

*Pamięci mego Wielkiego Nauczyciela
Stefana Kreutza, Profesora Uniwersyte-
tu Jagiellońskiego, pracę tę poświęcam*

Jan KUHL

Chemiczno-mineralna budowa nieorganicznej substancji mineralnej w węglu brunatnym z Konina

Część I: Badanie popiołów

WSTĘP

Chemiczno-mineralna budowa nieorganicznej substancji mineralnej w węglu była i pozostaje nadal jednym z najbardziej interesujących zagadnień w zakresie chemii węgla. Geologowie zróżnicowanie tej substancji w węglu tłumaczą sobie zmianą warunków geologicznych (litolologiczno-facjalnych i tektonicznych), jakie towarzyszyły tworzeniu się pokładów węgla. Chemicy pragną ustalić czy substancja ta ma wpływ na własności substancji organicznej, a w szczególności na stopień jej uwęglenia, spiekalność, plastyczność, wiskozę. Technolodzy przypisują tej substancji takie własności, jak pęcznienie, urabialność, zdolność magazynowania węgla itd. Brykietownicy uważają, że jakość brykietów węglowych zależy w dużej mierze od rodzaju nieorganicznej substancji mineralnej węgla, z której zostały one wykonane. Energetycy natomiast uzależniają wybór palenisk kotłowych przy projektowaniu zakładów energetycznych od rodzaju popiołu węgla, będącego nieorganiczną substancją mineralną węgla zmienioną wskutek procesów termicznych.

Prac nad nieorganiczną substancją mineralną w węglu jest dużo. Tu wspomnę tylko o najważniejszych.

Wyniki badań nieorganicznej substancji mineralnej, jakie spotykamy w piśmiennictwie (P. Mohrhauer, 1956; J. G. King, M. B. Maries, H. E. Crossley, 1936; G. Thiessen, 1934; T. Mielecki, 1957; A. Lissner, E. Rammler, 1952; A. Lissner, 1950 a; 1950 b; A. Meisel, 1957, British Standard Methods, 1942) wykazują, że dotychczas nie opracowano metod, którymi można by ją określić z większą dokładnością. Chodzi tu o metodę umożliwiającą oznaczenie takich postaci mineralnych, w jakich występują zawarte w węglu alkalia (Na, K) ziemie alkaliczne (Ca, Mg), żelazo, glinika, fosfor, krzemionka, tytan i siarka, które należy uważać za składniki zasadnicze nieorganicznej substancji mineralnej. Pierwiastki śladowe

występujące w węglu, jakkolwiek często bardzo ważne, stanowią wobec pierwiastków zasadniczych, tworzących tę substancję, zagadnienie drugorzędne.

Celem niniejszej pracy jest zapoznanie czytelnika z nową metodą, która dotyczy zwiększonej dokładności przy określeniu nieorganicznej substancji mineralnej. Badania postanowiono przeprowadzić na węglach brunatnych z odkrywki Niesłusz w Koninie. Węgle brunatne wybrano dlatego, że zbadanie w nich substancji nieorganicznej jest łatwiejsze. W przyszłości zamierzano zbadać nieorganiczną substancję mineralną w węglach kamiennych.

Mając na uwadze przede wszystkim badanie substancji mineralnej, pominięto zupełnie badania petrograficzne samych węgla, zostawiając je na okres późniejszy.

ODKRYWKA NIESŁUSZ W KONINIE

Węgiel w tej odkrywce występuje pod utworami plejstoceniowymi, wykształconymi w postaci piaszczystych glin stanowiących kompleks grubości około 10–15 m, leżących nad zielonymi plioceniowymi ilami, które określono jako ility kwarcowo-montmorylonitowo-chlorytowe (J. Kuhl, 1958).

