

Jerzy WINNICKI

Urszula DADOK

Główny Instytut Górnictwa

PETROGRAFICZNA CHARAKTERYSTYKA POZOSTAŁOŚCI
PO UWODORNNIENIU WĘGLI Z KWK "JANINA" W AUTOKLAWIE
I W INSTALACJI PRZEPEŁYWOWEJ O DZIAŁANIU CIĄGŁYM

Streszczenie. Przedstawiono wyniki petrograficznych badań jakościowych i ilościowych pozostałości po uwodornieniu węgla. Przeprowadzono dwie oddzielne serie doświadczeń, mianowicie w autoklawie i w wielkolaboratoryjnej instalacji przepływowej o działaniu ciągłym z recyklem produktu ciężkiego.

Wyróżniono główne składniki pozostałości po uwodornieniu, takie jak: nieprzereagowane macerały, ziarna wityrynitopodobne, wiroplasty, cenosfery (sferolity) oraz resztki mesofazy, półkoksy oraz minerały, w tym nienaruszone oraz przeobrażone i wtórne powstałe w procesie.

Opisano podstawowe ich własności umożliwiające identyfikację i osiąganie powtarzalnych wyników analiz ilościowych. Zauważono występowanie różnic w zakresie konwersji tych samych węgli w zależności od rodzaju doświadczeń i w konsekwencji znacznych różnic we własnościach i w składzie stałych pozostałości po uwodornieniu.

Wskazano, w jakim stopniu analiza petrograficzna pozostałości po uwodornieniu węgla może być pomocną w kontroli i ocenie procesu oraz w prognozowaniu jego wyników.

WPROWADZENIE

Jednym z ważniejszych zastosowań wyników badań petrograficznych w procesach utylizacji węgla jest możliwość oceny skuteczności i samego przebiegu procesu ich upłynniania [2]. W połączeniu ze szczegółową i wnikliwą analizą petrograficzną nadawy węglowej, badania te pozwalają również na porównanie, a nawet w pewnym stopniu prognozowanie efektywności zastosowanych parametrów procesowych i czynników technologicznych [1].

Przedmiotem badań są tzw. residua, czyli stałe pozostałości po oddzieleniu produktów ciekłych, najczęściej na drodze destylacji próżniowej. Badania pozostałości pozwalają, także w doświadczeniach laboratoryjnych na uzyskanie informacji o względnych różnicach w reaktywności na uwodornienie węgla różnych typów i z oddzielnych złóż [4]. Ma to duże znaczenie w stadium selekcji węgla do dalszych, żmudnych i kosztownych badań optymalizacyjnych procesu.

Równoległe do osiągniętego już znacznego postępu w badaniach reakcji uwodornienia osiągnięto pewne idee odnośnie tego, jakie składniki i w jakich

proporcjach winny dominować w stałych pozostałościach po głębokiej konwersji węgla do produktów ciekłych [13], [14], [15], [5]. Do badań modelowych i w małej skali stosuje się najczęściej doświadczenia autoklawowe. W instalacjach przepływowych o działaniu ciągłym z reaktorem rurowym, z reguły o znacznie większych wydajnościach, można już symulować niemal wszystkie główne operacje jednostkowe procesu upłynniania [16]. Można też próbować dobrać szereg parametrów ruchowych i badać efektywność wybranych katalizatorów.

Zastosowanie przykładowo zbyt wysokich lub zbyt niskich temperatur w reaktorze ciągłego działania, przy zbyt małej prędkości przestrzennej zasilania go zawieszoną węglowo-olejową, wpływa w istotny sposób na powstawanie znacznych różnic w proporcjach określonych składników pozostałości. Niekiedy, stwierdzone w nich nadmierne ilości nieprzereagowanego wityrnytu, a szczególnie tzw. wtroplastu oraz półkoku nie tylko wskazują na złe dobranie parametrów upłynniania, co spowodowało obniżenie efektywności procesu, ale wskazują także na możliwość powstania blokady reaktora i przerwania procesu [12]. Duże ilości fuzynitu i substancji mineralnej, przy równoczesnie małej zawartości składników organicznych w pozostałości świadczą o tym, że proces był wysoce efektywny.

