

KRYSTYNA KREINER\*, MIECZYŚLAW ŻYŁA\*\*, PAWEŁ BARAN\*\*\*

## Zmiany właściwości węgla kamiennych w procesie wygrzewania w atmosferze powietrza i azotu

### Słowa kluczowe

Sorpcja, węgiel kamienny, woda, niskotemperaturowe wygrzewanie

### Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki badań sorpcji pary wodnej na próbkach dwóch węgla kamiennych o różnym stopniu metamorfizmu, poddanych uprzednio niskotemperaturowemu wygrzewaniu (70 i 110°C) w atmosferze powietrza lub azotu przez 1 1/2 godziny. Analiza otrzymanych izoterm sorpcji przed i po wygrzewaniu próbek pozwoliła na ocenę zmiany powierzchniowego stężenia grup polarnych badanych węgla.

### Wprowadzenie

Węgiel kamienny może być traktowany jako struktura o podwójnym charakterze: polarnym i apolarnym (Układ... 2000; Kreiner, Żyła 2006). O apolarnym charakterze węgla decyduje podstawowa masa substancji węglowej. Polarne własności zależą od obecności tlenowych grup funkcyjnych, takich jak: grupy hydroksylowe, karbonylowe, karboksylowe, metoksylowe i inne. Powyższe grupy zaliczane są do tlenowych ugrupowań reaktywnych obecnych w węglu.

Tak więc, węgiel jest układem złożonym, a jego właściwości zależą od ilości charakterystycznych grup funkcyjnych i rodzaju ich połączeń. Ze względu na złożoność układu określenie korelacji pomiędzy strukturą węgla a jego właściwościami w procesach przeróbki chemicznej (np. proces koksowania i upłynniania węgla) jest trudne (Mielczarski, Strojek

\* Dr inż., \*\* Prof. dr hab., \*\*\* Mgr inż., Wydział Paliw i Energii, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków.

1986; Deńca 1991). Wymienieni autorzy badali procesy niskotemperaturowego utleniania ( $130^{\circ}\text{C}$ ) przy swobodnym dostępie powietrza metodą spektroskopii w podczerwieni i stwierdzili tworzenie się połączeń tlenowych z powierzchnią węgla w postaci grup karboksylowych (w formie kwasowej i jonowej) oraz karbonylowych, a także eterowych i fenolowych. Następowo też obniżenie wartości średniego stopnia skondensowania pierścieni aromatycznych oraz ilości grup alifatycznych. Stwierdzono ponadto, że na przebieg niskotemperaturowego utleniania wpływa sposób wzbogacania węgla. Przyspieszenie procesu utleniania węgla wzbogaconego w cieczach ciężkich tłumaczono katalitycznym oddziaływaniem związków żelaza, wprowadzonych na powierzchnię węgla w procesie przeróbki. Natomiast utlenianie koncentratu flotacyjnego zachodziło najwolniej, co było spowodowane adsorpcją odczynnika flotacyjnego na powierzchni węgla, wskutek czego blokowany był dostęp tlenu do miejsc najbardziej aktywnych. Wyniki obszernych badań dotyczących wpływu charakteru chemicznego powierzchni na flotowalność węgla zawiera również praca (Fijał 1986).

