

Ewa SKOWRONEK, Jerzy WINNICKI

Główny Instytut Górnictwa, Katowice

## OZNACZANIE METODĄ SPEKTROMETRII W PODCZERWIENI ZAWARTOŚCI KWARCU I INNYCH MINERAŁÓW W PYŁACH WDYCHALNYCH

**Streszczenie.** Opracowano spektrometryczną metodę w podczerwieni do ilościowej analizy składu mineralnego skał karbońskich i substancji mineralnej węgla. Zastosowanie LTA (niskotemperaturowego spopielenia próbki w plazmie tlenowej) umożliwiło oznaczenie zawartości minerałów w węglowych pyłach wdychalnych. Przedstawiono wyniki analiz składu mineralnego pięciu pyłów wdychalnych z przodków ścianowych w pokładach węgla typów od 31 do 35.

## DETERMINATION OF QUARTZ AND OTHER MINERALS IN ASPIRABLE DUSTS BY MEANS OF INFRA-RED SPECTROMETRY

**Summary.** The infra-red method of quantitative determination of mineral composition of carboniferous rocks and mineral matter of coals was elaborated. The use of low temperature ashing in oxygen plasma (LTA) enabled the analysis of minerals found in respirable dusts derived from the ambient air of walls in coal seams of the types 31 to 35 are presented.

### 1. Wstęp

Zapylenie wyrobisk eksploatacyjnych górnictwa węgla kamiennego w wyniku mechanizacji urabiania i odstawy stanowi jedno z największych zagrożeń podziemnych wybuchami pyłu węglowego i jest przyczyną zagrożenia dla zdrowia załóg, w tym zachorowań na pylicę.

Niezależnie od zastosowanego sposobu urabiania pokładu węglowego, w konkretnych warunkach geologiczno-górnicznych, intensywność zapylenia przodków eksploatacyjnych i skład pyłów uzależnione są przede wszystkim od naturalnych własności surowca (stopnia zmeta-

morfizowania organicznej substancji węglowej, zróżnicowania budowy litologicznej i składu maceralnego oraz struktury mikrofacjalnej, makro- i mikroszczelinowatości, wreszcie intensywności i sposobu zmineralizowania oraz udziału skał karbońskich w furcie eksploatacyjnej).

Stwierdzono istotny wpływ składu i budowy mikrolitotypowej oraz substancji mineralnej (karbominerytów) na intensywność zapylenia frakcją wdychalną w przodkach urabianych kombajnem [1]. Ze wzrostem uwęglenia urabianych pokładów wpływ ten staje się bardziej niekorzystny. Wykazano, że zawartość substancji mineralnej w pyłach wdychalnych jest z reguły znacznie wyższa od stwierdzanych w próbkach węgla. Świadczy to o dużym różnicowaniu się składu petrograficzno-mineralnego w procesie pyłotwórczym, a także o znacznym zwykle udziale skał towarzyszących w furcie eksploatacyjnej. Znajomość składu mineralnego pyłów wdychalnych (o wymiarach ziarn poniżej 10  $\mu\text{m}$ ) jest niezbędna, zarówno dla profilaktyki i zwalczania zagrożeń zachorowań na pylicę i wybuchów pyłu, jak i dla projektowania racjonalnych systemów z udziałem doskonalszych maszyn urabiających.

## 2. Metodyka badań

Podjęte zadanie analityczne postanowiono osiągnąć przez:

- opracowanie wzorców syntetycznych do ilościowych badań spektrometrycznych w podczerwieni w oparciu o analizę zakresu zmian składu mineralnego skał karbońskich GZW,
- opracowanie metodyki przygotowania próbek pyłów wdychalnych do pomiarów absorpcji w podczerwieni pozwalającej na eliminację z nich substancji organicznej bez destrukcji zawartych w nich składników mineralnych,
- opracowanie krzywych wzorcowych dla podstawowych minerałów skałotwórczych, wchodzących w skład pyłów wdychalnych,
- weryfikacje metody poprzez wykonanie analizy składu mineralnego specjalnie pobranych próbek frakcji wdychalnej z atmosfery pięciu kombajnowych przodków ścianowych.

Zestawy składników mineralnych i zakresy ich zmienności w seriach wzorców syntetycznych stosowanych w badaniach ilościowych w podczerwieni ustalono w oparciu o znajomość paragenez mineralnych w typach skał karbońskich, spotykanych jako bezpośrednie stropy, spągi oraz przerosty pokładów węgla GZW.