Istnieje jeszcze szereg niejasności odnośnie względnie różnego zachowania się w procesie uwodornienia poszczególnych macerałów nie tylko węgla różnych typów, ale i z różnych źródeł [5]. Badania pozostałości pomagają wyjaśnić te problemy, przy czym szczególnie ważnym obiektem obserwacji jest wityrnyt i jego przemiany, gdyż wchodzi on w największym stopniu w liczne reakcje uwodornienia.

Pozostają także szereg kwestii do wyjaśnienia odnośnie roli w procesie uwodornienia macerałów grupy inertynitu [9]. Identyfikacja i ilościowa ocena składu substancji mineralnej węgla przeznaczonych do upłynniania, dostarczają cennych informacji o możliwym autokatalistycznym wpływie części jej składników w reakcjach uwodornienia węgla i rozpuszczalnika wodorodonorowego [6], [7], [8], [16], [17]. Zaobserwowano także, że w reaktorze powstają minerały wtórne, głównie siarczanowe i węglanowe w różnych proporcjach.

Najczęstszym problemem analitycznym podczas identyfikacji składników pozostałości są często słabo ujawniające się różnice własności optycznych, przy równocześnie wysokim stopniu degradacji ziarn spowodowanych działaniem mechanicznym, a także termicznym przy zmianie faz. Pomocną w interpretacji i wykorzystaniu składu pozostałości jest dobra znajomość budowy petrograficznej węgla nadawy, a także zachowania się tych węgla w innych reakcjach termicznego przetwarzania węgla, jak piroliza i karbonizacja.

Identyfikacja mikroskopowa składników petrograficznych residuów stwarza też pewne trudności proceduralne, gdyż niektóre składniki w nich stanowią formy przejściowe. Dla prawidłowego osądu ilościowego, bardzo ważnym okazało się zapewnienie reprezentatywności próbki w preparacie optycznym i jego staranne wykonanie.

W niniejszej pracy nie ustosunkowano się do roli badań chemicznych pozostałości wspomagających dokładność oceny na drodze badań mikroskopowych.

METODYKA BADAŃ

Uwodornianiu poddawano węgiel typu 31 z KWK "Janina" zmielony poniżej 100 nm, pochodzący ze wzbogaconych w zakładzie przeróbczym kopalni i następnie połączonych sortymentów: Orzecha - 30-80 mm i Grubego + 80 mm. Ogółem do badań posłużyło 12 próbek tych węgla pobieranych w odstępach kilku-miesięcznych w latach 1982-1985 i badanych wszechstronnie dla celów upłynniania [17]. Próbki węgla wykazywały zawartość popiołu 5,5-9%, wilgoci 12-16% i na ogół niewielkie wahania wielu badanych własności chemicznych i fizykochemicznych.

Stosując te same, główne parametry ciśnienia, temperatury i czasu reakcji (20 MPa, 723°K i 60 min) uwodorniano próbki w oddzielnych seriach doświadczeń w autoklawie i w instalacji przepływowej.

Doświadczenia autoklawowe wykonywano przy użyciu instalacji wyposażonej w agitacyjny (wahliwy - 150 pełnych wahnięć w minucie) autoklaw produkcji węgierskiej typu LAM-104, o pojemności 4 dm³, poddając każdorazowo uwodornieniu 500 g węgla (lub węgla z dodatkiem pirytu węglowego) wraz z 1500 g rozpuszczalnika. Jako rozpuszczalnika użyto uwodornionego uprzednio oleju antracenowego lub oleju obiegowego z instalacji przepływowej. Instalacja autoklawowa pozwalała na ilościowy odbiór stałych, ciekłych i gazowych produktów uwodornienia. Specjalna konstrukcja umożliwiała szybkie dochodzenie do założonych głównych parametrów reakcji (7-10 minut) [3].

Wykonano łącznie 11 doświadczeń porównywalnych ze sobą, w tym 6 z dodatkiem 2, 4 i 6% koncentratu pirytowego wydzielonego z węgla, dla zbadania stopnia jego oddziaływania katalitycznego w procesie.

Instalacja przepływowa o wydajności przetwarzania 5 kg węgla/godz., na której wykonano 15 doświadczeń sprawdzających wpływ składu petrograficznego i substancji mineralnej węgla na wyniki uwodornienia, wyposażona była w reaktor o pojemności 10 dm³ i układ recyrkulacyjny pozwalający na zawrót zmiennych proporcji dennego, ciężkiego produktu z tzw. separatora gorącego na powrót do reaktora. Ta operacja miała na celu podwyższenie dynamiki procesów reaktorowych, umożliwienie poprawy stopnia przereagowania składników mniej aktywnych oraz zwielokrotnienie autokatalitycznego wpływu własnej substancji mineralnej upłynnianego węgla [16].

