

## Badania wstępne nad upłynnianiem węgli brunatnych

*Anna Tokarska  
Politechnika Śląska, Gliwice*

### 1. Wstęp

W powszechnej świadomości Polska dysponuje bogatymi, wręcz nieograniczonymi zasobami złóż węgla kopalnych (kamiennych i brunatnych). Polska energetyka bazuje więc głównie na tych surowcach. Jest to model energetyczny odmienny od modeli innych krajów europejskich. Spala się rocznie ok. 40 mln Mg węgla kamiennego i ok. 60 mln Mg węgla brunatnego. Przy uwzględnieniu zawartości w tych węglach pierwiastka C i zawartości popiołu towarzyszy temu roczna emisja ok. 260 mln Mg CO<sub>2</sub>. Stąd też bardzo istotna staje się problematyka wprowadzania czystych technologii węglowych (CCT).

W ostatnim okresie wzrasta zainteresowanie energochemicznym przetwórstwem węgla, zwłaszcza węgla kamiennych poprzez ich zgazowanie lub bezpośrednie upłynnienie. Jak wykazane zostało w pracy [1], aby metody te były technologicznie uzasadnione należy przetwarzać w ciągu roku od kilku (w przypadku upłynniania), do kilkunastu (przy zgazowaniu) mln Mg węgla kamiennego rocznie. Tymczasem w roku 2008 zanotowano zapaść w wydobywaniu węgla kamiennego. Po raz pierwszy wydobywanie tego surowca było niższe od potrzeb, a import przewyższył eksport [2].

Wobec ograniczonych dyspozycyjnych zasobów węgla kamiennego perspektywnym surowcem do przetwórstwa wydaje się być węgiel brunatny, którego zasoby bilansowe w Polsce szacowane są na około 14 mld Mg [3].

Zagadnienie uzyskiwania z węgla brunatnych wtórnych uszlachetnionych paliw ciekłych i gazowych nie jest nowe. W okresie drugiej wojny światowej w Niemczech pracowało 21 zakładów produkujących paliwa ciekłe z węgla, z czego 8 bazowało na węglu brunatnym [4]. Z kolei w latach 80-tych ubiegłego wieku prowadzone były badania nad opracowaniem efektywnych metod zgazowania tego surowca [5].

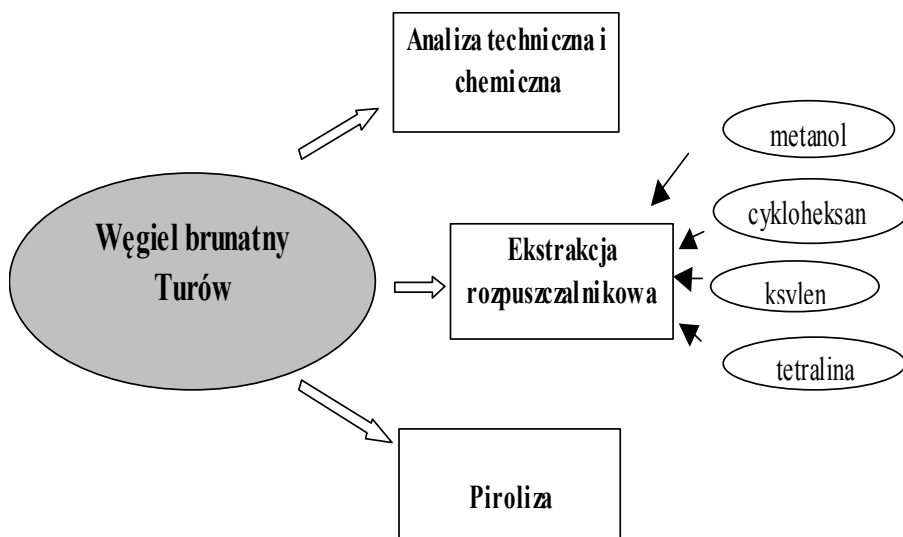
## 2. Badania własne

### 2.1. Cel badań

Celem przeprowadzonych badań była wstępna ocena przydatności krajowych węgla brunatnych z rejonu Turowa do procesów upłynniania. Zastosowano metodę ekstrakcji rozpuszczalnikowej oraz proces pirolizy. Oznaczono także dystrybucję wybranych pierwiastków śladowych zachodzącą w trakcie przeprowadzonych procesów.

### 2.2. Schemat badań

Schemat badań przedstawiono na rysunku 1.



