Nr kol. 1649

Zdzisław ADAMCZYK, Joanna KOMOREK, Rafał MORGA Politechnika Śląska, Gliwice

WPŁYW MUSKOWITU I ZEOLITÓW NA GRAFITYZACJĘ WITRYNITU W TRAKCIE LABORATORYJNEJ KARBONIZACJI

Streszczenie. Koncentrat witrynitowy (R_r =1,15%) w stanie czystym oraz z dodatkiem muskowitu lub zeolitów wygrzewano w atmosferze argonu, w 500, 800 i 1200°C przez 3h, a następnie poddano obserwacji mikroskopowej i badaniom rentgenostrukturalnym. Finalne produkty karbonizacji charakteryzują się różnym kształtem porów. Pory w koksie z czystego koncentratu są okrągłe lub soczewkowate. Dodatek muskowitu powoduje, że pory zwykle są wydłużone, w części z nich znajdują się słabo zmienione blaszki muskowitu. Dodatek zeolitów sprawia, że pojawiają się pory wieloboczne – wypełnione kryształami wtórnego nefelinu, z reliktami zeolitów. Widoczne na rentgenogramach zmiany wskazują na to, że zwiększanie temperatury obróbki termicznej powoduje postępującą grafityzację czystego witrynitu. Domieszka muskowitu powoduje znaczne nasilenie się tego procesu, a obecność zeolitów nie wywiera zauważalnego wpływu na proces grafityzacji i wzrost domen krystalicznych.

INFLUENCE OF MUSCOVITE AND ZEOLITES ON VITRINITE GRAPHITIZATION DURING CARBONIZATION IN LABORATORY CONDITIONS

Summary. Pure vitrinite concentrate ($R_r=1,15\%$), as well as with addition of muscovite and zeolites, was heated in an argon atmosphere at the temperature of 500, 800 and 1200°C for time of 3 hours and then subjected to microscopic observation and X-ray diffractometry examination. Final carbonization products are characterized by different shape of pores. Pores in coke obtained from pure vitrinite concentrate are circular or lenticular. Addition of muscovite causes that they are mostly elongated. In some of them, poorly altered muscovite blades can be seen. Addition of zeolites causes that pores are mostly polygonal – filled with crystals of secondary nepheline or relics of zeolites. Changes, which can be seen on diffractograms, indicate gradual graphitization of vitrinite with increasing temperature. Addition of muscovite causes substantial increase of graphitization, while occurrence of zeolites does not affect this process.

1. Wstęp

Podatność węgla do grafityzacji zależy przede wszystkim od stopnia jego uwęglenia. Koksy otrzymane z węgla niskouwęglonego należą do substancji niegrafityzujących, koksy uzyskane z węgla koksowego do grafityzujących, a z antracytów do substancji o charakterze przejściowym. Substancje niegrafityzujące można otrzymać podczas ogrzewania związków zawierających mało wodoru, a dużo tlenu. Podczas ogrzewania w substancjach tych rozwijają się połączenia poprzeczne, unieruchamiające jednostki strukturalne i krystality, które w produkcie karbonizacji zorientowane są przypadkowo. Grafityzujące produkty karbonizacji można uzyskać z substancji o dużej zawartości wodoru i odpowiedniej ruchliwości struktury. Powstające w początkowych stadiach ogrzewania produkty rozkładu ułatwiają porządkowanie się krystalitów, które wykazują tendencję do równoległego układania się. Produkty karbonizacji antracytów, powstałe w temperaturze poniżej 2000°C, zachowują się jak substancje niegrafityzujące, a powstałe powyżej tej temperatury charakteryzują się szybkim wzrostem krystalitów, czego efektem jest produkt o strukturze grafitu (Bustin et al. 1995; Jasieńko et al.1997).

Badania mikroskopowe i spektroskopii ramanowskiej dowiodły, że proces grafityzacji rozpoczyna się w witrynicie z węgla koksowego (typ 35.2A; R_r=1,17%) po poddaniu go obróbce termicznej już w 600°C. Matrix karbonizatu powstałego w temperaturze 800°C odznacza się natomiast anizotropią typową dla semigrafitu (Taylor 1998; Komorek, Morga 2003).