Badania sorpcji wody i metanolu na węglach utlenianych mieszaniną gazową (10% lub 5%  $\text{O}_2$  w azocie) w wyższych temperaturach (473, 593 i 663 K) (Grzybek i in. 1997; Układ... 2000; Paliwa... 2004) wykazały wzrost sorpcji pary wodnej na badanych próbkach, co może wskazywać na powstawanie dodatkowych centrów polarnych na powierzchni węgla. Na przykład, dla próbki węgla o wysokim stopniu metamorfizmu, utlenianego w 473 K obserwowano nieznaczny wzrost sorpcji w porównaniu do próbki węgla wyjściowego, natomiast dla próbki węgla utlenianego w 663 K zauważono prawie dwukrotny wzrost sorpcji. Nastąpiła również zmiana kształtu izoterm, a mianowicie, dla próbek utlenianych nie zauważa się punktu przegięcia, jak to ma miejsce dla próbki wyjściowej. Przeprowadzone pomiary sorpcji Ar wykazały, że powierzchnia właściwa  $S_{\text{BET}}$  wzrasta po utlenieniu mieszaninami gazowymi:  $B_{473} (< 1 \text{ m}^2/\text{g}) < B_{593} (18 \text{ m}^2/\text{g}) < B_{663} (132 \text{ m}^2/\text{g})$ . Znaczne zróżnicowanie izoterm dla wyższych temperatur utleniania ma zatem swoje źródło w dodatkowym efekcie – zmiany tekstury. W wysokiej temperaturze następuje bowiem również zgazowanie grup tlenowych. Zatem proces sorpcji  $\text{H}_2\text{O}$  jest uwarunkowany zarówno zmianą hydrofilności powierzchni (tworzenie nowych grup tlenowych), jak i większą dostępnością porów w utlenionym węglu kamiennym.

W wyniku działania tlenu na powierzchnię węgla, następuje szereg niekorzystnych zmian właściwości węgla, takich, jak: ciepło spalania, dylatacja, spiekalność, wolne wydymanie, gęstość, skład elementarny i inne (Chemia...1995). Węgłe o znacznym stężeniu tlenowych grup są podatne na wietrzenie, utlenianie i samozapalanie (Węgiel kamienny... 1994).

Jak wspomniano wyżej, charakter powierzchni węgla kamiennych znajduje odbicie we właściwościach sorpcyjnych węgla. Doświadczalnie stwierdzono, że węgle kamienne wykazują dużą chłonność sorpcyjną, szczególnie w odniesieniu do par substancji polarnych np. wody i alkoholu metylowego (Żyła, Kreiner, Bodek 1991; Żyła, Kreiner, Wójcik 1995; Stachurski, Żyła 1995; Układ... 2000). W oparciu o obecny stan wiedzy o budowie węgla kamiennych, a w szczególności o naturze powierzchni węgla, poznanej również dzięki

badaniom sorpcyjnym przedstawiono interpretację uzyskanych wyników badań nad zmianami zachodzącymi w węglu kamiennym w procesie wygrzewania w atmosferze powietrza i azotu.

### 1. Część doświadczalna

Badano węgle kamienne o różnej zawartości węgla pierwiastkowego, tlenu oraz części lotnych. Ponieważ w przypadku węgla mało różniących się wartościami powyższych parametrów zmiany wielkości sorpcji wody były niewielkie, interpretację wyników badań ograniczono do węgla kamiennych B oraz M najbardziej różniących się stopniem metamorfizmu (tab. 1).

Próbki węgla poddano niskotemperaturowemu wygrzewaniu w atmosferze powietrza lub azotu przez 1 1/2 godziny w temperaturach 70 i 110°C. Do opisu próbek węgla wyjściowych i wygrzewanych zastosowano następujące oznaczenia:

- MW i BW – próbki węgla wyjściowych, odpowiednio, węgla M oraz B,
- A i P – strumień przepływającego, odpowiednio, azotu lub powietrza,
- 1, 2 – temperatura wygrzewania, odpowiednio, 70 lub 110°C;

np. BP-1 oznacza próbkę węgla B, wygrzewaną w atmosferze powietrza w 70°C.

Strukturę powierzchniową węgla wyjściowych i wygrzewanych badano metodą sorpcji pary wodnej w temperaturze 298 K przy użyciu mikrobiuretek cieczowych (Lasoń, Żyła 1963).

