

STOPIEŃ UWĘGLENIA WĘGLI A CHARAKTER SKAŁ NADKŁADU

UKD 553.94/96.061.17(1-197.2):552.51+552.52]:550.8.023

Stopień uwęglenia węgla (metamorfozy, karbonifikacji) jest wykładnikiem wielu czynników. Do najważniejszych należą temperatura i czas trwania procesu uwęglenia (5, 9, 13, 14). Niektórzy autorzy zwracają również uwagę na wpływ charakteru skał występujących w nadkładzie pokładów węglowych na poziom karbonifikacji. J. Kuhl, T. Kapuściński (8) stwierdzili w kopalni „Słupiec” występowanie węgla brunatnego pod przykryciem ilowca krystalicznego, będącego przeobrażonym tufem. T. Kułakowski (9) zaobserwował w pokładach węglowych wahanie zawartości części lotnych (V^b) w zależności od skał występujących w nadkładzie, m.in. mniejsze zawartości były notowane w tych pokładach, w których nadkładzie występowały skały grubo- i średnioklastyczne (zlepińce i piaskowce), a większe — gdy nadkład był ilasty bądź ilasto-mułowcowy (tab. I). Również G. D. Pietrowskij (12) i H. Jacob (3) dostrzegają zależność stopnia uwęglenia od porowatości i szczelinowatości skał występujących bezpośrednio nad węglem, wiążąc to zjawisko ze swobodą procesu odgazowania węgla w czasie ich metamorfozy.

Celem badań, których wyniki przedstawiono w niniejszym artykule, jest wyjaśnienie w warunkach laboratoryjnych zaobserwowanych prawidłowości dotyczących wpływu skał nadkładu na uwęglenie i odniesienie wyników do naturalnych procesów metamorfozy węgla kamiennych.

METODA BADAŃ

Badano węgle o niskim stopniu uwęglenia (typ 32.1), pochodzące z Górnośląskiego Zagłębia Węglowego (warstw siódłowe, pokład 510), reprezentujące typ wityrytu. Z pokładowej próbki tych węgla przygotowano średnią próbkę laboratoryjną o uzienieniu 0.12—0.06 mm. W sześciu tyglach porcelanowych umieszczono po 4,0 g naważki węgla. Trzy próbki (1p, 2p, 3p) przykryto warstwą piasku o uziarnieniu 0,75—0,50 mm, której grubość wynosiła 1,4 cm. Trzy próbki (1g, 2g, 3g) zostały przykryte gliną średnioplastyczną (grubość warstwy 1,4 cm), nasytą wodą do stopnia umożliwiającego dokładne przykrycie węgla. Przepuszczalność skał przykrywających węgiel oznaczono z krzywych uziarnienia; przepuszczalność piasku jest około 500 razy większa niż gliny. Następnie tygielki wraz z zawartością ogrzewano w czasie 96 godz. w temperaturach: 1p, 1g — 150°C; 2p, 2g — 175°C; 3p, 3g — 200°C.

Przyjęte zakresy temperatur odpowiadają średniej temperaturze procesu metamorfizmu węgla w zagłębiu górnośląskim (9). Po wyjęciu tygli z pieca i ostudzeniu zdjęto warstwę nadkładu (piasku lub gliny), a węgiel poddano analizie rentgenograficznej. Równocześnie próbkę laboratoryjną węgla poddano analizie termicznej.

ANALIZA RENTGENOGRAFICZNA

Analiza rentgenograficzna miała na celu określenie stopnia uporządkowania struktury badanych węgla (próbki 1p, 2p, 3p, 1g, 2g, 3g). Węgle słabo uwęglone są substancjami rentgenoamorficznymi. W procesie uwęglenia rośnie stopniowo ilość domen o uporządkowanym układzie atomów (krystalicytów), aż do osiągnięcia struktury antracytu, a nawet grafitu (4, 6, 7). Istnieje możliwość określenia stopnia przyrostu fazy krystalicznej w procesie rekryształizacji substancji amorficznych. Wynika ona z tego, że intensywność koherentnego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego przez fazy amorficzne jest proporcjonalna do ich zawartości w układzie.