**Rys. 1.** Schemat przeprowadzonych badań

**Fig. 1.** Scheme of investigations

### 2.3 Surowce do badań

Surowcami do badań były dwie próby węgla brunatnego pochodzącego z rejonu Turowa. Surowce poddano analizie technicznej i chemicznej. Analizę rozpoczęto od oznaczenia wilgoci w stanie roboczym. Zastosowane były dwie metody: metoda PN-ISO 589:2006 (suszenia) i metoda destylacji azeotropowej z ksylenem. Pozostałe analizy wykonano dla próbek analitycznych w stanie powietrzno-suchym. Wyniki analizy technicznej przedstawiono w tabeli 1, a skład elementarny badanych próbek w tabeli 2.

**Tabela 1.** Wyniki analizy technicznej badanych węgla

**Table 1.** The results of the technological analysis of raw coals

Rodzaj oznaczenia	Symbol	Próbka I	Próbka II
Wilgoć			
Stan roboczy			
met. suszenia	$W^r$ , % m/m	46,5	34,5
met. destylacji		46	40
Próbka analityczna			
met. suszenia	$W^a$ , % m/m	8,8	8
Popiół	$A^a$ , % m/m	5,6	27,3
Substancja organiczna węgla (SOW)	% m/m	85,6	64,7
Części lotne	$V^{daf}$ , % m/m	70,7	69,3

Jak widać z tabeli 1, badane próbki różnią się od siebie zawartością popiołu. Udział części lotnych w przeliczeniu na substancję na substancję organiczną węgla (SOW) jest bardzo zbliżony.

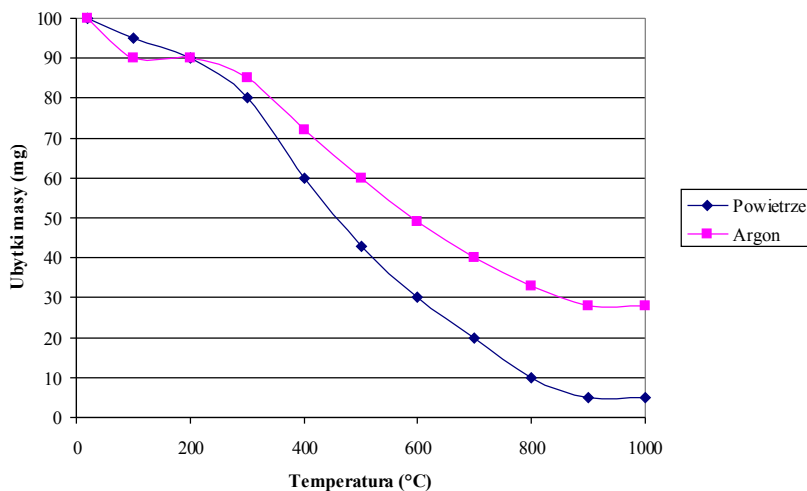
**Tabela 2.** Wyniki analizy elementarnej badanych węgla

**Table 2.** The results of the elementary analysis of raw coals

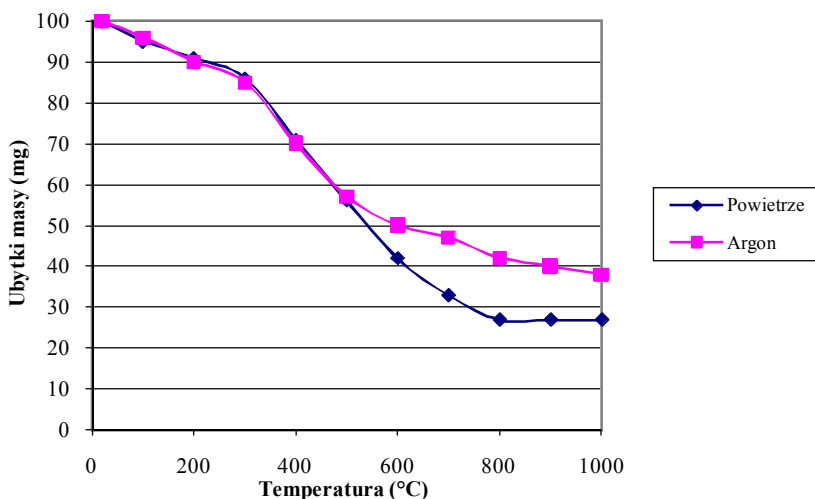
Rodzaj oznaczenia	Symbol	Próbka I	Próbka II
Zawartość węgla	$C^{daf}$ , % m/m	71,3	67,7
Zawartość wodoru	$H^{daf}$ , % m/m	6,8	7
Stosunek atomowy H/C		1,15	1,24
Zawartość siarki	$S^{daf}$ , % m/m	0,15	0,4
Zawartość azotu	$N^{daf}$ , % m/m	0,7	0,7
Zawartość tlenu (z różnicy)	$O^{daf}$ , % m/m	21,05	24,2

