr 10 ukazał się artykuł autorów (7), w którym opierając się na wynikach badań laboratoryjnych wykazano, że stopień metamorfozy pokładów węglowych zależy, w pewnym stopniu, od rodzaju skał występujących w ich nadkładzie. Wnioski postawione w wymienionym artykule były zgodne z wynikami obserwacji terenowych innych badaczy (4, 9). Kontynuując powyższe badania starano się wyjaśnić znaczenie, jakie niektóre substancje mineralne (CaCO₃, SiO₂, Al₂O₃) mogą odgrywać w procesie stymulowania procesu uwęglania w warunkach laboratoryjnych.

Domniemanie o wpływie substancji mineralnych na szybkość przeobrażeń materii organicznej w stadium torfu i wegli kamiennych wysunął N.G. Titow (13). G.D. Pietrowskij (9) analizując w warunkach laboratoryjnych szybkość i intensywność rozkładu materii roślinnej (ligniny i celulozy) pod wpływem temperatury wykazał, że środowisko kwaśne jest czynnikiem przyspieszającym ten proces. Role katalizatora ułatwiajacego reakcje spełnia jon Fe²⁺. Z drugiej strony wiadomo, że charakter substancji humusowych powstających w wyniku rozkładu wyjściowej materii organicznej i budującej wegiel zmienia sie wraz z postępującym uwegleniem. Jak wskazują J.M. Hunt (3) i P.A. Hacquebard (2) związki humusowe traca charakter kwaśny w punkcie leżącym w paśmie wegli subbitumicznych, między poziomami B i C (klasyfikacja wegli według ASTM). Od tego szczególnego poziomu metamorfozy, nazywanego pierwszym skokiem uweglenia (12), posiadają już charakter alkaliczny. Można wiec postawić pytanie czy środowisko kwaśne bedzie przyspieszało proces karbonifikacji (uweglenia) w weglach zbudowanych z substancji humusowych o odczynie alkalicznym.

Metoda badań

Jako materiału analitycznego użyto witrytu (frakcja 0,12-0,6 mm) otrzymanego z węgla typu 32.1. Jak wynika z porównania polskiej klasyfikacji węgli według typów i klasyfikacji ASTM, jest to węgiel wyżej uwęglony od typu subbitumicznego B/C. Opierając się na przytoczonych rozważaniach należy sądzić, że budujące go związki humusowe mają odczyn alkaliczny. Naważki 4,0 g witrytu zmieszano z SiO₂ (próbka a), Al₂O₃ (b) i CaCO₃ (c). Mieszaniny umieszczono w tyglach platynowych i ogrzewano przez 8 godzin w bombie kalorymetrycznej pod ciśnieniem pary wodnej wynoszącym 15,6 atm. Mieszanina węgla

UKD 553.94/.97.061.17(1-197.2):552.574/.577.004.1

 $z SiO_2$ wykazała po ogrzewaniu odczyn kwaśny (ph - 4,9), z Al₂O₃ obojętny (ph - 7,1) i CaCO₃ zasadowy (ph -7,9). Stosowane warunki nazwano umownie hydrotermalnymi w nawiązaniu do środowiska naturalnego. Po tym procesie mieszaniny węgla i odpowiednich substancji mineralnych rozdzielono w przygotowanych cieczach ciężkich. Węgiel poddano analizie termicznej i rentgenograficznej.

Badania termiczne

Wiadomo, że węgle kamienne podczas ogrzewania ulegają rozkładowi przechodząc najpierw w stan plastyczny, a następnie zestalają się w produkt o zmienionej strukturze, pozbawiony części gazowych i ciekłych. Tworzy się półkoks lub koks zależnie od stosowanych warunków termicznych. Procesy te należą do najciekawszych zjawisk charakteryzujących dane odmiany węgli kamiennych (14). Stosując metodę termograwimetrii uzyskuje się ogrzewając węgiel krzywą termograwimetryczną (TG), na której można wyróżnić następujące maksima: odparowanie wody, odgazowanie pierwotne i odgazowanie wtórne (ryc. 1).