Wykorzystując bogaty dorobek badawczy J.Kuhla [2] i dane z wieloletnich badań Laboratorium Petrografii i Geochemii GIG wyliczono średni mineralny skład i zakres wahań dla róż-

nych typów skał towarzyszących węglowi. Większość analiz pochodziła z kompleksowych badań mikroskopowych i chemicznych, część, zwłaszcza z ostatniego okresu, przy użyciu dyfrakcji rentgenowskiej i spektrometrii w podczerwieni.

Do minerałów występujących powszechnie i w większych ilościach w skałach należy zaliczyć kwarc, kaolinit, chloryt, skalenie i kalcyt. Do występujących rzadziej i w zmiennych ilościach illit, montmorillonit, syderyt, dolomit, ankeryt i piryt. Większość skał towarzyszących bezpośrednio węglowi zawiera istotne ilości węgla (detrytusu węglowego). Zmienna ilość substancji organicznej z uwagi na koincydencję jej pasm w licznych zakresach widma IR powinna być usunięta z próbki przed badaniem absorpcji promieniowania w spektrometrze.

W oparciu o wnioski z analizy składu mineralnego skał karbońskich i węgla GZW wykonano trzy serie syntetycznych wzorców mineralnych, mianowicie:

- a) do analizy i opracowania krzywych wzorcowych głównych komponentów skał ilastych,
- b) j.w. dla piaskowców i mułowców oraz
- c) do analizy fazy mineralnej popiołów węglowych i popiołów pyłów węglowych - uzyskiwanych w procesie niskotemperaturowego spopielenia próbek w plazmie tlenowej (LTA - low temperature ashing).

Ostatnia seria wzorców posłużyła w największym stopniu do opracowania krzywych wzorcowych większości podstawowych minerałów występujących w substancji mineralnej węgla i unoszonych pyłów wdychalnych oraz całkowitych, powstających w przodkach eksploatacyjnych. Dwie pierwsze były przydatne do wykreślenia krzywych pracy dla np. dolomitu i skaleni oraz w dyskusji wzajemnej koincydencji wstępnie wybranych linii analitycznych różnych minerałów sąsiadujących ze sobą. Dotyczyło to zwłaszcza wpływu dużych zawartości kaolinitu na ilościowe oznaczenie niektórych węglanów, chlorytu, illitu, a także kwarcu.

Do sporządzania mieszanin wzorcowych stosowano minerały z czystych, okazowych kryształów: kwarcu, chlorytu, kalcytu, syderytu i gipsu. W przypadku braku czystych minerałów stosowano dokładnie oczyszczone ich koncentraty o czystości ponad 95% - kaolinit (próbka z US Standards), illit wydzielono z karbońskiego iltu pęczniącego, montmorillonit stanowił koncentrat wirówkowy poniżej 3  $\mu\text{m}$  z bentonitu kopalni „Saturn” oraz piryt - z odpadów przerobczych KWK „Siersza”. Próbkę skaleni stanowiła mieszanina skalenia potasowego - ortoklazu i plagioklazów w stosunku ok. 1:2.

Dla uniknięcia zakłóceń w analizie IR powodowanych pasmami absorpcyjnymi węglowej substancji organicznej próbki pyłów wdychalnych były spopielaone w strumieniu plazmy tlenowej w instalacji niskotemperaturowego spalania LTA. W skonstruowanej w Laboratorium

Petrografii Stosowanej instalacji LTA wzbudzenie cząstek i atomów tlenu osiągnięto w polu elektrycznym wysokiej częstotliwości - 10,6 MHz, temperatura spoielania wynosiła 160-170°. W tej temperaturze nie następuje destrukcja minerałów skałotwórczych karbonu, a jedynie niewielka utrata wody adsorpcyjnej przez montmorillonit i illit, co nie ma istotnego wpływu na ilościowe oznaczenie zawartości substancji mineralnej, jak również na ilościową analizę zawartości poszczególnych minerałów [3].

Wzbudzony tlen przepływając nad cienką warstwą próbki pyłu węglowego o masie 0,1-0,05 g powoduje całkowite jej spoielenie w czasie 25 godzin. Wzbudzenie tlenu dzięki wytwarzanemu polu wysokiej częstotliwości następuje w strefie spalania w rurze ze szkła borokrzemowego.