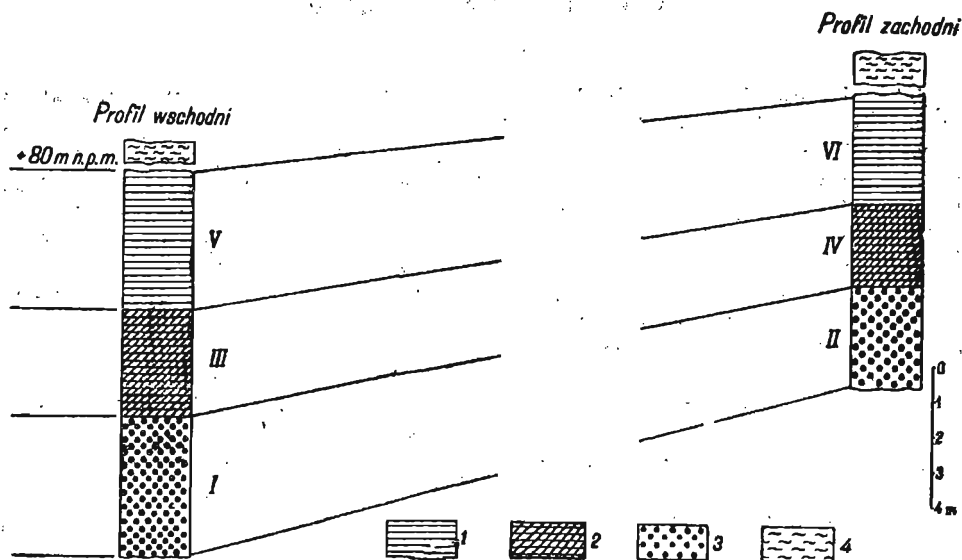


Fig. 1. Schematyczny przekrój przez odkrywkę Niesłusz w Koninie. Odległość między profilami E—W = 322 m

Diagrammatic section across outcrop Niesłusz at Konin. Distance between sections E—W = 322 m

- 1 — lignit, 2 — węgiel mieszany, 3 — węgiel ziemisty, — 4 il
 1 — lignite, 2 — mixed coal, 3 — earthy coal, 4 — clay

Jak wynika z załączonego schematycznego profilu geologicznego, pokład węgla nie wykazuje ani stałej grubości, ani jednolitej budowy petrograficznej (fig. 1). We wschodniej stronie odkrywki grubość jego wynosi około 11 m, w zachodniej zaś — około 6,5 m.

W pokładzie wyróżnia się 3 ławice o odmiennej budowie petrograficznej. Górna ławica (pierwsza) pokładu wykazuje we wschodniej stronie odkrywki grubość około 4 m, w zachodniej zaś stronie — około 2,5 m. Węgiel w tej ławicy jest typu lignitowego. Ławica środkowa (druga) ma nieco mniejszą grubość (około 3 m na wschodzie i około 2 m na zachodzie) i zbudowana jest z węgla mieszanego, lignitowo-ziemistego. Grubość ławicy dolnej (trzeciej), zbudowanej z węgla ziemistego, wynosi w części wschodniej około 4 m, w zachodniej zaś — około 2 m. Upad podkładu wzrasta ku wschodowi i wynosi około 15°.

Do badań laboratoryjnych pobrano próbki bruzdowe, z każdej ławicy osobno, w dwóch profilach oddalonych od siebie o 322 m. Próbki I, III, V pobrane zostały w profilu wschodnim, próbki II, IV, VI — w profilu zachodnim, przy czym próbki I, II pochodzą z ławicy dolnej, III, IV — z ławicy środkowej i V, VI z ławicy górnej. Razem pobrano więc 6 próbek (fig. 1).

METODY PRACY

W celu wyjaśnienia budowy mineralnej i chemicznej nieorganicznej substancji mineralnej w opisywanym węglu postanowiono wykonać następujące badania:

- 1) oznaczyć zawartość popiołu w każdej pobranej próbce węgla,
- 2) poddać popioły badaniom mikroskopowym,
- 3) wykonać dokładnie ryczałtowe analizy chemiczne popiołów,
- 4) oznaczyć ilościowo w każdej próbce popiołów zawartość części rozpuszczalnych w H₂O, 10% HCl i 20% HCl,
- 5) oznaczyć ilościowo w każdej pobranej próbce węgla zawartość części rozpuszczalnych w H₂O,
- 6) oznaczyć ilościowo w każdej pobranej próbce węgla zawartość części rozpuszczalnych w 10% HCl.

Jak wynika z podanego planu pracy, postanowiono przystąpić do chemicznego oznaczania nieorganicznej substancji mineralnej na podstawie przeprowadzonych poprzednio mikroskopowych badań popiołów.

Materiał do badań mikroskopowych i chemicznych przygotowano w sposób następujący.

Węgiel (o uziarnieniu poniżej 3 mm) wysuszony w temperaturze 105°C spalono w temperaturze około 500÷550°C. Po ochłodzeniu popiołu ważono go w celu obliczenia jego procentowej zawartości w węglu. Następnie dokładnie mieszano popiół i część jego przeznaczono do badań mikroskopowych, resztę — do badań chemicznych.

Badania mikroskopowe przeprowadzono w preparatach proszkowych. Identyfikację minerałów trudniejszych do oznaczania dokonywano przez pomiar ich współczynników załamania światła metodą imersji. Pracowano przy 400÷1000-krotnych powiększeniach, stosując bardzo silne oświetlenie (żarówka mleczna — 125 W). Przy podanych powiększeniach i oświetleniu identyfikacja znacznej liczby składników mineralnych w popiołach była wystarczająco dokładna.