TABELA 1

Charakterystyka badanych węgla kamiennych

TABLE 1

Characteristics of the coal samples studied

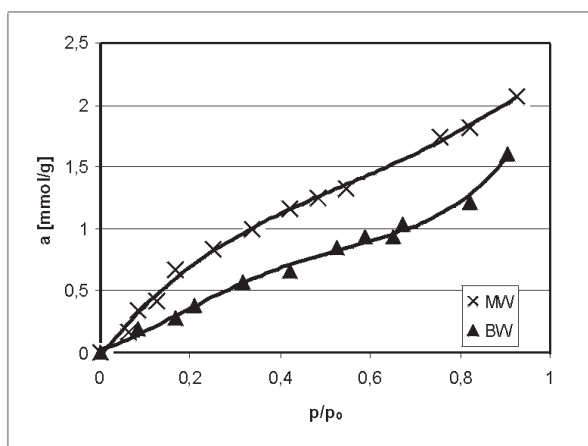
Próbka/Parametr	B	M
Analiza techniczna		
Wilgoć W <sup>a</sup> [% wag.]	1,0	2,5
Popiół A <sup>a</sup> [% wag.]	6,8	8,8
Części lotne V <sup>daf</sup> [% wag.]	27,3	36,3
Analiza elementarna [% wag.]		
C	87,3	82,4
H	5,2	5,2
N	1,8	1,5
S	0,8	0,9
O*	4,9	10,0
Typ węgla wg PN	35,1	32,1

\* Obliczone z różnicy

## 2. Wyniki i dyskusja

Z porównania chłonności sorpcyjnej wyjściowych węgli (rys. 1) widać duże zróżnicowanie odnośnie wielkości sorpcji cząsteczek wody w zależności od procentowej zawartości pierwiastka C i pierwiastka tlenu w węglach.

Już wiele lat temu badania polarnej natury powierzchni węgli kamiennych o różnym stopniu metamorfizmu z zastosowaniem adsorbatów o różnej budowie i stopniu polarności przeprowadził M. Żyła (Żyła 1963). Badania te były kontynuowane w następnych latach, a ostatnio ukazały się prace (Układ... 2000; Wójcik, Żyła 2002; Stachurski i in. 2004; Żyła, Cygankiewicz, Dudzińska 2005). W badaniach sorpcji wody na szerokiej gamie polskich węgli kamiennych o różnym uwęgleniu wykazano, że zmiany w naturze powierzchni węgla znajdują odzwierciedlenie zarówno w ilości sorbowanej wody, jak i w kształcie izoterm. Wraz ze wzrostem stopnia uwęglenia sorpcja cząsteczek wody obniża się, maleje bowiem ilość powierzchniowych grup funkcyjnych zawierających tlen. Izotermy reprezentują typ II wg teorii BET, a z charakteru początkowego ich biegu można wnioskować o relacji energii adsorpcji i kondensacji. Sorpcja małych cząsteczek wody na powierzchni węgla ma charakter „wyspowy”. Ilość sorbowanej pary wodnej pozostaje w związku z ilością grup polarnych, które stanowią centra sorpcji na powierzchni węgla. Pierwsze zaadsorbowane cząsteczki wody stają się następnie centrami sorpcyjnymi dla dalszych cząsteczek wody, a proces przyjmuje charakter „wyspowy” z utworzeniem klasterów. Wyliczony na podstawie izotermy sorpcji parametr  $v_m$  równania adsorpcji BET został przyjęty jako wskaźnik zawartości tlenowych grup polarnych. Sporządzono wykresy zależności zawartości tych grup od procentowej zawartości pierwiastka C, a także od procentowej zawartości pierwiastków O i N. Zaobserwowano niemal prostoliniową zależność ilości centrów polarnych od procentowej zawartości powyższych pierwiastków.



Rys. 1. Izotermy sorpcji H<sub>2</sub>O na wyjściowych węglach B i M

Fig. 1. Sorption isotherms of H<sub>2</sub>O for original coals B and M

Obserwowano też (Żyła, Cygankiewicz, Dudzińska 2005) zależność między ilością sorbowanych cząsteczek wody i ditlenku węgla na metamorficznych odmianach węgla. Z badań tych wynika, że mikro- i submikroporowata struktura węgla kamiennych jest w pełni dostępna dla cząsteczek tych sorbatów. Należy podkreślić, że badania te potwierdzają wcześniejsze spostrzeżenia iż proces sorpcji  $N_2$  w temperaturze 77,5 K zachodzi głównie na zewnętrznej powierzchni węgla (Lasoń 1988; Sorpcja gazów... 1988).