Krzywa dyfrakcyjna węgla słabo uwęglonych wykazuje rozmyte maksimum w zakresie małych i średnich kątów, zwane amorficznym halo (jest to cecha większości ciał amorficznych). Można się zatem posłużyć metodą S. M. Ohlberga i D. W. Stricklera (11), stosowaną przy analizie szkła, a polegającą na pomiarze intensywności rozproszonego promieniowania rentgenowskiego w jednym punkcie tła dyfraktogramu substancji amorficznej, częściowo krystalicznej i zupełnie krystalicznej.

W niniejszym opracowaniu przyjęto, że zmiany stopnia uporządkowania struktury węgla będą liczono w stosunku do węgla typu 42 z warstw zachlaskich Dolnośląskiego Zagłębia Węglowego. Pomiar intensywności tła węgla rentgenoamorficznego, węgla prażonych pod nadkładem piaszczystym i ilastym oraz węgla typu 42 przeprowadzono na dyfraktometrze DRON-2,0 z licznikiem scyntylacyjnym. Stosowano promieniowanie $\text{CuK}\alpha/\text{Ni}$. Intensywność tła liczono jako średnią 11 pomiarów w punkcie $2 = 20^\circ$. Otrzymane wyniki zestawiono w tab. II.

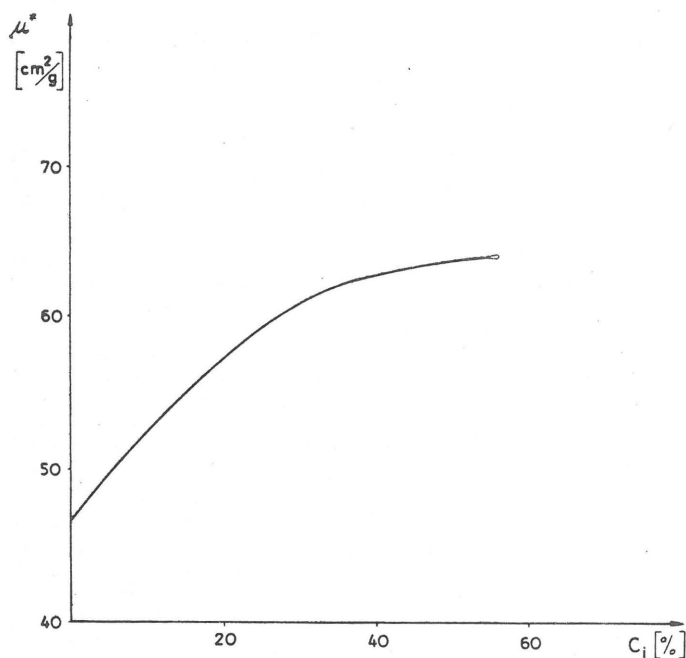
Z otrzymanych danych wynika, że próbki prażone pod nadkładem piasku wykazują liniową zależność wzrostu stopnia krystaliczności od temperatury procesu. Natomiast nadkład gliniasty działa hamująco na wzrost stopnia uporządkowania struktury węgla, a przynosi ten ma charakter skokowy. Należy podkreślić, że nawet osiągnięcie 50% stopnia krystaliczności antracytu (próbka 3p) przejawia się na dyfraktogramie jedynie obecnością refleksów grafitowych 001 i 002. Zrozumiałe jest, że wzrost wielkości krystalitów musi się przejawiać we wzroście masowego współczynnika absorpcji promieniowania rentgenowskiego (ryc. 1). Masowy współczynnik absorpcji badanych próbek wyznaczono metodą pomiaru intensywności integralnej maksimum dyfrakcyjnego, pochodzącego od podkładki niklowej dla promieniowania $\text{CuK}\alpha$ (15).

Otrzymane wartości masowego współczynnika absorpcji zestawiono w tab. III. Wyniki te korelują się dobrze ze stopniem krystaliczności węgla, zwraca jednak uwagę fakt, że próbki 3p i 3g (temperatura prażenia 200°C) wykazują podobne własności absorpcyjne. Wynika to z charakteru krzywej zmian współczynnika absorpcji w zależności od stopnia krystaliczności badanych węgla (ryc. 1), którą można aproksymować do wykresów funkcji $y = \sqrt{x}$.

ANALIZA TERMICZNA

Badania termiczne węgla typu 32.1 dostarczyły danych o procesach odgazowania pierwotnego i wtórnego, a szczególnie pozwoliły określić interwał temperaturowy, w którym zachodzi odgazowanie węgla przykrytego warstwą substancji mineralnej. Stwierdzono że wyniki analiz są uzależnione od atmosfery w piecu oraz od rodzaju substancji mineralnej przykrywającej węgiel.