Część popiołów, przeznaczoną do badań chemicznych, poddawano bardzo dokładnemu ucieraniu. Po utarciu przechowywano ją w naczynku wagowym w eksykatorze.

Badania chemiczne polegały na wykonaniu pełnych analiz ryczałtowych metodami klasycznymi, stosowanymi w analizie krzemianów, i na analizach fazowych, tj. na analizach roztworów, będących wyciągami wodnymi z popiołów po działaniu na nie 10 i 20% HCl. Stosowana w nowszym piśmiennictwie nazwa „analiza fazowa” odpowiada nazwie starszej „analiza racjonalna” albo „analiza frakcyjna”.

Wszystkie analizy chemiczne zamieszczone w tej pracy wykonały U. Dadekówna i W. Scigaj. Za mozolną i pełną poświęcenia pracę składam Im najszczerze podziękowania.

Przy chemicznych badaniach popiołów korzystano z doświadczeń A. Lisnera (1950 a) i własnych (J. Kuhl, 1957).

Trawienie popiołu wodą następowało po jej dwukrotnym przedestylowaniu i odbywało się w porcelanowej parownicy, pod przykryciem, na podwójnej siatce azbestowej, nad palnikiem gazowym w temperaturze 95–100°C, w ciągu około 24 godzin, przy stałym mieszaniu.

Trawienie popiołów w 10 i 20% HCl dokonywane było w ciągu 6 godzin, również w porcelanowych parownicach, na wrzącej łaźni wodnej.

POPIOŁY Z DOLNEJ ŁAWICY POKŁADU WĘGLA W ODKRYWCE NIESŁUSZ

WSCHODNI PROFIL ODKRYWKI — PRÓBKA I

Jak już wspomniano, węgiel w dolnej ławicy pokładu jest typu ziemistego. Zawartość w nim popiołu (próbka I) wynosi 14,66%. Pod mikroskopem stwierdza się, że około 50–60% masy popiołu stanowią substancje bezbarwne lub brunatnawo zabarwione o budowie ziemistej lub bardzo drobnoziarniste. Pod względem optycznym substancje te są albo izotropowe, albo prawie izotropowe. Pewne indywidua w tej masie izotropowej wykazują współczynniki załamania światła 1,48–1,50, które, jak wiadomo, charakteryzują siarczany magnezu i żelaza. Często spotyka się w tej masie punkcikowate ciała o wymiarach 0,01–0,005 mm i wysokim współczynniku załamania, znacznie powyżej 1,740. Te ciała są prawdopodobnie tlenkami wapnia, którego współczynnik załamania światła wynosi jak wiadomo 1,836. W opisywanej masie izotropowej popiołu jedynie kryształki NaCl nie budzą zastrzeżeń co do ich identyczności, ze względu na prawie ten sam co balsam kanadyjski współczynnik załamania. Obraz mikroskopowy opisywanej izotropowej masy popiołu nasuwa przypuszczenie, że pewna jej część musi być rozpuszczalna w wodzie, część w kwasie solnym, reszta zaś pozostanie nierozpuszczalna.

Poza opisaną powyżej ziemistą masą, trudną do dokładniejszego zidentyfikowania, występuje w popiołach szereg minerałów, których rozpoznanie nie przedstawia zbyt dużych trudności. Do minerałów tych należą:

K w a r c (SiO_2). Występuje on w ziarnach wielkości 0,001–0,2 mm. Wiele ziarn jest ostrokrawędzistych. Niektóre z nich wykazują pochodzenie piroklastyczne. Większość ziarn pokryta jest tlenkami żelaza.

M e t a e n d e l i t (metahaloizyt); $\text{Al}_4[(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10}]$. Mineral ten tworzy nieforemne skupienia o budowie ziemistej, bezbarwne lub żółtawe, o średnim współczynniku załamania 1,554, a więc nieco niższym od współ-

czynnika kaolinitu wynoszącego 1,561. Występowanie tego minerału potwierdza analiza chemiczna, która wykazuje, że niemal cała glinka Al_2O_3 w badanych popiołach jest rozpuszczalna w HCl.

Metachloryt (odwodniona forma klinochloru); $(Mg,Al,Fe)_6[(OH)_6Si_3AlO_{10}]$, czyli $(Mg,Al,Fe)_6(Si_3AlO_{10})$. Mineral ten występuje w postaci blaszek zielonawej barwy w świetle spolaryzowanym, o całkiem niskiej dwójłomności między nikolami skrzyżowanymi.