Autorzy niniejszej pracy, porównując izotermy sorpcji wody na próbkach danego węgla, wygrzewanych w temperaturach 70 i 110°C i równocześnie płukanych azotem, stwierdzili brak różnic w chłonności sorpcyjnej w przypadku węgla M, natomiast w przypadku węgla B (wyżej uwęglonego) przebieg izoterm, zwłaszcza w zakresie ciśnień względnych do  $p/p_0 = 0,5$  wykazuje wyraźny wzrost chłonności sorpcyjnej wraz ze wzrostem temperatury. Świadczy to o usuwaniu gazów stanowiących zanieczyszczenia powierzchni węgla, co zwiększa dostęp cząsteczek sorbatu do struktury węgla.

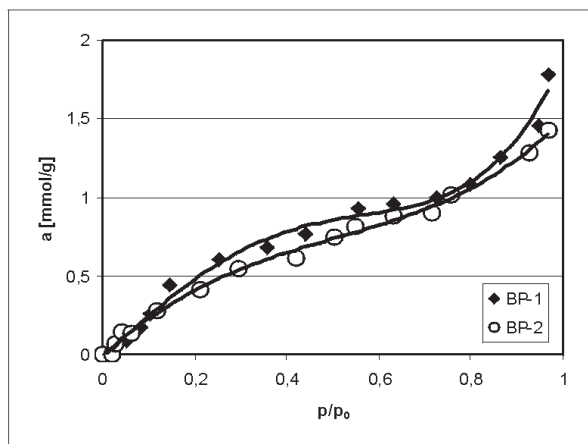
Natomiast, wygrzewanie próbek węgla w atmosferze powietrza prowadziło do zmian chemicznego charakteru powierzchni. Pozostaje to w związku z chemiczną strukturą węgla kamiennego.

W obecnie przyjmowanym modelu budowy węgla kamiennego (Układ... 2000) wyróżnia się makromolekularną trójwymiarową sieć substancji węglowej (z wiązaniami poprzecznymi) stanowiącą fazę nieruchomą i fazę ruchomą, złożoną ze względnie małych cząsteczek o różnej strukturze. Cząsteczki te osadzone są w fazie nieruchomej. W modelu tym znajdujemy odniesienie do poprzednich tzw. klasycznych koncepcji strukturalnych (Sorpcja gazów... 1988; Węgiel... 1994; Chemia... 1995), ponieważ w węglu zidentyfikowano struktury aromatyczne i hydroaromatyczne oraz mostki alifatyczne i eterowe. Właśnie te mostki utrudniają dostęp do fazy ruchomej węgla. W wyniku procesu utleniania prawdopodobnie następuje rozerwanie mostków alifatycznych i eterowych, a w ich miejsce powstają głównie ugrupowania karboksylowe. Węgiel po utlenieniu staje się bardziej hydrofilny. Należy przypuszczać, że zostaje umożliwiony dostęp cząsteczek adsorbentu do wewnętrznej porowatej struktury węgla, co powoduje wzrost chłonności sorpcyjnej, szczególnie polarnych cząsteczek wody.

Otrzymane odpowiednie izotermy w przypadku wygrzewania próbek w atmosferze powietrza (rys. 2), świadczą o braku dehydroksylacji powierzchni węgla w temperaturze 70°C, natomiast w 110°C proces ten zachodzi w niewielkim stopniu (spadek sorpcji). Jeśli natomiast wziąć pod uwagę próbki węgla o różnym uwęgleniu, wygrzewane w temperaturze 110°C można stwierdzić, że zachowują, w odpowiedniej proporcji, wielkość sorpcji wody (rys. 3), co świadczy o tym, że zachodząca na powierzchni dehydroksylacja podczas wygrzewania w niskich temperaturach, jakie stosowano, nie prowadzi jeszcze do dużych zmian chemicznego charakteru powierzchni węgla.