Skład pierwiastkowy substancji organicznej analizowanych węgla jest podobny. Próbka II charakteryzuje się nieco wyższym stosunkiem atomowym H/C niż próbka I, co świadczy o wyższym udziale struktur alifatycznych w substancji organicznej. W obu próbkach stwierdzono charakterystyczny dla węgla nisko uwęglonych wysoki udział tlenu.

Przeprowadzona została również analiza derywatograficzna badanych węgla. Określano ubytki masy podczas ogrzewania do temperatury 1000°C, z szybkością 10 K/min. Analizy przeprowadzono zarówno w powietrzu, jak i w obecności gazu obojętnego (argonu). Krzywe DTG przedstawiono na rysunkach 2 i 3.



**Rys. 2.** Krzywe DTG węgla brunatnego (próbka I)  
**Fig. 2.** DTG curves for brown coal (sample I)



**Rys. 3.** Krzywe DTG węgla brunatnego (próbka II)  
**Fig. 3.** DTG curves for brown coal (sample II)

Zaobserwowano, że w temperaturze około 100°C następował ubytek masy związany z odparowywaniem wilgoci, a powyżej 200°C rozpoczynał się rozkład substancji organicznej węgla, trwający do około 850°C w powietrzu i do około 950°C w argonie. Z krzywych DTG odczytano ubytki masy w poszczególnych zakresach temperatur. Przedstawiono je w tabeli 3.

Tabela 3. Ubytki masy próbek węgla podczas ogrzewania

Table 3. Coals mass decrements during heating

Wyszczególnienie	Próbka I	Próbka II
Atmosfera inerta (argonu) [% m/m]		
Utrata wilgoci	9	7
Rozkład substancji węglowej	68	57
Pozostałość	23	36
Atmosfera utleniająca (powietrza) [% m/m]		
Utrata wilgoci	8	9
Rozkład substancji węglowej	86	64
Pozostałość	6	27

Z porównania danych z tabel 1 i 3 wynika, że zawartości wilgoci, substancji organicznej i pozostałości (popiołu) oznaczone derywograficznie w powietrzu i według znormalizowanych metod są **idealnie zgodne**. W trakcie ogrzewania w atmosferze argonu ubytki masy w zakresie temperatur 200÷950°C są niższe, przez co uzyskuje się więcej pozostałości.

#### 2.4 Próby ekstrakcji rozpuszczalnikowej

W trakcie oznaczania zawartości wilgoci w węglach metodą destylacji azeotropowej z ksylenem, zaobserwowano zabarwienie roztworu, świadczące o tym, że część substancji węglowej rozpuszcza się w rozpuszczalniku. Stało się to podstawą do przeprowadzenia głębszych prób ekstrakcji. Zastosowano cztery rozpuszczalniki o różnym charakterze chemicznym i różniące się temperaturami wrzenia. Były to:

- metanol ( $t_{wrz} = 70^{\circ}\text{C}$ ),
- cykloheksan ( $t_{wrz} = 80^{\circ}\text{C}$ ),
- ksylen ( $t_{wrz} = 140^{\circ}\text{C}$ ),
- tetralina ( $t_{wrz} = 210^{\circ}\text{C}$ ).

Ekstrakcje prowadzone były pod ciśnieniem atmosferycznym w temperaturze wrzenia stosowanego rozpuszczalnika. Stosunek masowy rozpuszczalnik – węgiel wynosił 2 : 1, czas ekstrakcji 2 godziny. Po skończonej ekstrakcji roztwór ekstraktu odsączano i z przesączu oddestylowywano rozpuszczalnik. Pozostałość po destylacji stanowiła ekstrakt. Uzyski ekstraktów podawano w przeliczeniu na substancję organiczną węgla. Wyniki przedstawiono w tabeli 4.