Badania prowadzone na smołach węglowych dowiodły, że dodatek takich składników, jak czerń węglowa, naturalny grafit, mika czy inne krzemiany, w znaczący sposób wpływa na przebieg ich karbonizacji, w tym na rozwój i wzrost fazy ciekłokrystalicznej (mezofazy) i powstawanie struktur anizotropowych (Alain et al. 1998).

2. Cel i metodyka badań

Celem pracy było określenie wpływu, jaki wywiera dodatek zeolitów lub miki na przebieg karbonizacji węgla koksowego, wzrost jego anizotropii i porządkowanie struktury wewnętrznej.

Przedmiotem badań była próbka węgla koksowego (typ technologiczny 35.1, $R_1=1,03\%$), pochodząca z pokładu 358/₁ KWK "Budryk".

W celu otrzymania koncentratu witrynitowego węgiel rozdrobniono do frakcji φ <0,1 mm, a następnie wzbogacono w mieszaninie toluenu i czterochlorku węgla. Uzyskany koncentrat podzielono na trzy części. Pierwszą pozostawiono w stanie czystym. Drugą zmieszano z rozdrobnionym muskowitem, stosując proporcję 4 części witrynitu do 1 części muskowitu, a do trzeciej, w tej samej proporcji, dodano zeolitów. Następnie koncentraty witrynitowe z dodatkami mineralnymi starannie wymieszano. W eksperymencie wykorzystano muskowit techniczny, stosowany w energetyce jako osłona mierników temperaturowych oraz zeolity, stanowiące wypełnienie szczelin w trzeciorzędowym bazalcie z Rębiszowa.

Z każdego z otrzymanych koncentratów, dodatków mineralnych oraz mieszanin koncentratów z dodatkami mineralnymi odważono po 3 preparaty o masie 300 mg, które wygrzewano w atmosferze argonu, w temperaturach: 500, 800 i 1200°C, przez 3 godziny. Do wygrzewania wykorzystano piec rurowy MTF/12/38/250 firmy Carbolite. Próbki wprowadzane były do pieca w temperaturze pokojowej. Tempo rozgrzewania pieca wynosiło 60°C/min.

Następnie próbki surowe oraz po obróbce termicznej poddano badaniom rentgenostrukturalnym. Badania te zostały wykonane za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego HZG-4 przy użyciu lampy $Cu_{K\alpha}$ z filtrem Ni, przy napięciu 35 kV, natężeniu 20 mA i zakresie kąta 2 Θ - 4-44°.

3. Wyniki badań

3.1. Obraz mikroskopowy próbek po wygrzewaniu w temperaturze 1200°C

Produktem wygrzewania próbki czystego koncentratu witrynitowego jest wysokoanizotropowy koks o strukturze gruboziarnistej lub łuskowej, a miejscami także pasmowej (fot. 1). Koks jest wydęty i ma wysoki relief. Pory są okrągłe lub soczewkowate. Witrynit zachował się w nieznacznych ilościach.

Obróbka termiczna koncentratu witrynitowego z dodatkiem muskowitu spowodowała powstanie koksu odznaczającego się wysoką anizotropią i gruboziarnistą, łuskową lub pasmową strukturą (fot. 2-8). Ziarna mają wysoki relief i zróżnicowaną porowatość.

Przeważają pory wydłużone, częste są także formy soczewkowate, prostokątne i okrągłe. W części z nich znajdują się słabo zmienione blaszki muskowitu (fot. 3-6).

Produktem karbonizacji koncentratu witrynitowego z dodatkiem zeolitów jest koks o strukturze i reliefie zbliżonym do obserwowanego w poprzednich przypadkach (fot. 9-16). Występują pory wieloboczne – wypełnione kryształami wtórnego nefelinu, a także soczewkowate i okrągłe. W niektórych miejscach zachowały się relikty zeolitów.

3.2. Analiza metodą dyfrakcji rentgenowskiej

Czysty koncentrat witrynitowy daje typowy dla ciał amorficznych węglowych dyfraktogram o podniesionym tle. Jednakże próbki wygrzewane w temperaturach 500, 800 i 1200°C, pomimo braku wyraźnych refleksów, ujawniają na dyfraktogramach (rys. 1) nieznaczne podniesienie tła w dwóch zakresach kąta 2 Θ , tj. 10 – 17° i 23 – 28°, przy czym wzrasta ono wraz z temperaturą.