Hematyt (Fe_2O_3). Charakterystyczne są u niego: krwistoczerwona barwa i wysokie współczynniki załamania.

Magnetyt ($FeO \cdot Fe_2O_3$) barwy czarnej, o stalowym połysku przy skośnym oświetleniu, oddzielający się łatwo pod działaniem magnezu.

Piryt (FeS_2) barwy czarnej, o iskrzącym się złocistym połysku przy skośnym oświetleniu¹.

Kalcyt ($CaCO_3$) spotykany jest w postaci zaokrąglonych ziarenek, rzadziej w formie romboedrycznej, przy czym wyróżnia się różowo-białymi barwami interferencyjnymi.

Gips ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$). Mineral ten zachował się w popiołach tylko w bardzo zmniejszonej ilości, w postaci bezbarwnych wydłużonych blaszek, wielkości do 0,05 mm, o niskiej dwójłomności i kącie ściemniania światła C/Z około 52° .

Anhydryt ($CaSO_4$). Mineral ten należy do najrzadziej spotykanych w badanych popiołach. Nieliczne jego osobniki, wielkości 0,01 mm, odróżnić można od kalcytu niższą dwójłomnością, słupkowatą budową i doskonałą łupliwością w trzech kierunkach. Występuje on wśród bezpostaciowej masy bliżej nieokreślonych minerałów, prawdopodobnie siarczanów wapnia.

Cyrkon ($Zr[SiO_4]$) należy do minerałów ciężkich spotykanych często w popiołach.

Rutyl (TiO_2) jest podobnie jak cyrkon częstym składnikiem w popiołach.

ZACHODNI PROFIL ODKRYWKI — PRÓBKA II

Z załączonego profilu wynika, że ławica dolna pokładu staje się cieńsza w kierunku zachodnim. Grubość jej w miejscu pobrania próbki wynosi około 2 m. Węgiel pod względem petrograficznym jest taki sam, jak we wschodniej partii odkrywki. Wykazuje on jednak wyższą zawartość popiołu, która wynosi 17,7%; jest więc o 3,04% wyższa niż w węglu z próbki I.

Pod mikroskopem stwierdza się w popiele próbki II znacznie większe ilości kwarcu niż w próbce I. Metaendelit i metachloryt występują natomiast w próbce II w znacznie mniejszych ilościach. To samo dotyczy innych minerałów opisanych w próbce I. Skład chemiczny popiołów próbki I i II przedstawiają analizy ryczałtowe 1 i 2 (tab. 1).

W podanych analizach zwracają uwagę S i CO_2 , które potwierdzają wyniki analizy mikroskopowej popiołów, wykazujące w nich obecność pirytu, kalcytu. Obecność pirytu w popiele tłumaczy się spalaniem węgla przy niedomiarze powietrza, skutkiem czego nie zdołał się on zupełnie

¹ Obecność hematytu, magnetytu i pirytu stwierdzono w popiołach również w świetle odbitym, w sporządzonym z nich brykietku.

utlenić. Temperatura spalania węgla była za niska, aby zawarty w nim kalcyt mógł ulec całkowitej dysocjacji termicznej.

Z podanych ryczałtowych analiz popiołów można wnioskować, że w ich skład mineralny wchodzi wolna krzemionka (kwarc), krzemiany, węglany, chlorki, fosforany, a przede wszystkim siarczany. Co do rodzaju tych krzemianów, chlorków, węglanów i częściowo siarczanów można się orientować na podstawie badań mikroskopowych. Nic bliższego natomiast

Tabela 1

Skład chemiczny popiołów ławicy dolnej

Składniki	Analiza 1 (próbka I)		Analiza 2 (próbka II)	
	% wag.	stos. mol.	% wag.	stos. mol.
SiO ₂	29,74	4950	50,19	8356
TiO ₂	0,26	33	0,20	25
Al ₂ O ₃	2,75	269	1,35	132
P ₂ O ₅	0,80	56	0,42	29
Fe ₂ O ₃	8,87	555	5,64	353
FeO	0,32	44	0,35	48
MnO	ślady	—	ślady	—
MgO	2,30	570	2,49	617
CaO	29,28	5220	20,78	3705
Na	0,39	167	0,28	122
Na ₂ O	—	—	—	—
K	—	—	—	—
K ₂ O	0,25	26	0,25	26
S	0,90	280	0,62	193
SO ₃	22,90	2860	16,20	2022
CO ₂	0,43	68	0,71	161
Cl	0,58	163	0,46	129
H ₂ O	0,17	94	0,20	111
Razem	99,94	15355	100,14	16029
Temperatura topliwości oznaczona metodą stażków	1270°C		1295°C	

nie da się powiedzieć o głównej masie siarczanów (czy są to siarczany wapnia, czy wapnia i magnezu, czy też wapnia, magnezu i żelaza) i o fosforanach.