Dla próbki I widać wyraźną zależność uzysku ekstraktu od temperatury wrzenia użytego rozpuszczalnika: im wyższa temperatura wrzenia, tym uzyskuje się więcej ekstraktu. Temperatury wrzenia metanolu i cykloheksanu różnią się zaledwie o 10°C, stąd też uzyski ekstraktów są zbliżone. Dla próbki II naj-

mniej efektywnym rozpuszczalnikiem jest ksylen. Ilość otrzymanego ekstraktu jest dwukrotnie niższa niż w przypadku metanolu i cykloheksanu i trzykrotnie niższa niż przy użyciu tetraliny.

**Tabela 4.** Uzyski ekstraktów z ekstrakcji rozpuszczalnikowej badanych węgli  
**Table 4.** Obtains of extracts from solvent extraction processes of raw materials

Rozpuszczalnik	Próbka I [% m/m]	Próbka II [% m/m]
Metanol	3,5	9,1
Cykloheksan	3,4	8
Ksylen	5,5	4,0
Tetralina	17,4	13,6

Ekstrakty ksylenowe otrzymane z obu węgli poddane zostały analizie elementarnej w zakresie zawartości węgla i wodoru. Otrzymano następujące wyniki:

**Ekstrakt z próbki I**

- C = 80,76% m/m,
- H = 9,81% m/m,
- stosunek atomowy H/C = 1,45.

**Ekstrakt z próbki II**

- C = 65,6% m/m,
- H = 7,6% m/m,
- stosunek atomowy H/C = 1,39.

Ekstrakty uzyskane przy pomocy ksylenu mają wyższy stosunek atomowy H/C od wyjściowych węgli (tabela 2), co świadczy, że łatwiej rozpuszczają się w rozpuszczalniku struktury bogatsze w wodór. Widać to zwłaszcza w przypadku próbki I

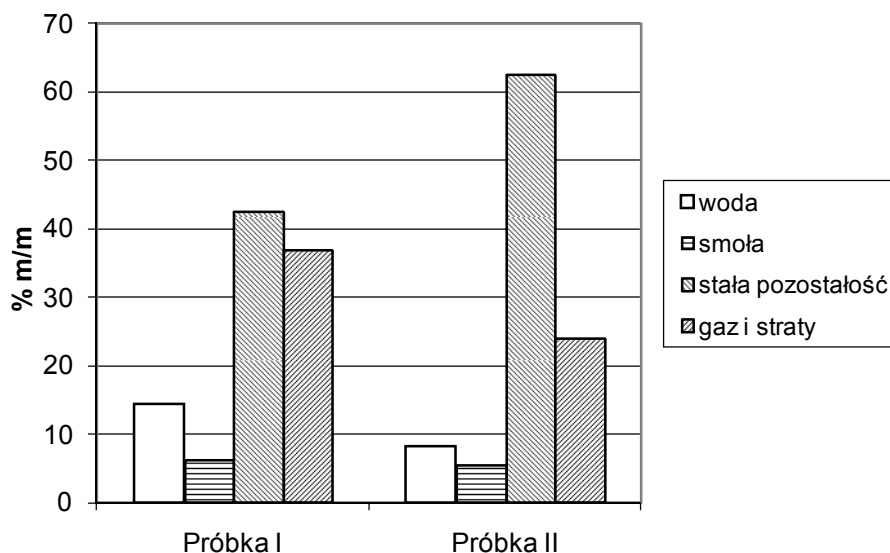
**2.4. Procesy pirolizy**

Bazując na wynikach analizy derywatograficznej przeprowadzono procesy pirolizy węgla w laboratoryjnej retorcie Jenknera, Masa węgla poddawane go odgazowaniu wynosiła za każdym razem 1 kg, końcowa temperatura procesu 1000°C. Po zakończonym procesie ważono stałą pozostałość (półkoks) i produkty ciekłe. Ilość produktów gazowych obliczano z różnicy. Produkty ciekłe uzyskiwane były w postaci emulsji smołowo wodnych, które rozdzielano poprzez destylację azeotropową z ksylenem. Bilanse procesów pirolizy obu próbek węgla przedstawione zostały w tabeli 5 i na rysunku 3.

Tabela 5. Wydajności produktów pirolizy węgla brunatnych

Table 5. The yields of brown coals pyrolysis products.