### **3. Badania składu mineralnego pyłów wdychalnych z kombajnowych przodków ścianowych**

W celu sprawdzenia koncepcji analizy zawartości składu mineralnego konkretnych mikropyłów węglowych pobrano pięć próbek pyłów całkowitych i pięć ich frakcji wdychalnych w kombajnowych przodkach ścianowych wybranych kopalń. Operacje te wykonywano zgodnie z obowiązującymi normami BN-87/0426-01 i BN-88/0408-14. Miejscami opróbowania zapylenia ścian przewietrzanych prądem przepływowym były chodniki wentylacyjne w odległości 15 m od wylotu ściany. W bezpośrednim sąsiedztwie pomiarów zapylenia pobrano również próbki bruzdowe urabianych pokładów w celu konfrontacji stopnia i sposobu zmineralizowania węgla ze składem mineralnym generowanych mikropyłów. Opróbowane pyły i pokłady należały do typów technologicznych węgla 31-35. Zawartość pyłu wdychalnego w powietrzu wyrobisk wahała się w granicach 1,9 - 14,2 mg/m<sup>3</sup>, całkowitego - 10,3 - 36,4 mg/m<sup>3</sup>.

W tabeli 1 przedstawiono dane charakteryzujące próbki pyłów pobranych do badań.

W tabeli 2 zestawiono wyniki ilościowej analizy w podczerwieni składu mineralnego pięciu pyłów wdychalnych z przodków ścianowych wybranych kopalń. Zawartości substancji mineralnej frakcji wdychalnej badanych pyłów wahają się od 20,5 do 60,3% i kilkakrotnie przewyższają zawartości popiołów urabianych węgla. Jest to dowodem procesu silnego zróżnicowania składu mineralno-maceralnego klas ziarnowych pyłów węglowych powstających w pyłotwórczym procesie skrawania, a często także zwiększonego udziału skał towarzyszących w urobku kombajnowym.

Tabela 1

Niektóre dane dotyczące próbek węgla (próbki bruzdowe) i pyłów pobranych do badań z kombajnowych przodków ścianowych

Nr próbek	Kopalnia	Ściana	Pokład	Miaższość pokładu (m)	Typ węgla	Popiół A* (%)	Wilgoć W* (%)	Zawartość pyłu		Typ kombajnu
								całkowity (mg/m <sup>3</sup> )	wdychalny (mg/m <sup>3</sup> )	
1	„Powstańców Śląskich”	947	503/4	2.40	31	3.90	5.20	34.3	8.0	KGS-320/2B
2	„Wesoła”	13	404/5	1.55	32	18.34	5.18	36.4	14.2	KWB-3RNS
3	„Paryż”	606	816	2.00	32	2.09	7.10	10.4	7.7	KWB-3RNV/B
4	„Knurow”	16	403/1	2.37	34	8.78	1.70	30.0	4.5	KGS-324/2BPH
5	„Borynia”	C-1	409/5	1.75	35	12.78	1.25	10.3	1.9	KWB-3RNS



Najlichnieszym składnikiem mineralnym badanych pyłów wdychalnych jest kaolinit - od  $28,9 \div 44,8\%$  w popiołach LTA i  $11,3 \div 22,4\%$  w pyłach naturalnych. Zawartości kwarcu oznaczono nieco niższe od przeciętnych, a mianowicie  $3,9 \div 10,2\%$  w popiołach LTA i do  $3,3\%$  w pyłach niespopielonych.

Duże zawartości illitu  $25,1\%$  i  $33,6\%$  oznaczono odpowiednio w popiołach próbek nr 2 i 3, co odpowiada ok.  $9,5$  i  $15,5\%$  w pyłach miespopielonych. Z minerałów po kwarcu i glinokrzemianach - we wszystkich badanych próbkach stwierdzono obecność kalcytu. Ilościowo oznaczono go w czterech - od  $2,3 \div 27,9\%$  w popiołach i od  $0,9 \div 15\%$  w przeliczeniu na pyły niespopielone. Syderyt stwierdzono jedynie w próbce pyłu ze ściany C-1 pokładu 409/5 KWK „Borynia”. Dolomit na ogół towarzyszy kalcytowi, lecz występuje w mniejszych ilościach, do  $9,1\%$  w popiołach i  $6,1\%$  w surowym pyłe. W dwóch próbkach występują znaczące ilości ankerytu. Nie dysponowano jednak próbką czystego ankerytu, by włączyć go do kompozycji wzorców syntetycznych. Skalenie oznaczono w czterech próbkach, co wskazuje, że są one również pospolitym składnikiem mineralnym mikropyłów węglowych. Oznaczono pojedyncze, małe zawartości chlorytu (hydrobiotytu), gipsu i pirytu.

Suma oznaczonych składników mineralnych w badanych pyłach wynosiła od  $56\%$  w popiele próbki nr 1 do około  $96\%$  w popiele próbki nr 4. Niedobór spowodowany jest m.in. pominięciem w oznaczeniach ilościowych nielicznych występowania serycytu (muskowitu), rutylu, a zwłaszcza ankerytu obecnego w znaczniejszych ilościach w próbce nr 1.