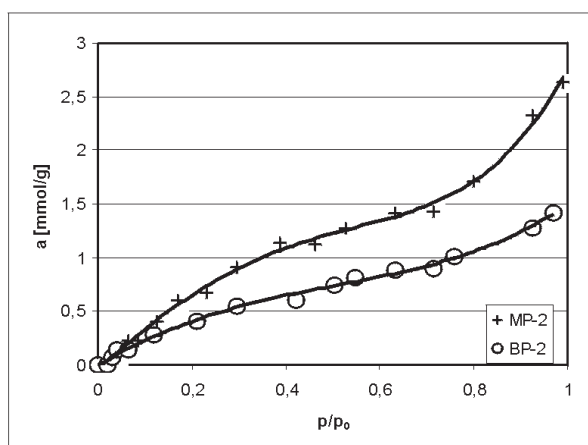
Reasumując dane literaturowe oraz wyniki opisanych doświadczeń można przedstawić zmiany zachodzące w procesie wygrzewania próbek węgla w sposób następujący:

W przypadku węgla B (wysoka zawartość pierwiastka C) na powierzchni znajdują się nieliczne grupy tlenowe, głównie hydroksylowe. W procesie sorpcji cząsteczki wody łączą



Rys. 2. Izotermy sorpcji H<sub>2</sub>O na próbkach węgla kamiennego B wygrzewanych w atmosferze powietrza w różnych temperaturach

Fig. 2. Sorption isotherms of H<sub>2</sub>O for B coal, heated in air at different temperatures



Rys. 3. Izotermy sorpcji H<sub>2</sub>O na próbkach węgla B i M, wygrzewanych w atmosferze powietrza w temperaturze 110°C

Fig. 3. Sorption isotherms of H<sub>2</sub>O for B and M coals, heated in air at 110°C

się z obecnymi na powierzchni węgla grupami tlenowymi w ten sposób, że pojedyncza grupa – OH oddziałuje z jedną cząsteczką wody, stąd brak sił poziomych między cząsteczkami adsorbentu. Dlatego płukanie węgla azotem w temperaturze 70°C poza zanieczyszczeniami gazowymi usuwa również słabo związane z powierzchnią cząsteczki wody hydratacyjnej, co powoduje odsłonięcie istniejących powierzchniowych grup tlenowych, a co za tym idzie, umożliwia dostęp do nich cząsteczkom sorbowanej wody. W temperaturze

110°C odsłonięte grupy hydroksylowe mogą być częściowo usuwane i tym samym obserwuje się spadek wielkości sorpcji wody.

Węgiel niskouwęglony M posiada na swej powierzchni liczne grupy tlenowe i sorbowane cząsteczki wody są wiązane zarówno wiązaniami pionowymi, jak i poziomymi. Ten sposób wiązania powoduje powstawanie zwartej warstwy cząsteczek na powierzchni węgla.

Tego typu zmiany, zachodzące na powierzchni węgla kamiennych, byłyby bardziej widoczne w przypadku utleniania węgla czystym tlenem w podanych wyżej temperaturach. Jednakże śledzenie zmian powierzchniowych węgla podczas utleniania w warunkach zbliżonych do tych, jakie istnieją w kopalniach i składowiskach węgla mają nadal znaczenie poznawcze ze względu na zagrożenie samozapaleniem węgla.

Praca została wykonana w ramach badań statutowych AGH nr 11.11.210.117.