Produkt	Próbka I [% m/m]	Próbka II [% m/m]
Woda	14,5	8,2
Smoła bezwodna	6,2	5,5
Stała pozostałość	42,5	62,4
Gaz i straty (z różnicy)	36,5	23,9



Rys. 3. Bilanse pirolizy węgla brunatnych

Fig. 3. Balances of brown coals pyrolysis

Jak widać z tabeli 5 i rysunku 3 w trakcie procesów odgazowuje od 37% m/m (próbka II) do 57% m/m (próbka I) masy węgla. W obu przypadkach głównie tworzą się produkty gazowe, uzyski smoł są natomiast zbliżone i wynoszą około 5,5÷6,5% m/m.

## 2.5 Dystrybucja pierwiastków śladowych

Istotnym etapem przeprowadzonych badań była próba określenia dystrybucji wybranych pierwiastków śladowych w procesach przetwórstwa węgla brunatnego. Do analizy wytypowano wyjściowy węgiel o wyższej zawartości popiołu (**próbka II**), produkt stały otrzymany po ekstrakcji tego węgla ksyle-

nem i pozostałość po jego pirolizie w laboratoryjnej retorcie Jenknera. W porównieniu z Śląskim Uniwersytetem Medycznym analizowano zawartości następujących pierwiastków: Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, Zn. Analiza przeprowadzona była w Zakładzie Chemii Nieorganicznej Politechniki Śląskiej, na optycznym spektrometrze emisyjnym ze wzbudzeniem za pomocą plazmy indukcyjnie sprzężonej (ICP\_AES) firmy Varian 710-ES. Wyniki oznaczeń przedstawiono w tabeli 6.

**Tabela 6.** Zawartość pierwiastków śladowych a wyjściowym węglu brunatnym i produktach jego przetworzenia

**Table 6.** The content of trace elements in raw brown coal and in the products its processing

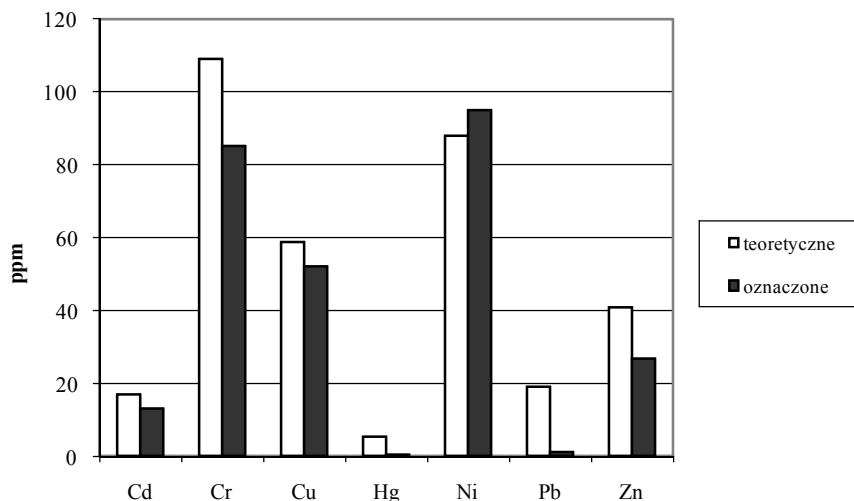
Pierwiastek	Jednostka	Węgiel Turów (próbka II)	Produkt po ekstrakcji	Pozostałość po pirolizie
Kadm (Cd)	ppm	11	6,2	13
Chrom (Cr)	„	68	69	85
Miedź (Cu)	„	37	36	52
Żelazo (Fe)	„	3 140	4 450	7 200
Rtęć (Hg)	„	3,3	0,2	0,5
Nikiel (Ni)	„	55	61	95
Ołów (Pb)	„	12	13	1,3
Cynk (Zn)	„	26	21	27

Ekstrakcja węgla ksylenem przebiegała z niewielkim ubytkiem jego masy (około 5% m/m). Z analizy wynika, że udziały chromu, miedzi ołowiu i cynku nie uległy zmianie. Zmniejszeniu uległa zawartość kadmu i rtęci.

Inaczej rzecz się ma w przypadku odgazowania. Ubytek masy węgla wynosił 37,6% m/m, uzyskano 62,4% m/m stałej pozostałości. Na podstawie bilansu masowego pirolizy wyliczono teoretyczne udziały pierwiastków śladowych dla przypadku, gdyby pozostawałyby one całkowicie w stałej pozostałości. Różnice w wartościach teoretycznych i oznaczonych analitycznie przedstawione zostały na rysunku 4.