Analizy termiczne wykonano na derywatografie produkcji węgierskiej, typ 1500, ogrzewając powietrzno-suche próbki węgla z prędkością 10°C/min, w warunkach ograniczonego dostępu powietrza. Przeprowadzone badania termiczne dostarczyły informacji o zmianach, jakie zaszły w węglu – typ 32.1 w czasie jego termicznej obróbki w warunkach podwyższonego ciśnienia i w środowiskach o różnym ph. Termiczna analiza różnicowa wykazała, że badany węgiel w zadanych warunkach hydrotermalnych został częściowo pozbawiony składników lotnych. Świadczy o tym brak na krzywej różnicowej silnego efektu endotermicznego w zakresie temperatur 460 – 540°C charakterystycznego dla odgazowania pierwotnego i maksymalnego uplastycznienia węgla, lub obecność tego efektu o bardzo małej amplitudzie (ryc. 2).

Zatem procesy te zachodzą tu na bardzo niewielką skalę. Być może jest to tylko "dokończenie" procesów zapoczątkowanych w fazie eksperymentu w warunkach hydrotermalnych. Natomiast zaznacza się na krzywej DTA silny efekt egzotermiczny spowodowany wiązaniem się lamel aromatycznych w większe zespoły. Świadczy o tym ostry kształt efektu charakterystyczny dla tego typu przemian strukturalnych. Punkt ekstremalny tej reakcji ma miej-





Efekty termiczne (DTA): 1 - dehydratacja, 2 - odgazowanie pierwotne, 3 - uplastycznienie, 4 - odgazowanie wtórne. Efekty na krzywej TG: a - ubytek H₂O, b - strata części lotnych, c - odwodnienie (odgazowanie wtórne).

Fig. 1. DTA and TG curves for vitrite from coal of the 32.1 type, analysed under conditions of limited access of air.

Thermal effects (DTA): 1 - dehydration, 2 - primary degasification, 3 - softening, 4 - secondary degasification. Effects at TG curve: $a - H_2O loss$, b - loss of volatile parts, c - dehydrogenisation, (secondary degasification).

ce w temperaturach: dla środowiska kwaśnego – 490°C, obojętnego – 470°C i zasadowego – 460°C. Również temperatury początkowe są przesunięte w kierunku niższych temperatur dla środowiska zasadowego i obojętnego; w stosunku dla kwaśnego wynoszą odpowiednio 380°C (CaCO₃), 390°C (Al₂O₃) i 420°C (SiO₂).

Korelując tę reakcję z procesem porządkowania struktury w substancji grafitowej zawartej w skałach metamorficznych, w których to substancjach maksimum reakcji egzotermicznej przesuwa się w kierunku wyższych temperatur wraz ze wzrostem stopnia metamorfizmu skał macierzystych (6) można sądzić, że największy stopień uporządkowania aromatycznych lamel cechuje próbki obrabiane hydrotermalnie w środowisku kwaśnym. Wiadomo jednak, że duży wpływ na temperatury reakcji egzotermicznej wywierają procesy dehydratacji i odgazowania pierwotnego, przesuwając jej maksimum w kierunku wyższych temperatur (10). Dlatego z dużym prawdopodobieństwem można założyć, że w analizowanych przykładach procesy łączenia się lamel aromatycznych przebiegają w podobnej temperaturze dla wszystkich środowisk. Przemawiają za tym różnice w wielkości amplitud na krzywej DTA (ryc. 2) reakcji dehydratacji i odgazowanja pierwotnego.

Celem badań termograwimetrycznych było określenie zmian fizyko-chemicznych w badanych węglach na podstawie straty masy. Z analizy krzywej TG (ryc. 2) wynika, że najmniejszy ubytek masy w przedziale temperatur 350–800°C ma miejsce w próbkach węgla ogrzewanych uprzednio w środowisku zasadowym (14,5%), największy zaś w środowisku kwaśnym (25%) (ryc. 2). Ubytek masy węgla w czasie jego ogrzewania pozwala ustalić typ węgla. Na diagramie Rogi i Tomkowa (14), uwzględniającym zależność straty masy węgla od temperatury umieszczono wyniki analiz termograwimetrycznych węgla typu 32.1 ogrzewanego uprzednio w środowiskach o różnym ph w temperaturze 200°C pod zwiększonym ciśnieniem. Z pozycji wymienionych krzywych odgazowa-



Ryc. 2. Krzywa DTA i TG witrytu (typ 32.1) po obróbce hydrotermalnej w środowisku: $a - SiO_2$, $b - Al_2O_3$, $c - CaCO_3$.