Z ryczałtowej analizy chemicznej nie można też wywnioskować, w jakiej formie potas związany jest w popiołach.

W celu otrzymania odpowiedzi na poruszone w nawiasie zagadnienia postanowiono wykonać analizy fazowe popiołów. Wyniki tych analiz przedstawiono w tabeli 2.

Z analiz tych wynika, że do wyciągu wodnego z popiołów przechodzi cała zawartość w nich sodu (porównaj analizy chemiczne 1 i 2, tab. 1,

Analiza fazowa popiołu ławicy dolnej

Tabela 2

Składniki	Próbka I						Próbka II					
	wyciąg wodny		wyciąg w 10 % HCl		wyciąg w 20 % HCl		wyciąg wodny		wyciąg w 10 % HCl		wyciąg w 20 % HCl	
	% wag.	stos. mol.	% wag.	stos. mol.	% wag.	stos. mol.	% wag.	stos. mol.	% wag.	stos. mol.	% wag.	stos. mol.
SiO ₂	0,02	3	0,20	33	0,98	146	0,30	49	0,70	116	0,74	123
Al ₂ O ₃	0,05	4	2,01	197	2,31	226	0,06	5	1,19	117	1,20	117
Fe ₂ O ₃	0,55	34	4,79	299	7,83	490	0,42	26	5,19	324	5,69	356
MgO	0,39	96	1,58	391	2,06	510	0,68	168	2,16	535	2,35	582
CaO	4,45	793	25,35	4520	28,92	5156	4,75	847	19,25	3432	20,25	3610
Na	0,39	167	—	—	—	—	0,28	122	—	—	—	—
Na ₂ O	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
K	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
K ₂ O	0,23	24	—	—	—	—	0,25	26	—	—	—	—
CO ₂	—	—	0,43	97	—	—	—	—	0,71	161	—	—
SO ₃	5,72	714	16,63	2077	22,81	2849	6,76	844	15,47	1932	16,03	2002
Cl	0,58	163	—	—	—	—	0,46	129	—	—	—	—
Razem	12,38	—	50,99	—	64,91	—	13,96	—	44,67	—	46,26	—

Skład mineralny popiołów ławicy dolnej w procentach objętościowych

Tabela 3

Próbka I				Próbka II							
rozpuszczalne w H ₂ O		rozpuszczalne w 10 i 20 % HCl		nierozpuszczalne w HCl		rozpuszczalne w H ₂ O		rozpuszczalne w 10 i 20 % HCl		nierozpuszczalne w HCl	
NaCl	2,2	Kalcyt	0,9	Piryt	1,6	NaCl	1,6	CaCO ₃	2,0	Piryt	1,5
K ₂ SO ₄	0,3	Metaendelit	5,1	Fosforyt	1,5	K ₂ SO ₄	0,3	Metaendelit	2,9	Fosforyt	0,7
FeSO ₄	0,4	CaSO ₄	26,2	Metachloryt	1,5	FeSO ₄	0,3	MgSO ₄	3,6	Metachloryt	0,8
MgSO ₄	1,2	MgSO ₄	3,1	Kwarc	27,5	MgSO ₄	2,0	CaSO ₄	11,5	Kwarc	48,6
CaSO ₄ ·2H ₂ O	1,2	CaO (h)*	14,4	Razem	32,8	CaSO ₄ ·2H ₂ O	1,3	CaO (h)*	12,2	Razem	51,6
CaSO ₄	6,1	MgO (h)*	1,1			CaSO ₄	6,4	MgO (h)*	0,7		
CaO (h)*·2,5	1,5	Magnetyt	0,9			CaO (h)*	1,3	Magnetyt	0,8		
Żel krzemionkowo-glinkowy	0,1	Hematyt	2,5			Żel krzemionkowo-glinkowy	0,3	Hematyt	1,2		
Razem	13,0	Razem	54,2			Razem	13,5	Razem	34,9		

* h — huminianowy

z analizami fazowymi próbki I i II), która stosunkami molekularnymi niemal zupełnie odpowiada stosunkom molekularnym chloru. Chlor związany jest zatem w popiołach w postaci chlorków sodu.