Doświadczenia nad uwodornianiem wykonano w Ośrodku Przetwórstwa Węgla GIG w Tychach-Wyrach.

Wyniki bilansowe na instalacji przepływowej uzyskiwano każdorazowo z konwersji do produktów ciekłych ok. 150-300 kg badanych węgla mielonych na "mokro" wraz z olejem do poniżej około 100 nm. Kondycjonowanie mieszaniny węglowo-olejowej w stosunku 1:3 następowało w podgrzewaczu rurowym [16].

Analizie poddano produkty uwodornienia z oddzielnych serii doświadczeń, mianowicie z zastosowaniem intensywnego recyklu produktu ciężkiego (6 doświadczeń), sponad dwukrotnie słabszym zawrotem produktu ciężkiego (6 doświadczeń). Ponadto, w warunkach słabszego recyklu wykonano 3 doświadczenia, w których zbadano katalityczny wpływ zwiększonej zawartości pirytu węglowego w nadawie o 3%. Piryt ten wydzielono uprzednio z węgla i zmielono poniżej 0,01 mm. Doświadczenia te potwierdziły rolę pirytu zawartego w węglu w uwodornieniu węgla (głównie asfaltenów do produktu ciekłego). Korzystny wpływ został wyraźnie wzmożony przez zastosowanie recyklu.

Szereg wstępnych obserwacji mikroskopowych stałych pozostałości z uwodornienia i różne informacje z prac zagranicznych [8], [3], [12], [13], [14] pozwoliły na dobranie warunków przygotowania preparatu mikroskopowego (szlif ziańnowego) i wypracowanie zasad rozróżniania i pomiaru poszczególnych składników.

Za próbki pozostałości do badań uznano części nierozpuszczalne w tetrahydrofuranie (THF) - tzn. z ostatniego ogniwa analizy rozpuszczalnikowej stałych i ciekłych produktów uwodornienia. Z uwagi na tendencję do zbrylania się materiału po tej operacji, w celu zapewnienia homogeniczności dla porcji przeznaczonych do wykonania preparatu mikroskopowego, stosowano uprzednią, łagodną agitację całej próbki z acetonem. Dopolerowanie szlifów wykonywano szczególnie uważnie, by nie spowodować wykruszania twardszych ziarn i powstawaniu rys utrudniających pomiar.

CHARAKTERYSTYKA SKŁADNIKÓW POZOSTAŁOŚCI PO UWODORNNIENIU

W identyfikacji i sklasyfikowaniu poszczególnych składników mikroskopowych pozostałości po uwodornieniu węgla kierowano się wcześniejszymi spostrzeżeniami [3], związanymi z niniejszą pracą i wynikami oraz uwagami zawartymi w pracach zagranicznych [8], [11], [12], [15]. Wyróżniono następujące główne składniki mikroskopowe pozostałości:

a. Nieprzereagowane macerały węglowe

W grupie tej spotyka się głównie macerały uważane za inertne, jak fuzyt i semifuzyt, ale także reaktywne jak wityryt, a sporadycznie nawet składniki egzynitu, które nie przereagowały na skutek szczególnych niesprzyjających warunków. Zasadniczym kryterium jest tu to, że nie dostrzega się wyraźnego zniekształcenia (np. nadtopienia, czy odgazowania) pierwotnej struktury ziarn. Zmieniają się tylko nieznacznie wartości niektórych własności fizycznych. Wityryt np. w pozostałościach wykazuje zwiększoną o ok. 20-30% refleksyjność w stosunku do występujących w nadawie węglowej. To samo dotyczy w ogólności np. semifuzyt.

b. Ziarna witrinitopodobne

Zaliczono tu ziarna, które zachowały resztki pierwotnej struktury i cech optycznych witrinitu, ale wykazują nadtopienia konturów, wżerki wzdłuż spękań lub często w środkowej partii. Cechuje je podwyższona refleksyjność w stosunku do witrinitów nadawy nieco wyższa niż spotykanych nieprzereagowanych witrinitów. Ziarna witrinitopodobne świadczą o przebyłym wczesnym (termicznym) stadium uwodornienia i mogą być uważane za stadium przejściowe do tworzących się wiroplastów.