Fig. 2. DTA and TG curves for vitrite (type 32.1) after hydrothermal treatment in environment of: $a - SiO_2$, $b - Al_2O_3$, $c - CaCO_3$.

nia (ryc. 3) wynika, że węgiel ogrzewany w środowisku kwaśnym uległ stosunkowo najmniejszym przeobrażeniom (krzywa a) i nabrał cech pozwalających na zaliczenie go do typu węgla 34; węgiel ogrzewany w środowisku obojętnym (krzywa b) odpowiada typowi 35; węgiel ogrzewany w środowisku zasadowym (krzywa c) uległ największym przeobrażeniom i uzyskał cechy charakterystyczne dla węgla typu 36.

A zatem z przeprowadzonych badań termicznych wynika, że badany węgiel ogrzewany w zadanych wyrunkach uległ przeobrażeniom polegającym na częściowym odgazowaniu i dehydratacji. Największe zmiany zanotowano w węglu ogrzewanym w środowisku zasadowym (CaCO₃).

Analiza rentgenograficzna

Jest ogólnie wiadomo, że rentgenogramy wysoko uwęglonych węgli przypominają rentgenogramy grafitu. Tłumaczy się to tym, że makromolekuły węgli zbudowane z pierścieni aromatycznych są ułożone warstwowo, grafitopodobnie (11), jednak nawet antracyty są ciągle substancjami koloidalnymi (1). Świadczy o tym, między innymi, obecność na ich rentgenogramach amorficznego "halo" w zakresie kątowym odpowiadającym najsilniejszym pikom grafitu. Zmianę intensywności, mierzoną w jednym punkcie, tego szerokiego pasma dyfuzyjnego w procesach rekrystalizacyjnych wykorzystano do określenia ilości fazy krystalicznej w układach częściowo amorficznych (8).



Ryc. 3. Diagram Rogi i Tomkowa z naniesionymi krzywymi odgazowania witrytów próbek: $a - SiO_2$, $b - Al_2O_3$, $c - CaCO_3$.

Fig. 3. The Roga's and Tomkow's diagrammes showing curves of degasification of vitrites from samples: $a - SiO_2$, $b - Al_2O_3$, $c - CaCO_3$.

Metodę tę autorzy zastosowali już w poprzedniej pracy dla określenia stopnia uwęglenia (7) opierając się na doświadczeniach innych badaczy (5).

Analizie rentgenograficznej poddano węgle ogrzewane uprzednio w środowisku kwaśnym, obojętnym i zasadowym. Zmiany stopnia uwęglenia były liczone względem węgla typu 42. Pomiary intensywności tła na rentgenogramach próbek poddanych obróbce hydrotermalnej odpowiednio z SiO₂, Al₂O₃ i CaCO₃ wykonywane były w punkcie $2\theta = 21,5^{\circ}$. Badania przeprowadzono na dyfraktometrze DRON-2 z licznikiem scyntylacyjnym przy użyciu promieniowania K Cu (filtr Ni). Wyniki zestawiono w tabeli:

12 [.]

Trzeba zwrócić uwagę, że wegiel typ 32.1, któremu został przypisany stopień uporządkowania struktury równy "0", w rzeczywistości daje na rentgenogramach słaby i szeroki pik 3,4 Å. Zakładając zupełny brak krystalitów u węgla subbitumicznego typu "A" obliczona krystaliczność węgla typu 32.1 względem typu 42 wynosi 9%. I o tyle należałoby wartości z tabeli powiększyć, gdybyśmy liczyli je stosując jako wzorzec amorficzności węgiel subbitumiczny "A". Ale wartości bezwzględne nie są tu istotne, a jedynie kierunek, w którym następuje wzrost stopnia uwęglenia, co pociąga za sobą wzrost ilości krystalitów, a tym samym zmniejszenie intensywności rentgenoamorficznego tła. Największy stopień uporządkowania struktury (największa ilość krystalitów) stwierdzono w węglu ogrzewanym w obecności CaCO3, czyli w środowisku zasadowym, a najmniejszy w obecności SiO2, czyli w środowisku kwaśnym.