Wykonano 12 analiz termicznych w warunkach atmosfery powietrza oraz 12 analiz przy ograniczonym dostępie powietrza. Ponadto dwie próbki węgla ogrzewane uprzednio do temperatury 600°C, odpowiednio pod warstwą piasku i warstwą gliny, poddano badaniom rentgenograficznym, w celu ustalenia stopnia krystaliczności (procentowej zawartości krystalitów) tych próbek węgla. Analizy termiczne wykonywano na derywatografie, typ 1500°C produkcyjnej węgierskiej. Próbkę badano w stanie suchym, ogrzewając w platynowych (podczas analizy z ograniczonym dostępem powietrza) i ceramicznych tyglach. Jako substancję termicznie obojętną zastosowano



Ryc. 1. Krzywa zmian współczynnika absorpcji w zależności od stopnia krystaliczności węgla.

Fig. 1. Curve of changes of absorption coefficient in dependence on the degree of crystallinity of coal.

Tabela I

WPLYW CHARAKTERU NADKŁADU NA ZAWARTOŚĆ CZĘŚCI LOTNYCH (wg T. KUŁAKOWSKIEGO)

Rodzaj nadkładu	Piaskowce	Skały ilesto-mułowe
liczba próbek	145	146
X_{pb}	21,46	23,00

Tabela II

STOPIEŃ KRystaliczności ANALIZOWANYCH PRÓBEK OGRZEWANYCH POD PRZYKRYCIEM PIASKU (1p, 2p, 3p) I GLINY (1g, 2g, 3g)

Nr próbki	Stopień krystaliczności węgla (%)		Nr próbki
1p	5	6	1g
2p	35	6	2g
3p	54	30	3g

Tabela III

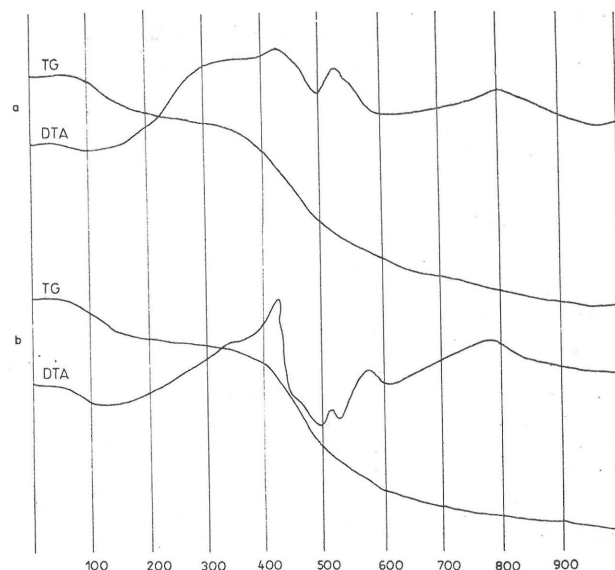
ZALEŻNOŚĆ MASOWEGO WSPÓŁCZYNNIKA ABSORPCJI (μ^*) W PROCESIE UWĘGLANIA W ZALEŻNOŚCI OD RODZAJU NADKŁADU

Nr próbki	Masowy współczynnik absorpcji (cm^2/g)		Nr próbki
Próbka wyjściowa*	46,7		Próbka wyjściowa*
1p	48,9	49,8	1g
2p	61,7	49,8	2g
3p	63,9	61,2	3g

* Analizowana w temperaturze 20°C.

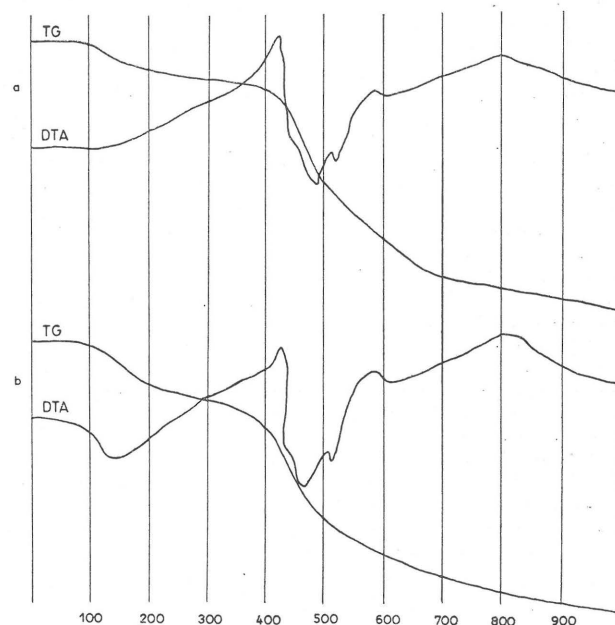
wano Al_2O_3 , wyprażony uprzednio do temperatury 1500°C. Czas trwania jednej analizy wynosił 100 min., ze stałym przyrostem temperatury 10°C/min. Badaniom poddano trzy rodzaje próbek:

— węgiel rozdrobniony do frakcji poniżej 0,12 mm (określony dalej mianem próbki czystego węgla),



Ryc. 2. Krzywe DTA próbek węgla czystego: a — analizowanych w atmosferze powietrza, b — w warunkach ograniczonego dostępu powietrza.

Fig. 2. DTA curves of samples of pure coal: a — analysed in air, b — analysed under conditions of limited access of air.



Ryc. 3. Krzywe DTA próbek węgla: a — analizowanych pod przykryciem piasku, b — pod przykryciem gliny.

Fig. 3. DTA curves of coal samples: a — analysed under cover of sand, b — analysed under cover of clay.

— węgiel rozdrobniony, przykryty warstwą piasku (frakcja 0,75—0,50 mm) w proporcji 600 mg węgla, 1000 mg piasku,

— węgiel rozdrobniony, przykryty warstwą gliny w proporcji 600 mg węgla, 1100 mg gliny.

Opisane niżej efekty termiczne zaznaczają się na termogramach próbek analizowanych zarówno w atmosferze powietrza (ryc. 2a), jak również w warunkach ograniczonego dostępu powietrza (ryc. 2b). Jednak analizy wykonane przy ograniczonym dostępie powietrza (tygłe przykryte nakrywką) dają termogramy o większej rozdzielności efektów (piki są węższe i ostrzejsze niż w atmosferze powietrza), zatem ułatwiające interpretację wyników. Różnica ta

jest spowodowana odmiennymi warunkami, w jakich znajduje się próbka. W węglu umieszczonym w nakrytym tyglu wydzielających się gazów (para wodna, CO_2) jest utrudniona. Gazy te, dyfundując na zewnątrz, gromadzą się nad próbką w tyglu, w związku z tym przeważająca część procesu zachodzi w atmosferze o względnie stałym składzie, co pozwala otrzymać wąskie, ostre piki na krzywych DTA. Dlatego w pracy są porównywane i interpretowane wyniki analiz przeprowadzonych w warunkach ograniczonego dostępu powietrza. Za przyjęciem wyników uzyskanych w takich właśnie warunkach przemawia również ich podobieństwo do warunków, w jakich zachodzi naturalny proces metamorfozy węgla (bez dostępu powietrza).

Na termogramach próbek czystego węgla można wyróżnić następujące efekty (ryc. 2a, b):

— w przedziale temperatur 70—130°C zachodzi dehydratacja węgla, objawiająca się słabym, lecz wyraźnym efektem endotermicznym. Procesowi temu towarzyszy 1% ubytek masy;

— w temperaturze 380°C rozpoczyna się proces egzotermiczny, objawiający się ostrym pikiem, którego punkt ekstremalny zaznacza się w temperaturze 430°C. Ten efekt można tłumaczyć odgazowaniem pierwotnym, czyli utlenianiem się i spalaniem lotnych substancji zawartych w węglu (10). Z krzywej termogravimetrycznej (TG) można obliczyć szacunkową wagową odpowiadającą odgazowaniu pierwotnemu i przeniegającemu jednocześnie z tym procesem uplastycznieniu węgla. Ubytek masy wynosi około 21%. Kształt krzywej różniczkowej (DTG) wskazuje na szybki przebieg utleniania się części lotnych zawartych w badanym węglu;