Można zatem wnioskować, że:

- pojawienie się rozmytego, szerokiego profilu dyfrakcyjnego w przedziale 10 17° i wzrost jego intensywności wraz z temperaturą świadczy o powstawaniu domen krystalicznych w koncentracie witrynitowym. Zjawisko to znane jest z badań rentgenostrukturalnych związków organicznych poddanych procesowi pyrolizy, przechodzących przez stadium mezofazy (Murthy et al., 2001; Kim, Lim, 2003),
- obecność rozmytego, szerokiego profilu dyfrakcyjnego w zakresie kątowym 23 28° i wzrost jego intensywności wraz z temperaturą wskazują na postępującą grafityzacją próbki (w tym zakresie przypada najbardziej intensywny refleks grafitu 3.34 Å).

Dyfraktogram surowej próbki muskowitu (rys. 2) ujawnia typowe dla tego minerału refleksy pochodzące od płaszczyzn (001), a mianowicie: 10.05 (001), 5.01 (002), 3.34 (003), ponadto obecne są linie 3.70, 2.50 i 2.21 Å. Po wygrzaniu próbki w 500°C dyfraktogram w zasadzie nie ulega zmianom, natomiast temperatura 800°C wywołuje następujące efekty:

pojawienie się linii 3.36 i 2.52 Å,

przesunięcie linii 5.01 na pozycję 5.04 Å.

Zmiany te wskazują na nieznaczną przebudowę politypowej struktury wyjściowego muskowitu- $2M_1$ na odmianę politypową muskowitu-1M i najprawdopodobniej współwystępowanie obu odmian w materiale wygrzanym w temperaturze 800°C. Temperatura 1200°C praktycznie niszczy strukturę muskowitu, materiał staje się amorficzny, co przejawia się brakiem refleksów na dyfraktogramie.

Na dyfraktogramie surowej próbki zeolitów obecne są linie pochodzące od:

- natrolitu 6.53, 5.90, 4.66, 4.39, 4.15, 3.19, 2.94, 2.86, 2.45 Å,
- gonnardytu 6.92, 5.92, 4.67, 4.40, 4.18, 3.20, 3.13, 2.96, 2.88, 2.45, 2.34 Å,
- gobbinsytu 7.20, 4.81, 4.12, 3.50, 3.21, 3.20, 2.70, 2.65 Å.

Należy zaznaczyć, że wiele z tych linii pokrywa się ze sobą, stąd też na dyfraktogramie (rys. 3) zaznaczono tylko główną linię (najbardziej intensywną). Po wygrzewaniu próbki zeolitów w temperaturze 500°C następują w niej zmiany, co przejawia się na dyfraktogramie głównie zanikiem refleksów pochodzących od gobbinsytu i gonnardytu, przy wzroście intensywności refleksów natrolitu. Można zatem wnioskować, że gobbinsyt i gonnardyt, zbliżone składem chemicznym do natrolitu, ulegając dehydratacji przeobrażają się w natrolit. Zeolity wygrzane w temperaturze 800°C ulegają amorfizacji. Przejawia się to zanikiem większości refleksów na dyfraktogramie i podniesieniem intensywności jego tła. Materiał pochodzący z wygrzania w temperaturze 1200°C stanowi nefelin z charakterystycznymi dla siebie liniami: 8.71, 5.01, 4.33, 4.20, 4.18, 3.85, 3.27, 3.01, 2.89, 2.58, 2.50, 2.41, 2.34, 2.31, 2.12, 2.08 Å.

Domieszka muskowitu w koncentracie witrynitowym w temperaturze 500°C nie wpływa zasadniczo na kształt dyfraktogramu. Obserwuje się jedynie minimalne podniesienie intensywności tła na całym dyfraktogramie (rys. 4), przy obecności typowych dla muskowitu refleksów. Natomiast po wygrzaniu materiału w temperaturze 800°C stwierdzono obok podstawowych refleksów muskowitu (o parametrach takich jak dla surowej próbki tego minerału wygrzanego w tej temperaturze) rozmyte, szerokie profile dyfrakcyjnego, choć mało intensywne, w zakresach kąta $2\Theta 9 - 16^{\circ}$ i $20 - 27^{\circ}$. W porównaniu do wygrzewanego koncentratu witrynitowego obserwuje się przesunięcie tych zakresów kątowych do niższych wartości. Wygrzewanie w temperaturze 1200°C powoduje zanik szerokiego profilu dyfrakcyjnego w zakresie kąta $2\Theta 9 - 16^{\circ}$ i znaczny wzrost intensywności profilu dyfrakcyjnego w zakresie kąta $2\Theta - 27^{\circ}$. W skazuje to na znaczny wzrost stopnia grafityzacji badanego materiału w porównaniu do czystego koncentratu witrynitowego wygrzewanego.

