

Jerzy WINNICKI
Stanisław GANDOR
Andrzej CICHOWSKI

Główny Instytut Górnictwa
Katowice

BADANIA SUBSTANCJI MINERALNEJ WĘGLI KAMIENNYCH
Z ZASTOSOWANIEM LTA (NISKOTEMPERATUROWEGO SPOPIELANIA)

Streszczenie. Oznaczenia normowe zawartości popiołu w węglach stosowane w praktyce przemysłowej i badawczej, polegające na wysokotemperaturowym spopieleniu próbki (1073 K) dostarczają zastępczych danych o ilości mineralnych zanieczyszczeń węgla. Popioły także są sumą tlenków i związków wtórnych np. siarczanów pochodnych zarówno organicznych, jak i nieorganicznych związków siarki w węglu.

Skonstruowano instalację do niskotemperaturowego spopielenia węgla w strumieniu plazmy tlenowej. Wzbudzenie cząstek tlenu osiągnięto w polu elektrycznym wysokiej częstotliwości. Wypracowano warunki techniczne i parametry ilościowego oznaczania i separowania substancji mineralnej, przy czym temperatura w strefie reakcji nie przekracza 453 K.

Przedstawiono wyniki badań niskotemperaturowego spopielenia serii próbek węgla płomiennych zastosowanych do badań nad uwodornieniem. Skonfrontowano uzyskane wyniki z normowymi oznaczeniami popiołu.

W pracy zamieszczono także uwagi na temat zalet i możliwości zastosowania metody, która jako jedyna dotychczas znana umożliwia prawidłową identyfikację i analizę ilościową składu nieprzeobrażonej substancji mineralnej węgla.

1. WSTĘP

Jak wiadomo, niepalna część węgla uważana jest za balast i odpad. Kilka do kilkudziesięciu procent substancji mineralnej węgla (SMW) podwyższa koszty wydobycia, stwarza liczne problemy podczas wzbogacania i składowania oraz obniża wydajność procesów utylizacji i przetwarzania węgla.

Zachowanie się węgla we wszystkich procesach, w których jest stosowany, w dużym stopniu uzależnione jest od ilości i charakteru SMW. Tworzenie się nalepów kotłowych, zdolność separacji cząstek stałych w elektrofiltrach, reaktywność zgazowania węgla wobec wodoru i pary wodnej czy kataliza procesów uwodorniania - to niektóre przykłady roli SMW i znaczenia jej badań.

Drogą do lepszego studium SMW jest jej skoncentrowanie przez usunięcie substancji organicznej bez zmiany postaci i składu budujących ją minerałów. By zbliżyć się do tego celu, we wczesnym okresie badań węgla opracowano kilka metod spopielenia węgla w temperaturze około 623 K. Stosunkowo

niedawno opracowany sposób niskotemperaturowego spopielenia węgla w plazmie tlenowej (LTA - low temperature ashing) okazał się dotychczas najlepszym do uzyskiwania niemal zupełnie nienaruszonej SMW. Strumień tlenu wzbudzonego w polu elektrycznym wysokiej częstotliwości zastosowano po raz pierwszy w medycynie w początkach lat sześćdziesiątych do rozkładu tkanki biologicznej, sączków i żywic jonowymiennych [4].

Szczegóły konstrukcyjne i zasady metodyczne urządzenia do LTA dla węgla podał w 1965 r. H.J. Gluskoter [5], który stwierdził przy okazji, że jedyne stratami w tym sposobie oznaczania i separacji SMW jest utrata części wody z gipsu i części chloru, jeśli występują one w badanym węglu.

W oparciu o dostępne dane literaturowe dotyczące aparatury do spopielenia węgla w plazmie tlenowej [2], [4], [5], [6], [7], [8], [10], skonstruowano w Laboratorium Petrografii Stosowanej GIG prototypową instalację do niskotemperaturowego spopielenia węgla w temperaturze poniżej 453 K. Celem, który przyswiecał budowie było wprowadzenie tej techniki do praktyki wydzielania SMW do dalszych badań ilościowych jej składu, do dokonywania korekt bilansów masowych doświadczeń technologicznych uwodorniania węgla, wreszcie do wyrażania wartości oznaczeń analizy elementarnej i innych w dmmf (substancji suchej, bez substancji mineralnej) - opartych dotychczas jedynie na standardowym spalaniu próbek węgla w temperaturze 1073 K [3].