c. Wiroplasty

Termin ten spotykany jest często w literaturze. Posiada czasem synonimy jak koagulant, węgiel plastyczny (plasticoal), plastosfera, a także hydroplast. Wszystkie one określają zestalony materiał plastyczny, czyli już przetworzony, który powstał głównie z witrinitu, ale także wtórnie z cieczy węglowej. Wykazuje często kształt sferoidalny, pewną "wypukłość" i relief. Nie zdołano wyróżnić wiroplast pierwotnego pochodzącego z witrinitu od wtórnego powstałego z cieczy węglowej w wyniku obniżenia się ciśnienia i temperatury. W świetle odbitym, w immersji olejowej ma barwę od bladej do ciemnoszarej. Refleksyjność wykazuje znacznie wyższą od zachowanych ziarn witrinitu i nieco wyższą średnio od witrinitopodobnych, zwłaszcza, gdy materiał pochodzi z reaktorów przepływowych. Jest izotropowy. Wiroplasty o wyższej refleksyjności, często znacznie powyżej 1,4% towarzyszą powstawaniu mesofazy i warunkom tworzenia się półkoksów. Wiroplasty są uważane za składniki bardzo trudne do ponownego upłynnienia, wręcz za niereaktywne. Wiroplast wykazujący (w pracach niektórych badaczy) niższą refleksyjność, rozpuszczalny jest w THF i należy go zaliczyć do preasfaltenów. Niektórzy badacze uważają, że niżej refleksyjne składniki semifuzynitu mogą mieć również swój udział w wiroplastach, a nawet egzynit.

d. Cenosfery (sferolity) i ziarna mesofazy

Jako cenosfery przyjęto określać cienkościenne lub pełne, izotropowe ziarna sferoidalne, zbudowane z materiału witrinitowego w procesach tworzenia się mesofazy. Są barwy żółtawej lub jasnoszarej o refleksyjności z reguły znacznie wyższej od witrinitów z nadawy węglowej, a podobnej do wykazywanej przez wiroplasty, z których powstają w stadium plastycznym, w warunkach szybkiego wzrostu temperatury i ewolucji gazów. Cenofery i mesofazy świadczą o dominacji reakcji karbonizacji nad reakcjami uwodornienia (depolimeryzacji).

e. Półkoksy

Ziarna półkoksów nie różnią się zasadniczo od tych jakie uzyskuje się w procesie wytłewania. W pozostałościach spotykane są niemal wyłącznie anizotropowe o mozaikowym typie anizotropii. Stwierdzono duże wahania ich re-

fleksyjności - $R_0 = 4,0-12,8\%$. Sporadycznie występujących ziarn półkoku isotropowego nie wyodrębniano. Ich refleksyjność nie przekraczała $1,8\%$. Większe nagromadzenie półkoków w stosunku do innych składników świadczy o zbyt drastycznych parametrach uwodornienia.

f. Detrytus organiczny

Przedstawia się, jako ziarna nierozpoznawalne mikroskopowo o wymiarach poniżej 1 mikrometra. Gromadzi najprawdopodobniej pokruszony inertny fuzyt, fragmenty semifuzynitu, a także substancję popiołową powstałą z przetworzonych już aktywnych macerałów. Jest dominującym składnikiem pozostałości, który gdy występuje w zmiennych ilościach zniekształca wyniki analizy ilościowej pozostałości.

g. Składniki mineralne

Stanowią bardzo zmienną ilościowo objętość residuów. Zwiększona ich zawartość świadczy w pierwszym rzędzie o głębokości konwersji. W jej skład wchodzi minerały niezmienione w reaktorze jak kwarc, minerały ciężkie, niektóre węglany, częściowo przeobrażone ilaste i węglanowe oraz pirotyt powstały z piryty. Stwierdza się także na drodze rentgenograficznej i w podczerwieni występowanie w zmiennej ilości wtórnych węglanów i siarczanów. W badanych węglach substancja mineralna pozostałości charakteryzuje się znaczną zawartością huminianów, co ma wpływ na udział form amorficznych w popiołach uzyskanych z pozostałości po ich niskotemperaturowym spopieleniu w plazmie tlenowej (LTA).