Należy dodać, że w czasie ogrzewania węgla z Al_2O_3 otrzymano boehmit AlOOH, zidentyfikowany rentgenowsko na podstawie linii 6, 11; 3,16; 2,344; 1,859 A.

Wnioski

Podsumowując wyniki przeprowadzonych badań należy stwierdzić, że potwierdziły one przypuszczenia odnośnie do wpływu niektórych substancji na szybkość i intensywność procesu przeobrażeń węgli. Witryty pochodzące z węgla typu 32.1 ogrzewane w obecności CaCO₃ (środowisko zasadowe) wykazały daleko idące przemiany stwierdzone metodami termicznymi i rentgenograficznymi. Zanotowano w nich największy stopień dehydratacji i odgazowania pierwotnego oraz największy ubytek masy. W węglach ogrzewanych z Al₂O₃ (środowisko obojętne) i SiO₂ (kwaśne) zmiany te były odpowiednio mniejsze. Środowisko zasadowe pozwoliło na przejście od węgli typu 32.1 do typu 36, gdy inne warunki doprowadziły do typów odpowiednio 34 i 35. Wyniki analiz rentgenograficznych potwierdziły analizy termiczne. Stopień krystaliczności, a więc stopień uwęglenia, węgli ogrzewanych z CaCO₃ był większy niż z Al₂O₃ i SiO₂.

Przeprowadzone doświadczenia można wykorzystać w różnych procesach utylizacji węgli kamiennych, na przykład w procesie koksowania.

LITERATURA

- 1. Daume A., Mackowsky M. Mikroskopische, chemische und röntgenographische Untersuchungen an Antraziten. Bennstoff-Chemie, 1951 No. 2.
- 2. Hacquebard P.A. Corelation between coal rank, paleotemperature and petroleum occurences in Alberta. Raport of activities, part B. Geol. Surv. of Canada 1975.
- 3. Hunt J. M. Characterization of bitumines and coals. Bull. AAPG 1978 no 2.

- Jacob H. Das Fusit Problem. Anschrift des Verfassers. Freiberg Berg-akademie 1955.
- Jasieńko S., Zakrawacz H. Zmiany strukturalne węgli niespiekających i koksujących pod wpływem działania temperatury. Chemia Stosowana 1963 nr 4A.
- 6. Kwiecińska B., Parachoniak W. Thermal Investigations of Graphitic Substances from Metamorphic Rocks. Miner. Pol. 1976 nr 2.
- Kułakowski T., August C., Janeczek J. – Stopień uwęglenia a charakter skał nadkładu. Prz. Geol. 1979 nr 10.
- Ohlberg S. M., Strickler D. M. Determination of percent krystallinity of partly devitrofied glass by X-Ray diffraction. J. Amer. Ceram. Soc. 1962 No. 4.
- Pietrowskij G. D. Kritika osnow genieticzeskich kłassifikacji gumusowych uglej. Mat. po gieoł. i pietr. uglej SSSR. Niedra 1968.
- Schuyer J., v. Krevelend W. Wegiel. PWN, Warszawa. 1958.
- Teichmüller M. i R. Diagenesis of coal. Develop. in Sediment. 1967 No. 8.
- Teichmüller M. Generation of petroleumlike substances in coal seams as seen under the microscope. Advances in Geochemistry 1973.

- Titow N. G. Ob roli minieralnych wieszczestw w processie obrazowanija uglej. Gieniesis twierd. gorjucz. iskopajemych, 1958.
- Wasilewski P., Kobel-Najzarek E. Budowa i własności węgla kamiennego. Skrypty Polit. Śl. Gliwice 1973.

SUMMARY

The influence of some substances on the rate and intensity of coal metamorphism processes are discussed with reference to the results of studies carried out by the authors. The experimental data may be used in improving various processes of rock coal treatment, e.g. production of coking coal.

РЕЗЮМЕ

На основании собственных исследований авторы представили влияние некоторых веществ на скорость и интенсивность процесса преобразования углей. Проведенные эксперименты можно использовать в разных процессах утилизации каменного угля, нпр. в процессе коксования.