Obecność zeolitów w koncentracie witrynitowym, jak wskazują dyfraktogramy próbek wygrzewanych (rys. 5), nie wywiera zauważalnego wpływu na proces grafityzacji i wzrost domen krystalicznych. Jednak w zakresach kąta $2\Theta 10 - 17^{\circ}$ i $23 - 28^{\circ}$ nie obserwuje się tak wyraźnego podniesienia tła, jak miało to miejsce w czystym koncentracie witrynitowym, co mogłoby wskazywać na spowolnienie tego procesu.



Fot. 1. Koncentrat bez dodatków mineralnych - przeobrażone ziarno witrynitowe, (IIN), pow. 500x



Fot. 3. Blaszki muskowitu w wydłużonych porach w ziarnie witrynitowym (1IN), pow. 500x



Fot. 5. Blaszki muskowitu w wydłużonych porach w ziarnie witrynitowym (IIN) pow.200x



Fot. 7. Domeny anizotropowe w koksie (IIN), pow. 500x



Fot. 2. Koncentrat z dodatkiem muskowitu - przeobrażone ziarno witrynitowe, pory prostokątne.(IIN), pow. 500x



Fot. 4. Blaszki muskowitu w wydłużonych porach w ziarnie witrynitowym (XN), pow. 500x



Fot. 6. Blaszki muskowitu, (IIN), pow. 500x



Fot. 8. Domeny anizotropowe w koksie (XN), pow. 500x



Fot. 9. Koncentrat z dodatkiem zeolitów przeobrażone ziarno witrynitowe (IIN), pow. 500x



Fot. 11. Ziarno koksu z porami o różnym kształcie; widoczne ziarna wtónego nefelinu (IIN), pow.500x



Fot. 13. Wieloboczne ziarna wtórnego nefelinu w koksie (IIN) pow.500x



Fot. 15. Wieloboczne ziarna wtórnego nefelinu z reliktami zeolitów w koksie (IIN) pow.500x



Fot. 10. Koncentrat z dodatkiem zeolitów przeobrażone ziarno witrynitowe (XN), pow. 500x



Fot. 12. Ziarno koksu z porami o różnym kształcie; widoczne ziarna wtónego nefelinu (XN), pow.500x



Fot. 14. Wieloboczne ziarna wtórnego nefelinu w koksie (XN) pow.500x



Fot. 16. Wieloboczne ziarna wtórnego nefelinu z reliktami zeolitów w koksie (XN) pow.500x





Rys. 1. Dyfraktogramy koncentratu witrynitowego Fig. 1. Diffractograms of vitrinite

concentrate









Rys. 4. Dyfraktogramy koncentratu witrynitowego z dodatkiem muskowituFig. 4. Diffractograms of vitrinite concentrate with addition of muscovite

Rys. 5. Dyfraktogramy koncentratu witrynitowego z dodatkiem zeolitów



4. Wnioski

Produkty karbonizacji badanych materiałów charakteryzują się różnym kształtem porów. Pory w koksie z czystego koncentratu witrynitowego są okrągłe lub soczewkowate. Dodatek muskowitu powoduje, że pory najczęściej są wydłużone, rzadziej soczewkowate, prostokątne i okrągłe. W części z nich znajdują się słabo zmienione blaszki muskowitu. Dodatek zeolitu sprawia, że pojawiają się pory wieloboczne – wypełnione kryształami wtórnego nefelinu, a także soczewkowate i okrągłe. W niektórych miejscach zachowały się relikty zeolitów.