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

W tabelicy 1 zestawiono średnie wyniki badań 12 próbek węgla poddanych uwodornieniu. Świadczą one o stosunkowo niewielkich wahaniami zawartości głównych składników, tak mikrolitotypów, jak i macerałów oraz zanieczyszczeń mineralnych. Węgiel wybrany do systematycznych, optymalizacyjnych badań procesu uwodornienia zawiera ok. 50% wityrynytu, 22% inertynitu i znaczną, bo ok. 25% egzynitu. Jest on typu wityrytowo-durytowo-trimacerytowego, a poszczególne macerały budują liczne mikrolitotypy. W trimacerycie np. zawarte jest ok. 44% całej ilości wityrynytu, 45% egzynitu i 36% inertynitu. Niewielka ilość siarczków, co jest bardzo istotne dla omawianego procesu konwersji ($S_t = 1\%$, $S_{pir} = 0,75\%$ mas) występuje w postaci rozsianej o wymiarach głównie poniżej 10 nm w wityrynicie i w innych macerałach.

W tabelicy 2 zamieszczono syntetyczne wyniki doświadczeń uwodorniania węgla i składu pozostałości z autoklawu i instalacji przepływowej zróżnicowanego z tych dwu serii badań.

Tablica 1

Petrograficzna charakterystyka węgla z KWK "Janina" stanowiących nadawę do badań nad uwodornieniem (wartości średnie dla 12 próbek).

Grupa macerałów i substancja mineralna	% obj.	Zakres wahań oznaczeń	Macerały	% obj.	Zakres wahań oznaczeń
Witrynit	50,1	47,0-55,5	Kolinit Telinit	48,5 1,6	46,5-55,0 0,2- 3,4
Egzynit	25,4	18,8-29,0	Sporynit Kutynit Rezynit	24,1 0,5 0,8	18,2-28,0 0,1- 1,4 0,2- 1,4
Inertynit	21,7	15,2-26,4	Semifuzynit + Fuzynit Makrynit Mikrynit Sklerotytnit	19,3 0,4 1,2 0,8	17,2-24,0 0,1- 0,8 0,4- 2,0 0,2- 1,6
Substancja mineralna	3,3	2,2- 5,0	Min. ilaste + m. węglanowe Piryt + mar- kasyt Krzemionka	2,6 0,6 0,1	1,6- 4,2 0,4- 1,0 0,1- 0,4
Mikrolitotypy	% obj.	Zakres wahań oznaczeń	Udział macerałów w poszczególnych mikrolitotypach		%
Witryt	16,4	11-21	WITRYNIT:		
Lipyty	2,0	1- 4	Klaryt		12,4
Inertyt	2,6	1- 4	Witryt		31,7
Klaryt	8,5	4-12	Witrynertyt		8,7
Duryt	17,1	12-22	Trimaceryt		43,6
Witrynertyt	6,0	4-11	Karbomineryt		3,6
Trimaceryt	40,3	36-46	EGZYNIT:		
Karbopiryty	1,6	1- 3	Lipyty		6,9
Karbankeryt + Karbargilit	3,1	1- 5	Klaryt		6,9
Skała	2,4	0,6- 4	Duryt		40,6
			Trimaceryt		44,7
			Karbomineryt		1,0
	100,0		INERTYNIT		
			Inertyt		12,5
			Duryt		31,8
			Witrynertyt		9,8
			Trimaceryt		36,2
			Karbomineryt		6,2

W obu grupach doświadczeń autoklawowych nie uzyskano nadwyżki ciekłego oleju po procesie ponad ilość zastosowanego rozpuszczalnika. W zastosowanych warunkach fizykochemicznych zanotowano nawet polimeryzację części rozpuszczalnika do asfaltenów i preasfaltenów. Dodatek średnio 4% pirytu węglowego spowodował znaczne, korzystne ograniczenie tego procesu, który charakteryzuje się dużym udziałem ziarn witrynitopodobnych, a zwłaszcza półkoksu. Zwiększenie udziału asfaltenów kosztem oleju, charakterystyczne dla doświad-

Tablica 2

Wyniki badań pozostałości po uwoodnieniu węgla z KWK "Jamina" w autoklawie i w instalacji przepływowej