Jak widać z rysunku, można przyjąć, że kadm, miedź i nikiel, zawarte w wyjściowym węglu po procesie pirolizy pozostają w całości w stałym produkcie, a rtęć i ołów ulegają ewakuacji w około 90% m/m. Ewakuacji ulegają również chrom i cynk ale w znacznie mniejszym stopniu wynoszącym odpowiednio 22% m/m i 34% m/m. Na wykresie nie uwzględniono żelaza. Jego udział w analizowanych produktach przetworzenia węgla brunatnego przekraczał wartości wyliczone teoretycznie. O ile w przypadku produktu pirolizy fakt ten można sobie wytłumaczyć (piroliza przebiegała w stalowej retorcie), o tyle w przypadku ekstrakcji nie znaleziono uzasadnienia.





**Rys. 4.** Teoretyczna i oznaczona zawartość pierwiastków śladowych w pozostałości po pirolizie węgla brunatnego

**Fig. 4.** Theoretical and determined contents of trace elements in solid product after brown coal pyrolysis

### 3. Wnioski

1. Procesy ekstrakcji węgla brunatnego Turów metodami ekstrakcji rozpuszczalnikowej pozwalają na uzyskanie od kilku do kilkunastu % m/m ekstraktów. Wśród rozpuszczalników najbardziej efektywna okazała się tetralina.
2. Podczas odgazowania węgla do temperatury 1000°C ubytek masy węgla wynosił od 40÷60% m/m, a z tego ponad 60% m/m to produkty gazowe. Wydajność produktów ciekłych dla obu próbek węgla brunatnego była zbliżona i wynosiła 5÷6% m/m.
3. Analiza wykazała, że w trakcie procesu pirolizy, zawarte w badanym węglu brunatnym pierwiastki śladowe, takie jak: Cd, Cu i Ni pozostają praktycznie w stałej pozostałości. Pierwiastki takie jak Cr, Zn w niewielkim stopniu (około 30%) ulegają ewakuacji, natomiast Hg, i Cd i Pb prawie w całości przechodzą do lotnych produktów procesu.
4. Przeprowadzona seria badań miała charakter wstępny. Uzyskane ilości produktów ciekłych nie przekraczały kilkunastu procent, stąd też uzyskane wyniki mają znaczenie głównie poznawcze.

## Literatura

1. **Tokarska A.:** *Problematyka uzyskiwania frakcji paliwowych z węgla i odpadowych poliolefin*. Rocznik Ochrona Środowiska **10**, 533, 2008.
2. **Bąk Ł.:** *Polska bez węgla*. Wprost nr 40/2008.
3. **Grudziński Z., Lorenz U., Okulski T.:** *Stan górnictwa węgla brunatnego w Polsce w 2007 roku*. Zeszyty Naukowe Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska. Seria: Inżynieria Środowiska nr 23, 339, 2007.
4. **Tengler S.:** *Współczesne metody chemicznej przeróbki węgla*. PWN, Warszawa 1981.
5. **Szuba J., Michalik L.:** *Karbochemia*. Wydawnictwo „Śląsk” 1983.

## Preliminary Studies on Brown Coals Liquefaction

### Abstract

In the last period interest in energetic and chemical transformation of coals is constantly increasing. Special attention is paid to hard coal processing with application of gasification or straight liquefaction.

Due to limited operational reserves of hard coal, the perspective raw material for processing seems to be brown coal. Its balance reserves in Poland are estimated to about 14 mld Mg [3].

Issues of obtainment of secondary, refined liquid and gaseous fuels from brown coal are not new.

The paper presents results of preliminary studies on obtaining the liquid products from brown coal. Two samples of brown coal from Turów area were used as raw materials for the studies. Technical, chemical and thermogravimetric analyses of the samples were carried out. The mass loss during heating up to 1000°C equaled 64-84% by weight.

The main investigations contain solvent extraction and pyrolysis. Four selective solvents: methanol, cyclohexane, xylene and tetraline were used for extraction process. The brown coal extraction were proceeded under atmospheric pressure and in temperature of boiling solvents. Tetraline was the most effective solvent for extraction. The yield of extract equaled 13-17% by weight.

Conversion degree of coal after pyrolysis was 37-43% by weight. 6% of liquid products was obtained.

There was also performed analysis of chemical elements distribution, which occurs during samples conversion. It was proved that Cd, Cu and Ni concentrate in solid residue, while Hg, Cd and Pb almost completely pass over to volatile products of the process.

Performed analysis was initial one. Obtained amounts of liquid products were not higher than ten to twenty percent. So obtained results have only research importance.