Do wyciągu wodnego przechodzą też siarczany, które się najłatwiej rozpuszczają w wodzie, a więc siarczany potasu, magnezu i żelaza. Rozpuszczalnych w wodzie siarczanów wapnia może być tylko tyle, na ile pozwalają pozostałe po związaniu na siarczan potasu, magnezu i żelaza ilości SO_3 . Te rozpuszczalne w H_2O ilości siarczanu wapnia uznano za gips.

Zawartość SO_3 otrzymana z wyciągów w 20% HCl okazała się za małą, aby związać w siarczany całą pozostałą po związaniu w siarczany zawartość CaO i MgO . Pozostałości tych związków po związaniu w siarczany muszą zatem zostać jako wolne tlenki. Te wolne tlenki CaO i MgO należy uważać za składowe części huminianów wapnia i magnezu występujących w węglu. W czasie spalania węgla związki te wyzwalają się w postaci tlenków. Poważna ich część ulega przemianie na siarczany, pod wpływem działania na nie SO_2 lub SO_3 , uwalniających się z piryków zawartych w węglu, reszta zaś, dla której brakło już do przemiany w siarczany wspomnianych gazów, pozostaje w stanie tlenków.

Pod działaniem 10 lub 20% HCl przechodzą te nowo powstałe siarczany do roztworu.

W drugiej części pracy² wykazano, że rozpuszczalne w wodzie siarczany K , Fe , Mg i częściowo Ca są siarczanami pierwotnymi w węglu i jako takie wchodzi w stanie uwodnionym w budowę nieorganicznej substancji mineralnej w węglu.

Przy przeliczeniu analizy fazowej na składniki mineralne wydzielono K_2SO_4 jako oddzielny składnik mineralny, jakkolwiek taki związek nie jest znany w przyrodzie. Prawdopodobnie ten siarczan potasu należałoby związać z siarczanem magnezu w postaci soli podwójnej.

Do roztworu wodnego przechodzą też nieznaczne ilości SiO_2 i Al_2O_3 . Trudno powiedzieć, jaką formę mineralną tworzą one w popiele. Możliwe, że stanowią one rozpuszczalne w wodzie cząstki haloizytu albo tworzą żele krzemionkowo-glinkowe, jak to podano na tabeli 3.

Ilości CaO , MgO , Al_2O_3 , które przeszły do roztworu pod działaniem 20% HCl są niższe od otrzymanych w analizach ryczałtowych. Wytłumaczenie tego zjawiska podano dalej. Większą ilość CaO w analizie ryczałkowej należy tłumaczyć tym, że wchodzi on w budowę fosforanów (apatytu czy fosforytu), które nie są rozpuszczalne w HCl . Większa ilość Fe_2O_3 w analizie ryczałkowej ma uzasadnienie w tym, że w popiele znajduje się jeszcze pewna ilość pirytu, który nie jest całkiem rozpuszczalny w 20% HCl .

Nieco większe ilości Al_2O_3 w analizach ryczałtowych niż w analizach wyciągu w 20% HCl tłumaczyć należy niezupełną rozpuszczalnością w tym kwasie glinokrzemianów, w których skład wchodzi ten związek.

Magnez, związany w postaci krzemianów, rozpuszcza się trudno nawet w 20% HCl . Stąd pochodzi jego większa ilość w analizach ryczałkowych niż w fazowych.

² Patrz J. Kuhl — Chemiczno-mineralna budowa nieorganicznej substancji mineralnej w węglu brunatnym z Konina. Część II: Badanie nieorganicznej substancji mineralnej. Kwart. Geol. (w druku).

Tabela 4

Skład chemiczny popiołów ławicy środkowej

Składniki	Analiza 3 (próbka III)		Analiza 4 (próbka IV)	
	% wag.	stos. mol.	% wag.	stos. mol.
SiO ₂	30,87	5137	42,73	7114
TiO ₂	0,20	25	0,64	80
Al ₂ O ₃	0,24	23	1,95	191
P ₂ O ₅	0,58	41	0,62	44
Fe ₂ O ₃	8,51	533	5,30	331
FeO	0,27	37	0,35	48
MnO	ślady	—	—	—
MgO	3,08	764	1,81	448
CaO	29,60	5278	26,28	4686
Na	0,33	142	0,25	108
Na ₂ O	—	—	0,53	90
K	—	—	—	—
K ₂ O	1,02	109	0,64	69
S	0,71	221	0,74	230
SO ₃	23,20	2897	17,25	2154
CO ₂	0,88	199	0,45	102
Cl	0,53	149	0,37	104
H ₂ O	0,20	111	0,12	66
Razem	100,22	1 5666	100,03	15863
Temperatura topliwości	1275°C		1260°C	

Na podstawie badań mikroskopowych i analiz fazowych wyliczono skład mineralny popiołów ławicy dolnej. Skład ten przedstawia tabela 3.