— w interwale 460—540°C, z maksimum w temperaturze 500°C, zaznacza się silny, endotermiczny efekt, spowodowany maksymalnym uplastycznieniem masy węglowej. W temperaturze 520°C jest widoczne wyraźne przecięcie piku endotermicznego, które za D. van Krevelenem i J. Schuylerem (1) można tłumaczyć pośrednią reakcją egzotermiczną, wywołaną powrotnym łączeniem się aromatycznych lamel w większe zespoły. Należy podkreślić, że w tym przedziale temperaturowym w dalszym ciągu zachodzi odgazowanie pierwotne, gdyż proces ten jest reakcją ciągłą, a w zakresie 380—430°C występuje z największym natężeniem;

— w zakresie 580—640°C pojawia się efekt endotermiczny bez wyraźnego punktu ekstremalnego, spowodowany najprawdopodobniej dehidroksylacją minerałów ilastych obecnych w niewielkiej ilości w badanych próbkach;

— w temperaturze 810°C występuje maksimum szerokiego egzotermicznego efektu, który należy przypisać fazie maksymalnej szybkości wydzielania się gazów w procesie odgazowania wtórnego. Ubytek masy w tym procesie wynosi około 11%.

Na termogramach próbek węgla analizowanych pod przykryciem piasku (ryc. 3a) i gliny (ryc. 3b) maksima pików endotermicznych, związanych z uplastycznieniem węgla pojawiają się w temperaturach niższych niż w próbkach czystego węgla. Próbkę węgla przykrytą warstwą różnoziarnistego piasku dają maksimum efektu endotermicznego, spowodowanego największym uplastycznieniem masy węglowej, w temperaturach średnio o 5°C niższych niż próbki węgla czystego, to jest w temperaturze 495°C (por. ryc. 2b i 3a). Nie ulega natomiast przesunięciu początek tego okresu, podobnie jak i maksimum efektu odgazowania pierwotnego i maksimum efektu związanego z odgazowaniem wtórnym.

W analizach próbek węgla przykrytych warstwą gliny początek efektu endotermicznego, korelowanego z uplastycznieniem węgla, pojawia się w temperaturze 430°C, natomiast maksimum zaznacza się w temperaturze 470°C, a więc o 25°C niższej niż maksimum tego efektu dla próbki węgla przykrytego warstwą piasku i około 30°C niższej w porównaniu z takim samym efektem dla próbki węgla czystego (por. ryc. 2b i 3b). Nie ulega zmianie początek i maksimum procesu odgazowania pierwotnego, a także nie zmienia się zakres temperatury procesu odgazowania wtórnego.

Analizując otrzymane wyniki, można zauważyć że początek uplastycznienia węgla w próbkach przykrytych piaskiem i gliną zachodzi w tych samych temperaturach, ale proces ten przebiega szybciej, tzn. osiąga maksimum w niższej temperaturze w próbkach węgla pod warstwą gliny (470°C) niż pod warstwą piasku (495°C). Interwały temperaturowe pozostałych efektów cieplnych zachodzących w analizowanych próbkach nie ulegają widocznym zmianom.

Analiza rentgenowska próbek węgla ogrzewanych do temperatury 600°C wykazała, iż stopień krystaliczności węgla jest wyższy w próbkach pod nadkładem piaszczystym (44% krystalitów) niż pod nadkładem ilastym (29% krystalitów)*. Z powyższego eksperymentu wynika, że szybkość procesów termicznych w zakresie 460—530°C jest uzależniona od rodzaju substancji przykrywającej węgiel, przy czym większej szybkości tych procesów (odgazowania i uplastycznienia) odpowiada mniejsza zawartość krystalitów w próbce węgla.

Podsumowując wyniki przeprowadzonych badań rentgenostrukturalnych, można stwierdzić że proces uwęglenia w zakresie 150—200°C pod nadkładem piaszczystym przebiega intensywniej niż pod nadkładem ilastym. Świadczą o tym: stopień uporządkowania struktury (tab. II) oraz wartości współczynników absorpcji (tab. III). Różnice te zaczynają się jednak częściowo zacierać w temperaturze 200°C; dotyczy to zwłaszcza zdolności absorpcyjnej. Analizy termiczne węgla badanych pod nadkładem ilastym i piaszczystym w zakresie temperatur 20—380°C charakteryzują się w obydwu wypadkach podobnym przebiegiem procesów. W temperaturach wyższych od 380°C zaznaczają się różnice w szybkości przebiegu procesów termicznych, uzależnione od rodzaju substancji przykrywającej węgiel. Szybkość przebiegu procesu pierwotnego odgazowania i uplastycznienia jest większa w wypadku próbki węgla przykrytego gliną, jednakże właśnie ta duża szybkość tych procesów wpływa hamująco na uporządkowanie struktury węgla.