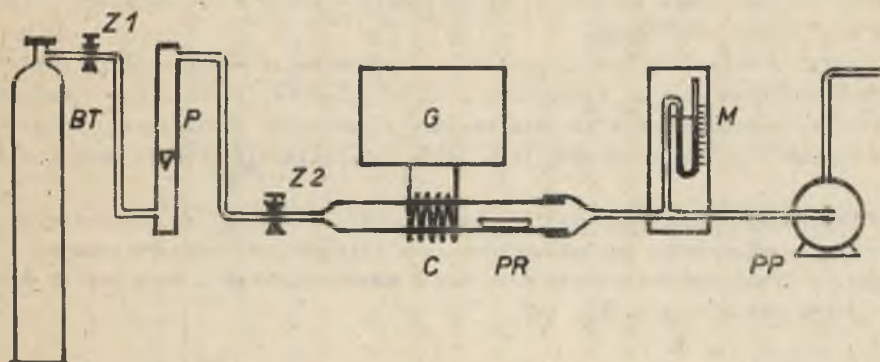
Niezależnie od pożytecznej roli, jaką omawiana technika laboratoryjna odgrywa w badaniach technologicznych, pozwoli ona na rozwinięcie szeregu innych prac np. nad składem substancji nieorganicznej macerałów czy sposobem związania pierwiastków śladowych i toksycznych w węglach.

2. URZĄDZENIE DO NISKOTEMPERATUROWEGO SPOPIELANIA WĘGLA I METODYKA WYDZIELANIA SMW

W konstrukcji układu do wytwarzania pola wysokiej częstotliwości wykorzystano generator pieca indukcyjnego stosowanego w doświadczeniach nad metalurgią proszków o parametrach zbliżonych do generatorów stosowanych w urządzeniach do LTA.

Schemat wykonanej instalacji LTA pokazano na rysunku 1.

Instalacja zasilana jest tlenem technicznym z butli BT, z której przez zawór redukcji wstępnej Z1 i przepływomierz (rotametr) P oraz zawór korekcyjny Z2 przechodzi on do komory spopielenia. Jest nią rura ϕ 50 mm i długości 800 mm ze szkła borokrzemowego. W rurze tej w jej centralnej części otoczonej zwojami cewki C z grubego drutu miedzianego i polu wysokiej częstotliwości wytwarzanym przez generator G (o mocy 200 W, częstotliwości 10 MHz) powstają warunki wzbudzania tlenu do niskotemperaturowej plazmy. Warunkiem jej inicjacji jest również ewakuacja systemu do ok. 150 N/m² próżni osiągananej za pomocą pompy próżniowej PP. Powstają w tej części



Rys. 1. Schemat urządzenia do niskotemperaturowego spoielania węgla (oznaczenia wyjaśnione w tekście)

Fig. 1. Schematic diagram of the low temperature asher for coals

BT - bottle with oxygen, P - flow meter, Z1, Z2 - valves, G - high frequency generator, PR - sample, M - manometer, PP - vacuum pump

rury różowe wyładowania pierścieniowe, a zaktywowany tlen, będący mieszaniną cząstek i atomów, posiada temperaturę poniżej 373 K.

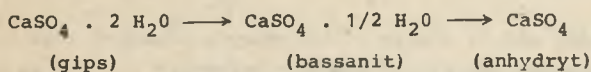
Wzbudzony tlen, którego przepływ utrzymywany jest na poziomie 80-120 cm³/min przemieszcza się nad naczynkiem z cienką warstwą próbki węgla PR, po czym wraz ze spalinami wyprowadzany jest na zewnątrz układu, a podciśnienie kontrolowane jest manometrem M.

Próbkę uprzednio podsuchoną, o wadze 1 g i uziarnieniu poniżej 0,1 mm eksponowano na działanie strumienia plazmy w wanienkach kwarcowych o wymiarach 50 x 20 x 8 mm, przy czym warstwa węgla nie przekraczała grubości 1 mm (ok. 0,8-1,2 mg próbki na mm²).

Czas kompletnego spoielania próbek badanego węgla, tzn. do zawartości pierwiastka C poniżej 1% wynosił 60-75 godz. z zastosowaniem okresowego (co 5-8 godzin) przemieszczania zawartości wanienek.