Z porównania analiz mineralnych próbek I i II wynika, że istotna różnica w zawartości składników zachodzi tylko w stosunku do kwarcu, którego jest w próbce II przeszło 76% więcej niż w próbce I, i w stosunku do CaSO₄. Różnice występujące między innymi składnikami mineralnymi są nieznaczne.

POPIOŁY Z ŚRODKOWEJ ŁAWICY POKŁADU WĘGLA

WSCHODNI PROFIL ODKRYWKI — PRÓBKA III

Węgiel występujący w tej ławicy jest węglem lignitowo-ziemistym. Zawartość popiołu wynosi w nim 11,65%.

W popiele stwierdzono mikroskopowo kwarc, ortoklaz oraz większą niż w poprzednich próbkach zawartość chlorytu. Nie stwierdzono natomiast metaendelitu ani innych uwodnionych glinokrzemianów. Wśród izotropowych minerałów zauważono opal SiO₂·nH₂O. Stwierdzono tu również występowanie NaCl, hematytu, magnetytu, pirytu, gipsu, anhydrytu, kalcytu.

ZACHODNI PROFIL — PRÓBKA IV

Węgiel w zachodniej partii ławicy środkowej jest również węglem lignitowo-ziemistym o zawartości 16,12% popiołu. W ławicy środkowej

Analiza fazowa popiołów ławicy środkowej

Tabela 5

Składniki	Próbka III						Próbka IV					
	wyciąg wodny		wyciąg w 10 % HCl		wyciąg w 20 % HCl		wyciąg wodny		wyciąg w 10 % HCl		wyciąg w 20 % HCl	
	% wag.	stos. mol.	% wag.	stos. mol.	% wag.	stos. mol.	% wag.	stos. mol.	% wag.	stos. mol.	% wag.	stos. mol.
SiO ₂	0,45	74	0,65	108	0,69	114	0,07	10	0,62	103	0,95	158
Al ₂ O ₃	0,05	4	0,06	5	0,17	16	0,05	4	1,56	153	1,89	185
Fe ₂ O ₃	0,23	14	7,19	450	8,40	526	0,42	26	5,19	325	5,19	325
MgO	0,19	47	1,59	389	2,51	622	0,71	176	1,81	448	1,81	448
CaO	4,07	725	15,60	2781	29,12	5192	4,75	846	22,17	3953	26,00	4636
Na	0,33	142	—	—	—	—	0,25	108	—	—	—	—
Na ₂ O	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
K	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
K ₂ O	0,75	79	—	—	—	—	0,25	26	—	—	—	—
CO ₂	—	—	0,88	199	—	—	—	—	0,45	102	—	—
SO ₃	6,48	809	8,98	1121	23,15	2891	6,65	830	11,87	1482	17,17	2144
Cl	0,53	149	—	—	—	—	0,37	104	—	—	—	—
Razem	13,08	—	34,93	—	64,04	—	13,52	—	43,67	—	53,01	—

Skład mineralny popiołów ławicy środkowej w procentach objętościowych

Tabela 6

Próbka III			Próbka IV		
rozpuszczalne w H ₂ O	rozpuszczalne w 10 i 20 % HCl	nierozpuszczalne w HCl	rozpuszczalne w H ₂ O	rozpuszczalne w 10 i 20 % HCl	nierozpuszczalne w HCl
NaCl	1,2	Kalcyt 2,5	NaCl	1,3	Kalcyt 1,3
K ₂ SO ₄	1,0	CaSO ₄ 23,3	K ₂ SO ₄	0,3	Metaendelit 1,0
CaSO ₄ ·2H ₂ O	1,4	MgSO ₄ 3,6	FeSO ₄	0,3	MgSO ₄ 2,3
CaSO ₄	7,2	CaO(h)* 16,4	MgSO ₄	2,2	CaSO ₄ 22,8
MgSO ₄	0,6	MgO(h)* 1,8	CaSO ₄ ·2H ₂ O	0,8	CaO(h)* 13,0
FeSO ₄	0,2	Magnetyt 0,7	CaSO ₄	6,8	MgO(h)* 0,6
CaO(h)*	0,8	Hematyt 2,6	CaO(h)*	1,5	Magnetyt 1,0
Razem	12,4	Opal 1,1	Żel krzemionkowo-glinkowy	0,1	Hematyt 2,0
		Razem 52,0	Razem	13,3	Opal 0,6
					Razem 44,6

* h — huminiany

zatem zawartość popiołu w węglu wzrasta również w kierunku zachodnim.