Seria doświadczeń	I. Nieprzetworzone				II. Składniki węgla przeobrażone i wtórne				III. S. Nieretralna		Średnia wydajność produktów uwoodnienia (% mas)	
	Witrynit	Witrynit bezinertny	Inertny	Cenozfery + mazofoza	Witrynit + topodolone	Witroplasty	Różkoś	Detrytus	Pirolityn (+ piryty)	M. Ilaste węglany		
a. Bez dodatku katalizatora (5 dośw.)	obj. R ₀	2,5	0,3	14,4	13,6	21,1	2,7	22,3	25,3	2,5	5,5	0 = 25,0 A = 56,0 P = 5,3 SP = 37,3 GW = 26,4
	R ₀	0,97-1,21	-	-	2,71-2,91	2,48-3,06	2,62-4,59	4,15-4,34	-	-	-	-
b. Z dodatkiem 4% piynku węglowego (6 dośw.)	obj. R ₀	1,0	0,3	16,9	1,8	27,0	3,9	13,5	25,1	5,3	5,2	0 = 9,0 A = 50,3 P = 2,5 SP = 32,6 GW = 23,6
	R ₀	-	-	-	2,40-3,50	1,87-2,71	2,34-4,23	9,71-12,82	-	-	-	-
a. Intensywna recykulacja produktu ciężkiego (6 dośw.)	obj. R ₀	3,6	0,1	10,4	5,9	11,4	3,9	9,5	26,6	2,4	26,3	0 = 17,9 A = 12,6 P = 2,4 SP = 29,4 GW = 29,4 SO = 7,0
	R ₀	0,95-1,38	-	-	2,10-2,84	2,20-2,88	2,77-3,02	6,23-7,76	-	-	-	-
b. Niska intensywność recykulacji: pr. ciężkiego	obj. R ₀	2,8	0,1	9,2	9,5	12,2	3,5	4,0	33,6	3,1	22,1	0 = 15,7 A = 34,5 P = 3,4 SP = 19,5 GW = 26,9 SO = 13,6
	R ₀	0,73-1,21	-	-	2,21-3,10	1,51-2,70	2,46-2,82	6,23-8,62	-	-	-	-
c. Dośw. jak b) lecz z dodatkami 4,75% piynku węglowego	obj. R ₀	2,3	0,1	8,1	12,3	17,4	5,2	4,7	21,9	9,7	18,4	0 = 27,2 A = 26,8 P = 1,7 SP = 18,2 GW = 26,1 SO = 10,0
	R ₀	0,98-1,19	-	-	2,01-2,90	1,78-2,60	2,54-3,00	7,89-10,50	-	-	-	-

Objaśnienia: 0 - Wychód oleju (części rozpuszczalne w pentanie, % mas)

A - Wychód asfaltów (części nierozpuszczalne w pentanie i rozpuszczalne w toluenie, % mas)

P - Wychód preasfaltów (części nierozpuszczalnych w toluenie i rozpuszczalnych w THF, % mas)

SP - Wychód stałej pozostałości - części nierozpuszczalne w THF, % mas)

GW - Wychód gazów i kondensatu wodnego, % mas

SO - Zawartość substancji organicznej w stałej pozostałości po uwoodnieniu, % mas.

czeń w autoklawie mogło stanowić ogniwo pośrednie procesu upłynniania. Przy zastosowaniu dłuższego czasu reakcji w badaniach tego samego węgla do 90 i 120 min uzyskano nadwyżki oleju rzędu 10-18%, a w przypadku dodatku pirytu lub pirotynu w ilości 4,75% nawet ponad 35% tzn. ilości porównywalne z uzyskiwanymi w instalacji przepływowej z recyklem produktu ciężkiego [3], [17]. Pozostałości po uwodornieniu w autoklawie zawierały niewiele więcej substancji mineralnej niż węgiel nadawy.

Pozostałości z uwodornień w instalacji przepływowej z zastosowaniem intensywnego recyklu produktu ciężkiego do reaktora charakteryzowały się zdecydowanym obniżeniem zawartości półkoksu i wityrinitopodobnych. Wraz z wydatnym obniżeniem się udziału pozostałości w bilansie produktów reakcji wzrasta w nich zawartość składników mineralnych i maleje ilość nieprzereagowanych macerałów. Na skutek dobrych warunków uwodornienia spowodowanych wzrostem dynamiki zjawisk w reaktorze przez recyrkulujące składniki mineralne asfalteny przetworzone zostały w znacznym stopniu w olej. Podkreślić tu należy decydujący, katalityczny wpływ pirytów przeobrażonych w pirotyn, wzbogacających się ilościowo w produkcie ciężkim.