Utlennianie węgla w plazmie jest procesem egzotermicznym, co podnosi temperaturę w naczynkach o kilkadziesiąt stopni. Dla uzyskania dokładnych informacji co do maksymalnej temperatury spoielania, nie można było zastosować czujnika przewodowego ze względu na możliwość indukowania się prądu, który ogrzewałby przewód.

Potwierdzenie, że temperatura nie przekraczała 463 K uzyskano przez zastosowanie do LTA termometru mineralogicznego, tzn. domieszanie do spoielanego węgla zmielnego gipsu, dla sprawdzenia kompletności reakcji:



Gips w zakresie temperatur 343-458 K przechodzi powoli w bassanit, hemihydrat. Do utworzenia anhydrytu, jak wykazały analizy w podczerwieni i dyfraktometryczne nie doszło.

W serii doświadczeń LTA spopieleno 10 próbek węgla pfiomiennych z KWK "Janina" wzbogaconych do zawartości popiołu 6,3-9,8%, średnio 7,7%. Próbki te zostały wszechstronnie przeanalizowane w badaniach chemicznych, fizykochemicznych i petrograficznych, dla celów optymalizacji procesu uwodorniania.

Uzyskane wyniki spopielenia dla oceny różnic zwłaszcza ze standardowym oznaczeniem zawartości popiołu poddano analizie porównawczej, włączając również do rozważań obliczenia zawartości SMW na podstawie stosowanych czasem wzorów empirycznych [6], [10]:

a. S.W. Parra:

$$SM\ 1 = 1,08\ A + 0,55\ S_t$$

b. J.G. Kinga, M.B. Mariesa i H.E. Crosleya:

$$SM\ 2 = 1,13\ A + 0,5\ S_{pir} + 0,8\ CO_2 - 2,8\ S_{pop} + 2,8\ S_{SO_4} + 0,5\ Cl$$

c. R.L. Browna, R.L. Caldwell'a i F. Feredaya:

$$SM\ 3 = 1,06\ A + 0,53\ S_t + 0,74\ CO_2 - 0,32$$

gdzie:

- S_t , S_{pir} , S_{pop} , S_{SO_4} - odpowiednio oznaczenia zawartości siarki całkowitej i pirytowej wprost w węglu, siarki z przeliczenia z SO_3 w popiele i siarki siarczanowej wprost w węglu,
- A - normowe oznaczenie zawartości popiołu w 1073 K,
- CO_2 , Cl^- - oznaczenia zawartości CO_2 i Cl wykonane wprost w próbce węgla.

Dla pełnego obrazu oznaczeń SMW trzeba wspomnieć, że czasem stosuje się pracochłonną metodę oznaczania polegającą na usuwaniu składników mineralnych z węgla na drodze trawienia HCl i HF. Metoda ta opracowana jeszcze w latach pięćdziesiątych przez P. Mohrhauera i W. Radmachera została potem zmodyfikowana i ulepszona przez M. Bishopa i D.L. Warda [1]. Pozwala ona na oznaczenie SMW zbliżone w wartościach do LTA lecz pozbawia możliwości przeanalizowania jej składu.

3. WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

W tablicy 1 zestawiono wyniki analiz standardowych oznaczeń zawartości popiołu, oznaczeń zawartości SMW uzyskanych na zbudowanej aparaturze oraz

Tablica 1

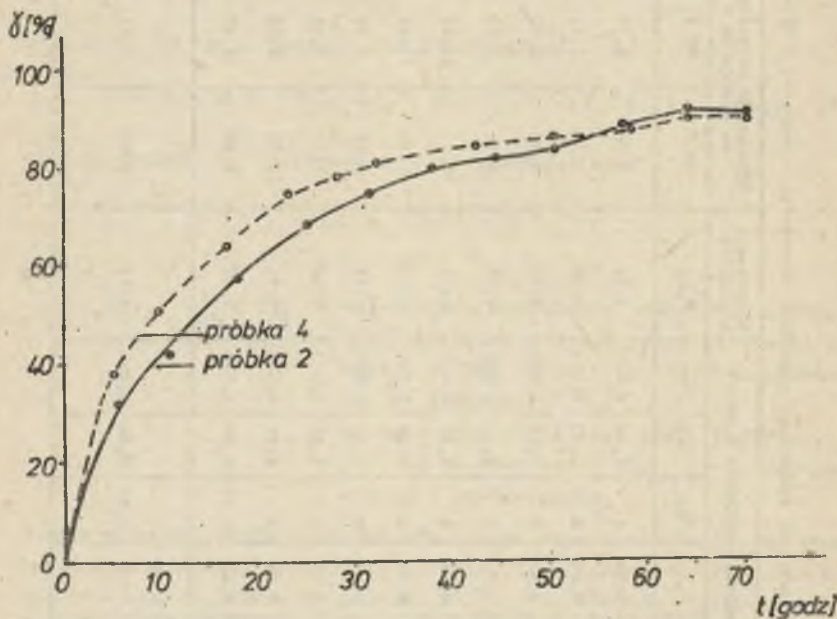
Wyniki oznaczeń zawartości popiołu i substancji mineralnej próbek węgla z KWK "Janina"