Zwiększanie temperatury obróbki termicznej powoduje nieznaczne podniesienie tła na dyfraktogramie w dwóch zakresach kąta $2\Theta \ 10 - 17^{\circ}$ i $23 - 28^{\circ}$. Obecność rozmytego, szerokiego profilu dyfrakcyjnego w zakresie kątowym $23 - 28^{\circ}$ i wzrost jego intensywności wskazują na postępującą wraz z temperaturą grafityzacją próbki (w tym zakresie przypada najbardziej intensywny refleks grafitu – 3.34 Å).

Domieszka muskowitu powoduje, że w temperaturze 1200°C zanika rozmyty, szeroki profil dyfrakcyjny w zakresie kąta $2\Theta 9 - 16^{\circ}$ i znacznie rośnie intensywność profilu dyfrakcyjnego w zakresie kąta $2\Theta 20 - 27^{\circ}$. Wskazuje to na znaczny wzrost stopnia grafityzacji badanego materiału w porównaniu do czystego koncentratu witrynitowego wygrzewanego w tej samej temperaturze.

Obecność zeolitów w koncentracie witrynitowym nie wywiera zauważalnego wpływu na proces grafityzacji, jednak w zakresach kąta $2\Theta 10 - 17^{\circ}$ i $2\Theta 23 - 28^{\circ}$ nie obserwuje się tak wyraźnego podniesienia tła, jak miało to miejsce w czystym koncentracie witrynitowym.

LITERATURA

- 1. Alain E., Begin D., Pająk J., Furdin G., Mareche J.-F.: Pyrolisis of coal tar pitch mixed in the presence of a graphite intercalation compound: a kinetic study. Fuel, vol.77, 1998 p.533-541.
- 2. Bustin R.M., Ross J.V., Rouzaud J.N.: Mechanism of graphite formation from kerogen: experimental evidence. Int Journal of Coal Geology, vol. 28, 1995, p.1-36.
- Jasieńko S., Biegańska C., Świetlik U., Kidawa H.: Atlas mikroskopowych typów struktur występujących w węglach kamiennych i koksach. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1997.
- 4. Kim J., Lim Y.: Effects of borane-pyridine complex on the mesophase pitch formation from decant oil. Carbon, vol. 41, 2003, p.2 369-2376.
- 5. Murthy N.S., Donatas S.O., Iqbal Z., Baughman R.H.: X-ray diffraction evidence for the formation of a discotic phase during graphitization. Carbon, vol. 39, 2001, p. 809-813.

- 6. Komorek J., Morga R.: Vitrinite reflectance property change during heating under inert conditions. Int. Journal of Coal Geol., vol. 54, 2001, 125-136.
- 7. Taylor G.H., Teichmüller M, Davis A., Diessel C.F.K., Littke R., Robert P.: Organic Petrology, Gebr. Borntraeger, Berlin Stuttgart 1998.

Recenzent: Prof. dr hab. inż. Barbara Kwiecińska

Abstract

The aim of the work was to determine influence of muscovite and zeolites addition on vitrinite carbonization, and especially, changes of vitrinite anisotropy and internal structure. Examination was performed on vitrinite concentrate, obtained from a sample of coking coal (technological type 35.1, R_r =1,15%), collected from seam 358/₁ of the "Budryk" coal mine. The pure concentrate and with addition of muscovite or zeolites in 4 : 1 proportion, was heated in an argon atmosphere at the temperature of 500, 800 and 1200°C for time of 3 hours and then subjected to microscopic observation and X-ray diffractometry examination (XRD).

Final carbonization products are characterized by different shape of pores. Pores in coke obtained from pure vitrinite concentrate are circular or lenticular. Addition of muscovite causes that they are mostly elongated, sometimes lenticular, rectangular or circular. In some of them, poorly altered muscovite blades can be seen. Addition of zeolites causes that pores are mostly polygonal – filled with crystals of secondary nepheline, sometimes lenticular or circular. Occassionally, relics of zeolites can be observed.

XRD examination shows that temperature increase causes slight rise of the diffractogram background in two ranges of 2Θ angle: $10-17^{\circ}$ and $23-28^{\circ}$. Occurrence of broad reflex within the angle range of 23 to 28° and increase of its intensivity indicate gradual graphitization of vitrinite. Changes, which can be seen on diffractograms, prove that addition of muscovite causes substantial increase of graphitization, while occurrence of zeolites does not affect this process.