Przy zastosowaniu dwukrotnie słabszego masowo obiegu produktu ciężkiego następuje wyraźne pogorszenie wyników uwodornienia. Notuje się wzrost wychodu asfaltenów kosztem oleju węglowego, a w składnikach pozostałości stwierdza się wzrost udziału detrytusu, wityrinitopodobnych i ziarn mesofazy. Gorsze warunki uwodornienia węgla spowodowały wzrost wychodu gazów.

Wprowadzenie dodatku pirytu (3% do nadawy węglowej) spowodowało istotną poprawę przemiany asfaltenów w ropę węglową, średnio aż o 11,5% przy obniżeniu się w pozostałościach zawartości detrytusu i nieprzereagowanych macerałów. Ta operacja nie zrównoważyła jednak gorszych warunków uwodornienia wynikających z obniżenia intensywności recyklu.

Badania refleksyjności składników pozostałości, dla których ten pomiar był możliwy wykazały wzrost refleksyjności wityrinitów o 0,4-0,7% R_0 wskazując na ich częściowe termiczne przeobrażenie w stosunku do refleksyjności wityrinitów w nadawie ($\bar{R}_0 = 0,49-0,52\%$). R_0 cenosfer i mesofazy waha się od 2,4 do 3,5% w doświadczeniach autoklawowych i od 2,10 do 3,10% w doświadczeniach z instalacji przepływowej. Refleksyjność wityrinitopodobnych zmienia się od 1,5 do 3,06%, przy czym wyższe wartości notuje się raczej dla próbek z doświadczeń autoklawowych. Nieco wyższą refleksyjność wykazały wityrinitoplasty, mianowicie od 2,4 do 4,6%, a najwyższą półkoksy ze wszystkich doświadczeń, w szerokim zakresie od 4,15 do 12,82%.

Jak wynika z obliczeń w doświadczeniach o najwyższym uzysku produktów ciekłych z instalacji przepływowej większość inertytnitu zawartego w węglu uległa uwodornieniu do produktów ciekłych. Przyjmując nawet z przesadą, że cały nieprzereagowany inertytnit z węgla to pomierzona ilość inertytnitu w pozostałościach i cały detrytus otrzyma się udział 37, 43 i 30% całego inertytnitu z nadawy dla kolejnych grup doświadczeń wykonanych na instalacji przepływowej. Przeliczając udział inertytnitu przez udział pozostałości w

produktach procesu otrzymano odpowiednio 21, 38 i 25% inertynitu z węgla zawartego w pozostałościach. Potwierdza to wcześniejsze poglądy części badaczy o reaktywności macerałów inertynitowych na uwodornienie takich jak makrynit, mikrynit i znaczna część semifuzynitu.