#### LITERATURA

- Chemia i fizyka węgla. Red. S. Jasińko. Wrocław, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 1995.
- Deńca A., 1991 – Niskotemperaturowe utlenianie węgla kamiennych. *Wiadomości Chemiczne*, 45, s. 101–118.
- Fijał T., 1986 – rozprawa doktorska: Wykorzystanie zjawisk elektrokinetycznych do badań stanu elektrycznego powierzchni węgla koksowych w procesie flotacji. AGH, Kraków.
- Grzybek T., Jodłowski G.S., Kreiner K., Żyła M., 1997 – Textural and Surface Characterisation of Modified Coals by Sorption and XPS Method. *Proceedings ICCS'97, 9 th Int. Conf. on Coal Science*, Essen, Germany, 1, s. 333–336.
- Kreiner K., Żyła M., 2006 – Binarny charakter powierzchni węgla kamiennego. *Zesz. Nauk. AGH, Górnictwo i Geoinżynieria*, w druku.
- Lasoń M., Żyła M., 1963 – Aparatura do wyznaczania izoterm sorpcji i desorpcji par metodą mikrobiuretek. *Chemia Anal.*, 8, s. 279 – 286.
- Lasoń M., 1988 – Powierzchnia właściwa materiałów porowatych. *Archives of Mining Sci.*, 33(4), s. 475–497.
- Mielczarski J., Strojek J.W., 1986 – Zmiany struktury powierzchni węgla podczas niskotemperaturowego utleniania. *Koks, Smoła, Gaz*, 31(1), s. 3–8.
- Paliwa i Energia XXI wieku. Kraków, Wydawnictwa AGH, 2004.
- Sorpcja gazów i para własności polskich węgla kamiennych jako układów dyspersyjnych. Red. M. Lasoń. Kraków, *Zesz. Nauk. AGH, Chemia*, 8, cz. I, 1988.
- Stachurski J., Żyła M., 1995 – The effects of water and methanol sorption on surfaces of hard coals of different carbonization. *Archives of Mining Sci.*, 40(3), s. 317–327.
- Stachurski J., Żyła M., Tora B., Stachurski K., 2004 – Hydrifilowy charakter powierzchni węgla kamiennych w świetle badań sorpcyjnych pary wodnej. *Zesz. Nauk. AGH, Górnictwo i Geoinżynieria*, 2/1, s. 91–99.
- Układ węgiel kamienny-metan w aspekcie desorpcji i odzyskiwania metanu z gazów kopalnianych. Red. M. Żyła. Kraków, Wydawnictwa AGH, 2000.
- Węgiel kamienny. Red. A. Czapliński. Kraków, Wydawnictwa AGH, 1994.
- Wójcik M., Żyła M., 2002 – Sorpcja par węglowodorów alifatycznych na węglach kamiennych. *Karbo*, 8, s. 232–235.
- Żyła M., 1963 – rozprawa doktorska: Badania nad związkiem między sorpcyjnymi własnościami węgla kamiennych a ich chemiczną naturą. AGH, Kraków.
- Żyła M., Kreiner K., Bodek E., 1991 – The problem of the chemical nature of hard coal surface with consideration given to their sorptive properties. *Archives of Mining Sci.*, 36(3), s. 263–277.

Żyła M., Kreiner K., Wójcik M., 1995 – Wpływ tlenowych polarnych centrów węgla kamiennych na sorpcję par wody i alkoholu metylowego. Karbo-Energochemia-Ekologia, 40(6), s. 147—152.

Żyła M., Cygankiewicz J., Dudzińska A., 2005 – Sorption of nitrogen and carbon dioxide on a number of samples of hard coal having different carbon content. Archives of Mining Sci., 50(4), s. 505—515.

KRYSTYNA KREINER, MIECZYSLAW ŻYLA, PAWEŁ BARAN

**THE CHANGES OF PROPERTIES OF COALS DURING THE HEATING IN AIR AND NITROGEN**

**Key words**

Sorption, coal, water, low-temperature heating

**Abstract**

The results of studies on sorption of water vapours on two coal samples of different rank, heated (70 and 110°C) in air or nitrogen during 1 1/2 hour, were presented. The analysis of sorption isotherms for samples before and after heating was allowed to estimate the changes in surface concentration of polar groups of coals.