Nr próbki	A ^a	W ^a	Oznaczenia wykonane w węglu					Oznaczenia w popiole		Substancja mineralna obliczona ze wzorów SM 1 - SM 3			LTA ^a	SM 1 A ^a	SM 2 A ^a	SM 3 A ^a	LTA ^a
			S _c	S _{pir}	SO ₄	CO ₂	Cl ⁻	S _{pop}	SM 1	SM 2	SM 3						
1	7,50	8,53	1,30	0,73	0	0,30	0,011	0,19	8,81	8,45	8,24	9,98	1,175	1,125	1,099	1,331	
2	6,28	10,28	1,10	0,84	0	0,32	0,016	0,20	7,39	7,21	7,02	8,11	1,177	1,148	1,116	1,291	
3	8,80	8,87	0,85	0,50	0	0,39	0,010	0,20	9,97	10,12	9,56	11,35	1,130	1,150	1,086	1,290	
4	8,22	8,15	1,17	0,99	0	0,37	0,009	0,15	9,52	9,67	9,29	10,40	1,158	1,176	1,130	1,265	
5	8,90	8,62	1,09	0,91	0	0,36	0,009	0,17	10,21	10,33	9,87	11,72	1,147	1,161	1,109	1,315	
6	9,79	10,10	1,13	0,97	0,02	0,28	0,010	0,015	11,20	11,42	10,87	12,80	1,144	1,166	1,110	1,305	
7	7,87	11,71	1,07	0,74	0	0,31	0,011	0,13	9,11	9,18	8,66	10,53	1,155	1,163	1,098	1,335	
8	6,13	10,68	0,89	0,57	0	0,34	0,012	0,16	7,11	7,09	6,90	7,85	1,169	1,157	1,126	1,281	
9	5,78	9,46	0,94	0,81	0	0,39	0,010	0,13	6,76	6,89	6,59	7,35	1,169	1,192	1,140	1,272	
10	7,55	10,42	1,29	0,65	0,07	0,34	0,012	0,19	8,86	8,80	8,62	9,62	1,174	1,166	1,142	1,274	
Średnio	7,70	9,68	1,08	0,78	0,02	0,34	0,012	0,17	8,89	8,91	8,56	9,97	1,159	1,160	1,116	1,295	

wartości obliczonych, posługując się wzorami zamieszczonymi powyżej. Równolegle z oznaczeniami A^a i LTA^a kontrolowano zawartość wilgoci higroskopijnej w węglu W^a , co z uwagi na wysoką higroskopijność badanych węgli z KWK "Janina" miało znaczny wpływ na dokładność oznaczeń. W tabelicy 1 zamieszczono również wyniki innych oznaczeń, tych które były niezbędne do wyliczeń SM 1, SM 2 i SM 3 ze wzorów.

Jak widać z zestawienia, oznaczenia LTA^a zdecydowanie i dość równomiernie przewyższają odpowiednie oznaczenia popiołu A^a i to średnio aż o 29,5% (od 27,2 do 33,5%). Są też znacznie wyższe od obliczonych wg wzorów Parra i Kinga (średnio o 11,2%) oraz od obliczonych wg wzoru Browna i współpr. (średnio o 11,6%).

Średnia zawartość popiołu 10 węgli stanowiących nadawę do doświadczeń nad procesem uwodornienia wynosiła 7,7%, natomiast ich substancja mineralna ok. 10% (9,97%).