LITERATURA

- [1] Gabzdyl W., Hanak B., Winnicki J.: Wstępne kryteria oceny petrograficznej węgla przeznaczonego do upłynniania. *Przegląd Górniczy* 1. 1984, s. 26-32.
- [2] Gabzdyl W., Winnicki J.: Petrologia węgla kamiennego na potrzeby geologii górniczej i utylizacji. *Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej. Górnictwo* z. 146. 1986, s. 458-484.
- [3] Gabzdyl W., Hanak B., Winnicki J.: Charakterystyka petrograficzna pozostałości stałej po uwodornieniu węgla w procesie autoklawowym. *Koks, Smoła, Gaz* 6, 1987, s. 131-135.
- [4] Furlong M.W.: Reactivity of coal towards hydrogenation ranking by kinetic measurements. *Fuel* 61. 1982 s. 116-120.
- [5] Given P.H. i inni: Dependence of coal liquefaction behaviour on coal characteristics. 2. Role of petrographic composition. *Fuel* 54. 1975, s. 40-49.
- [6] Granoff B.: Pyrite as a disposable catalyst for coal liquefaction. *Disposable catalysts. Am. Chem. Soc. Conf. Albuquerque N.M.* 1979, s. 1-17.
- [7] Gray D.: Inherent mineral matter in coal and its effect upon hydrogenation. *Fuel* 57. 1978, s. 213-216.
- [8] Handley K.: ICCP Coal hydrogenation residue. Working Group Exercise. Australian Coal Industry Research Laboratories. 1984.
- [9] Heng S., Shibaoka M.: Hydrogenation of the inertinite macerals of Bayswater coals. *Fuel* 62. 1983, s. 610-612.
- [10] Mukherjee D.K., Chowdhury P.B.: Catalytic effect of mineral matter constituents in a North Assam coal on hydrogenation. *Fuel* 58. 1976, s. 4-10.
- [11] Ng. N. Optical microscope of carbonaceous solid residues from coal hydrogenation. A classification. *Journal of Microscopy* 132. 1983, s. 289-296.
- [12] Shibaoka M., Heng S., Corcoran J.: Microscopic investigation of agglomeration of coal hydrogenation residues by secondary vitroplast. *Fuel* 63. 1984, s. 134-136.
- [13] Steller M.: Die Bewertung von Hydrierkohlen mit Hilfe Kohlenpetrographischen Untersuchungen. *Proc. Int. Conf. Coal Science, Düsseldorf* 1981. A 12, s. 68-73.
- [14] Wakeley L.D., Davies A., Jenkins R.G., Mitchel G.D., Walker jr.P.: The nature of solids accumulated during solvent refining of coal. *Fuel* 58. 1979, s. 379-385.
- [15] Whitehurst D.D., Mitchel T.O., Farcasiu M.: *The Chemistry and Technology of Thermal Processes. Coal Liquefaction.* Acad. Press. New York 1980.
- [16] Winnicki J.: Charakterystyka substancji mineralnej węgla KWK "Janina" przewidywanych jako wsad do upłynniania i badanie jej katalitycznego oddziaływania. Dokumentacje GIG. PR-1 - 2.1.11, 2.1.21, 2.1.31 i 2.1.41 z lat 1982-1985.

- [17] Winnicki J.: Rola substancji mineralnej węgla w procesie jego uwodornienia. Mat. Konf. Problemy badań węgla. Jaworze 1984, s. 131-1444.

Recenzent: prof. dr hab. inż. Wiesław Gabzdyl

Wpłynęło do redakcji w kwietniu 1988 r.

ПЕТРОГРАФИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ОСТАТКОВ ПОСЛЕ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ УГЛЕЙ ИЗ ШАХТЫ "JANINA" В АВТОКЛАВЕ И В УСТАНОВКЕ БЕЗПРЕРЫВНОГО ДЕЙСТВИЯ

Р е з ю м е

Результаты петрографических качественных и количественных исследований остатков после гидрогенизации были представлены.

Проведено две серии экспериментов - в автоклаве и в установке крупнолабораторного масштаба непрерывного действия из оборудованием для рециркуляции тяжёлого продукта.

Разлучено главные компоненты остатков такие как: неизменные мацералы, витринитоподобные зерна, витропласты, ценосферы и остатки мезофаза, полукосы и минералы неизменные, превращенные и тоже построенные в процессе.

Описано главные их свойства, которые делают возможным их идентифицирование и достигнут сходимость результатов количественного анализа.

Замечено выступление разниц передела конверсии углей, в двух суриях экспериментов и в последствие заметных разниц свойств и состава твёрдых остатков после гидрогенизации.

Показано, в каком степени петрографический анализ может быть помощью для контролирования и оценки процесса и для прогноза его результатов.

PETROGRAPHIC CHARACTERISTICS OF THE RESIDUES AFTER HYDROGENATION OF COALS FROM "JANINA" COLLIERY IN AUTOCLAVE AND IN CONTINUOUS FLOW UNIT

S u m m a r y

Results of the quantitative and qualitative petrographic investigations of coal hydrogenation residues have been presented. Two separate series of experiments were carried out, namely in a bath autoclave and in the continuous flow small process development unit equiped in a heavy product recycle system.

Main constituents of the residues were distinguished, such as unaltered macerals, vitrinite-like grains, vitroplasts, cenospheres (spherolites) and the rests of mesophase bodies, semicokes and minerals - unaltered and changed or created in the processing conditions as well. Their basic properties

were described which make possible identification and obtaining of reproducible results of quantitative determinations,

Some differences in the depth of conversion through hydrogenation in two series of experiments and as a consequence significant differences in properties and composition of the solid, residual material have been observed.

It was pointed out in what extent the petrographic analysis of coal hydrogenation residues can be useful for control and estimation of the process and also for forecasting its results.