Można więc — z pewnym przybliżeniem — wyniki tego eksperymentu laboratoryjnego odnieść do procesu uwęglenia zachodzącego w naturalnych warunkach geologicznych i różnice w stopniu metamorfizmu pokładów węglowych uzależnić również od wpływu skał występujących w nadkładzie.

LITERATURA

1. Głuszczenko I. M. — *Pietrograficheskaja charakteristika i jejo znaczenije dla ocienki swojstw uglej*. Niedra Moskwa 1971.
2. Iwanowa W. P., Kasatow B. K., Krasawina T. H., Ryzinowa E. L. — *Termicheskiej analiz mineralow i gornych porod*. Niedra Moskwa 1974.
3. Jacob H. — *Das Fusit Problem*. Anschrift des Verfassers Freiberg Bergakademie 1955.
4. Jasieński S., Zakrawacz H. — *Zmiany strukturalne węgla niespiekających i koksujących pod wpływem działania temperatury*. Chemia stosowana 1963 nr 4A.
5. Karweil J. — *Die Metamorphose der Kohlen vom Stadtpunkt der physikalischen Chemie*. Zeitschr. Deutsch. Geol. Gesell. 1956 Bd 107.
6. Kisch H. J., Taylor G. H. — *Metamorphism and alternation near an intrusive-coal contact*. Econ. Geol. 1966 vol. 61 no. 2.
7. Krevelen van D., Schuyler J. — *Węgiel*. Warszawa 1958.
8. Kuhl J., Kapuściński T. — *O węglu brunatnym i towarzyszącym mu ilowcu krystalicznym z kopalni węgla kamiennego „Ślupiec” (Dolny Śląsk)*. Prz. Geol. 1966 nr 9.

* Podany stopień krystaliczności nie może być korelowany z wartościami w tab. II, ze względu na różny czas grzania próbek węgla.

9. Kułakowski T. — Wpływ warunków geologicznych na stopień metamorfizmu węgla warstw zachodnich w Dolnośląskim Zagłębiu Węglowym. Arch. Inst. Nauk Geol. UW. 1977.
10. Liptay G. — Atlas of thermoanalytical curves. Budapest 1971.
11. Ohlberg S. M., Strickler D. M. — Determination of percent crystallinity of partly devitrified glass by X-Ray diffraction. J. Amer. Ceram. Soc. 1962 vol. 45, no. 4.
12. Pietrowskij G. D. — Kritisika osnov gienietiki

SUMMARY

The paper deals with the dependence of the degree of carbonification of coal seam on the nature of rocks forming its direct blanket, recorded under laboratory conditions. A linear dependence of the degree of crystallinity was found in the case of coal directly overlain by sandy rocks, whereas clay blanket impedes increase in crystallinity of underlying coals. The studies showed dependence of the rate of thermal processes on the type of rocks overlaying coals. The process of primary degasification and plasticization is developing at a higher rate under clay blanket than the sandy, but this is connected with less advanced ordering of coal structure.

- czeskich klasyfikacji gumusowych uglej. Niedra 1968.
13. Teichmüller M. i R. — Diagenesis of coal. Develop. in Sediment. 1967 no. 8.
14. Teichmüller R. — Die paleogeographisch-fazielle und tektonische Entwicklung eines Kohlenbeckens am Beispiel des Ruhrkarbons. Zeit. Deutsch. Geol. Gesell. 1973 Bd 124.
15. Zewin L. S., Zawiałowa L. L. — Kalicze-stwiennyj rentgienograficzeskij fazowyj analiz. Moskwa 1974.

РЕЗЮМЕ

В статье представлены, наблюдаемые в лабораторных условиях, зависимости степени углефикации от характера пород лежащих непосредственно над угольным пластом. В угле подвергнутом обжигу, если он находится под песчаным покровом, наблюдается линейная зависимость степени кристалличности от температуры, а если под глинистым — наблюдается тормозящее действие покрова на повышение кристалличности угля.

Из проведенных исследований видно, что скорость термических процессов зависит от типа пород лежащих под углем. Процессы первичной газификации и пластификации происходят скорее под глинистым чем под песчаным покровом, с тем что более скорому ходу этих процессов соответствует меньшая степень упорядочения структуры угля.