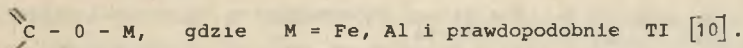


Rys. 2. Krzywe niskotemperaturowego spopielenia próbek nr 2 i nr 4
Fig. 2. LTA - curves of the samples no. 2 and no. 4

Na rys. 2 przedstawiono krzywe charakteryzujące dynamikę utleniania substancji organicznej w LTA na przykładzie próbek nr 2 i nr 4. Wskazują one, że ok. 60% substancji organicznej węgla usuwane jest w pierwszych 20 godzinach reakcji. Pełne jej pozbycie się, tzn. do osiągnięcia stałej wagi osiągnano po 60 do 75 godzinach stosując jednak okresowe przemieszanie zawartości naczynek wagowych.

Uzyskane wyniki potwierdziły cenną, praktyczną zaletę niedestrukcyjnego oznaczania zawartości SMW i jej separacji. Dzięki metodzie LTA dokonano istotnej korekty bilansów masowych wykonanych doświadczeń uwodorniania węgla (z korzystniejszym wynikiem odnośnie ich efektywności).

Substancja mineralna badanych węgla charakteryzuje się zbliżonymi zawartościami głównych grup minerałów: krzemianów (minerałów ilastych i kwarcu oraz krzemionki bezpostaciowej) 35-50%, węglanów 15-30%, siarczków 15-25% oraz stosunkowo znacznym udziałem amorficznego materiału pochodzącego głównie z huminianów (ok. 5-15%). Występowania organo-mineralnych form w węglu jest najmniej poznane. Terminem związeki metaloorganiczne obejmuje się różne typy związków M-C, gdzie M = Si (Ti), sole (Ca, Mg, Na i K), kwasy huminowe i kompleksowe huminiany charakteryzujące się cykliczną formą wiązań typu:



Te organiczno mineralne formy charakterystyczne są dla niskowęglonych węgla kamiennych, do których należą również analizowane węgle z KWK "Jani-na".

Obniżenie masy składników nieorganicznych przechodzących z form mineralnych w popiół wysokotemperaturowy w stosunku do pozostałości z oznaczeń LTA ma swą przyczynę w utracie wody, przemianach krystalograficznych lub dysocjacji termicznej głównych minerałów zawartych w węglu. I tak, podczas spielania węgla w temperaturze ponad 1073 K następuje utrata masy minerałów:

kaolinit	14% mas.
illit	8 "
montmorillonit	12-24 mas.
kalcyt	44 "
syderyt	38 "
dolomit	48 "
piryt	33 "

Znaczna część uwolnionego dwutlenku siarki powoduje tworzenie się wtórnych siarczanów głównie Ca, Mg i Fe będących w zmiennych proporcjach z tlenkami powstałymi z pozostałych związków mineralnych. Z tego względu stosowanie wzorów do obliczania SMW obarczone jest dużym błędem i jak widać z przedstawionych obliczeń dało wyniki wyraźnie zaniżone.

Niezależnie od wspomnianej już zalety, zwłaszcza w badaniach nad procesami utylizacji węgla, jaką jest uzyskiwanie prawdziwej zawartości substancji mineralnej, LTA umożliwia:

- lepszą identyfikację minerałów w badaniach optycznych skoncentrowanej substancji mineralnej,
- zastosowanie instrumentalnej analizy do ilościowego oznaczania składu SMW; preferuje się tu dyfraktometrię rentgenowską w połączeniu ze spektrometrią w podczerwieni [11],

- prawidłowe, ilościowe oznaczenie zawartości pierwiastków śladowych, zwłaszcza łatwo lotnych podczas standardowego spopielenia; szczególnego znaczenia nabiera możliwość oznaczenia małych zawartości rtęci czy arsenu ważnych w badaniach dla ochrony środowiska naturalnego,
- postęp w badaniach niektórych form związania substancji nieorganicznej węgla, np. w związkach metaloorganicznych oraz substancji nieorganicznej macerałów węglowych,
- poznanie składu mineralnego pozostałości po procesach przetwórczych, szczególnie po uwodornianiu węgla i oznaczenie w nich zawartości minerałów niezmiennych, przeobrażonych w wtórnych, tzw. reaktorowych.