Resztę składu popiołu stanowią przede wszystkim tlenki Ca, Mg, Fe, Na i K pochodzące z destrukcji związków metaloorganicznych, głównie huminianów. Ich bezpośrednie oznaczenie w węglach stanowi jeden z najtrudniejszych problemów analitycznych.

#### 4. Wnioski

1. W oparciu o wzorce syntetyczne sporządzone z 12 czystych, najczęściej spotykanych minerałów skałotwórczych karbonu GZW dokonano dyskusji i wyboru dogodnych linii analitycznych do oznaczeń ilościowych metodą spektrometrii w podczerwieni.
2. Zarówno w badaniu wzorców, jak i próbek popiołów pyłów węglowych opracowano dogodne warunki ilościowego oznaczenia składu mineralnego przy rozcieńczeniu próbek w stosunku 1:300 z bromkiem potasu, osiągając prostoliniowość zależności powierzchni pików wybranych linii analitycznych i koncentracji poszczególnych minerałów.

3. Podstawowym warunkiem umożliwiającym przeprowadzenie analizy składu mineralnego pyłów węglowych jest zastosowanie operacji spopielenia w niskotemperaturowej plazmie tlenu celem uzyskania niezmienionej substancji mineralnej do badań w podczerwieni.
4. Uzyskane wyniki analizy składu mineralnego konkretnych, pobranych z przodków kombajnowych frakcji wdychalnych pyłów węglowych upowazniają do jej wdrażania w badaniach.
5. Oznaczenia samej krzemionki krystalicznej (kwarcu) w pyłach wdychalnych można wykonywać po ich spopieleniu metodą tradycyjną w 815°C.
6. Opracowana metoda analizy składu mineralnego pyłów wdychalnych i całkowitych stwarza duże możliwości jej zastosowania w znacznie szerszym zakresie i podjęcia badań dotychczas niemożliwych do zrealizowania bez zastosowania niedestrukcyjnej metody eliminacji substancji organicznej.

## LITERATURA

1. Winnicki J.: Opracowanie metody prognozowania zapylenia w przodkach eksploatacyjnych w oparciu o petrograficzne badania składu i struktury węgla. Projekt własny (grant) nr 900769101., s. 1-126, 1994.
2. Kuhl J.: Petrograficzna klasyfikacja skał towarzyszących pokładom węgla w Zagłębiu Górnośląskim. Prace GIG. Komunikat nr 171, s. 1-32, Katowice 1955.
3. Winnicki J., Gandor St., Cichowski A.: Badania substancji mineralnej węgla kamiennych z zastosowaniem LTA (niskotemperaturowego spopielenia). Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej. Seria Górnictwo. Zeszyt nr 172, s. 491-500, 1988.
4. O'Gorman J.V., Walker P.L.: Mineral matter and trace elements in US coals. US Dept. of Interior. Rep. No 14.01.0001-390., s. 1-184, 1972.
5. Kazicyna L.A., Kupletska N.B.: Metody spektroskopowe. Wyznaczanie struktury związków organicznych. PWN, Warszawa 1976.
6. Lebecki K. i zespół: Opracowanie kompleksowej oceny stanu zapylenia powietrza w wyrobiskach zakładów górniczych. Prace GIG. Dokumentacja 211.00.13 F2. XI 1993.

7. van der Marel H.W.: Atlas of infrared spectroscopy of clay minerals and their admixtures. Elsevier Ed. Amsterdam-Oxford-New York 1976.
8. Twardowski J., Anzenbacher P.: Spektroskopia Ramana i podczerwieni. PWN, Warszawa 1988.

Recenzent: Prof.dr hab. Lidia Chodyniecka

Wpłynęło do Redakcji 6.06.1997 r.

### Abstract

The method of quantitative determination of mineral composition of carboniferous rocks by means of infra-red spectrometry was elaborated and adapted for analysis of respirable dusts.

Series of mineral standards were composed under consideration of changes in composition of minerals in coals and carboniferous rocks. On this basis the working curves were obtained for twelve main minerals. Before the measurement of the IR absorption the organic matter was eliminated by means of low temperature ashing in oxugen plasma (LTA).

Mineral composition of live respirable dust samples derived from air of wall faces exploiting coals of types 31 to 35 was determined. The amount of compounds ranged together from 56 to 95%. Some shortage of the sum results from the lack of undetermined inorganic rests after decomposition of huminians and other less common minerals (tab. 2).