LITERATURA

- [1] Bishop M., Ward D.L.: The direct determination of mineral matter in coal. *Fuel* 37, 1958, s. 191-194.
- [2] Frazer F.W., Belcher C.D.: Quantitative determination of the mineral matter content of coal by a radiofrequency oxidation technique. *Fuel* 52, 1973, s. 41-46.
- [3] Given P.H., Spackman W.: Reporting of analyses of low rank coal on the dry mineral matter free basis. *Fuel* 57, 1978, s. 319-320.
- [4] Gleit C.E., Holland W.D.: Use of electrically excited oxygen for the low temperature decomposition of organic substances. *Analytical Chemistry* 11, 1962, s. 1454-1456.
- [5] Gluskoter H.J.: Electronic low temperature ashing of bituminous coals. *Fuel* 44, 1965, s. 285-291.
- [6] Gorman J.V., Walker jr. P.L.: Mineral matter characteristics of some American coals. *Fuel* 50, 1971, s. 135-151.
- [7] Gorman J.V., Walker jr. P.L.: Mineral matter and trace elements in U.S. coals. Research and Development Report no. 61. U.S. Dept. of Interior. 7. 1972, s. 1-183.
- [8] Miller R.N., Yarzab R.F., Given P.H.: Determination of the mineral matter contents by low temperature ashing. *Fuel* 58, 1979, s. 4-10.
- [9] Stohl F.V.: Analysis of the mineral matter in coal. U.S. Dept of Energy. Conf. Albuquerque 9. 1982. Disposable catalysts, s. 7.1-7.4.
- [10] Szpirt M.J.: Mineralnyje komponenty uglej. *Chimia Twiordogo Topliwa* 3, 1982, s. 35-43.
- [11] Synthetische Untersuchung von Kohlen verschiedener Lagerstätten einschliesslich der sie verunreinigenden Mineralsubstanz. *Bergbauforschung G.M.b.h. Essen*, 4, 1983 s. 1-95.

Recenzent: doc. dr hab. Lidia Chodyniecka

Wpłyneło do redakcji w kwietniu 1988 r.

ИССЛЕДОВАНИЕ МИНЕРАЛЬНОГО ВЕЩЕСТВА КАМЕННЫХ УГЛЕЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ НИСКОТЕМПЕРАТУРНОГО СГОРАНИЯ

Р е з ю м е

Стандартное определение зольности углей применяемое в промышленной исследовательской практике основывающееся на высокотемпературном сгорании пробки дает только замещающее информации о минеральном веществе углей. Такие золы представляют собой накопление окислов и других вторичных соединений, примерно сульфатов возникающих равно из органических как из минеральных соединений серы в углях.

Построено инсталляцию до низкотемпературного испепеления углей в потоке кислотной плазмы. Возбуждение частиц кислоты достигали в электрическом поле высокой частотности.

Технические условия и параметры количественного определения и сепараций были выработаны для которых температура в зоне реакции не переступала 453 К.

Результаты были представлены исследованными низкотемпературного испепеления пламенных углей примененных до экспериментов гидрогенизации. Получены результаты были сравнены из стандартными определениями зольности.

В работе представлены тоже ценности и возможности применения метода который как единственный позволяет правильно идентифицировать и количественно определить оригинальное минеральное вещество углей.

INVESTIGATIONS OF THE MINERAL MATTER OF BITUMINOUS COALS USING LTA (LOW TEMPERATURE ASHING)

S u m m a r y

The standard determination of the ash content of coal in the commercial and research practice basing on high temperature ashing of the sample (1073 K) gives only substitute information about the mineral impurities. Such ash represents the sum of oxides and other secondary compounds e.g. sulphates, which are derivatives of the organic and inorganic sulphur compounds of coal.

An unit for low temperature ashing in an oxygen plasma stream was completed. An excitation of oxygen particles takes place in the high frequency electric field. The technical parameters and principles of the quantitative determination and separation of mineral matter were so elaborated that the temperature in the zone of reaction did not exceed 453 K.

Results of low temperature ashing were presented of the series of coals used as a feedstock for hydrogenation investigations. Obtained data were compared with the results of the standard determination of ash. Remarks about the advantages and possibilities of applying of the method were also

placed. LTA is the unique known method which enables the proper identification and quantitative analysis of the composition of unaltered, separated mineral matter of coals.