Mikroskopowo stwierdzono w popiele większe niż w próbce III ilości kwarcu, którego wiele ziarn wykazuje pochodzenie piroklastyczne. Obok kwarcu zauważa się tu ortoklaz, albit i endelit. Nie stwierdzono natomiast chlorytu. Poza tym występują w tym popiele NaCl, gips, anhydryt, hematyt, magnetyt, piryt, kalcyt, rutyl i cyrkon.

Skład chemiczny popiołów ławicy środkowej przedstawiają analizy ryczałtowe 3 i 4 (tab. 4).

Z porównania składu chemicznego popiołów węgla ławicy środkowej z popiołami węgla ławicy dolnej wynika, że w popiołach ze wschodniej strony odkrywki zawartość SiO_2 w obydwóch ławicach jest wyraźnie mniejsza. Większa jest natomiast zawartość Fe_2O_3 i CaO. Różnice w zawartości Al_2O_3 i MgO po stronie wschodniej i zachodniej odkrywki są niewielkie.

Zawartość chlorku sodu w popiołach zmniejsza się w kierunku zachodnim odkrywki.

Analizy fazowe popiołów ławicy drugiej przedstawia tabela 5, a ich skład mineralny — tabela 6.

POPIOŁY Z GÓRNEJ ŁAWICY POKŁADU

WSCHODNI PROFIL ODKRYWKI — PRÓBKA V

Węgiel w górnej ławicy pokładu jest węglem lignitowym. W próbce V stwierdzono 12,37% popiołu. Popiół ten badany pod mikroskopem wykazuje, w przeciwieństwie do dotychczas opisanych, znacznie mniej kwarcu, więcej natomiast metaendelitu i metachlorytu. Skaleni w nim nie stwierdzono. Wyszczególnione w poprzednich próbkach minerały: halit, kalcyt, gips, hematyt, magnetyt, piryt, cyrkon, rutyl, występują również w próbce V.

ZACHODNI PROFIL ODKRYWKI — PRÓBKA VI

Ławica górna w zachodniej części odkrywki zbudowana jest również z węgla lignitowego o zawartości popiołu 12,50%.

Mikroskopowo stwierdzono w tym popiele więcej kwarcu niż w popiele z próbki V. Zawartość metaendelitu i metachlorytu jest w nim mniejsza. Wśród minerałów bezbarwnych stwierdzono minerał, który przypominał swymi własnościami optycznymi glauberyt $\text{Na}_2\text{Ca}[\text{SO}_4]_2$. Oznaczenie to nie jest jednak pewne. Inne minerały, które wymieniono w próbce V, występują również w próbce VI, jednak w odmiennych ilościach.

Analizy ryczałtowe 5 i 6 (tab. 7) przedstawiają skład chemiczny popiołów ławicy górnej.

Jak widać z analizy 5 i 6 popioły ławicy górnej charakteryzują się niższą niż poprzednio zawartością SiO_2 . Niemniej zawartość tego związku w popiołach z partii zachodniej jest wyższa niż ze wschodniej. Obniżeniu zawartości SiO_2 w tej ławicy towarzyszy silny wzrost Fe_2O_3 we wschodniej części odkrywki, przy jednoczesnym dużym spadku CaO. W zachodniej części występuje spadek zawartości Fe_2O_3 , znaczne nato-

miast podniesienie się zawartości CaO. Byłoby to zgodne z tezą R. Hungera (1957), który badając węgle brunatne różnego wieku geologicznego na obszarze Niemiec, wykazał, że zawartości Ca i Fe pozostają do siebie w stosunku odwrotnie proporcjonalnym.

Tabela 7

Skład chemiczny popiołów ławicy górnej

Składniki	Analiza 5 (próbka V)		Analiza 6 (próbka VI)	
	% wag.	stos. mol.	% wag.	stos. mol.
SiO ₂	17,00	2830	26,55	4420
TiO ₂	0,24	30	0,24	30
Al ₂ O ₃	3,59	352	1,49	146
P ₂ O ₅	0,49	34	0,53	30
Fe ₂ O ₃	14,86	930	9,62	602
FeO	0,29	40	0,36	50
MnO	ślady	—	ślady	—
MgO	2,91	721	3,97	986
CaO	23,52	4194	28,35	5055
Na	0,40	174	0,38	165
Na ₂ O	—	—	0,36	58
K	—	—	—	—
K ₂ O	0,24	25	0,55	58
S	1,08	368	0,66	205
SO ₂	34,40	4296	25,85	3228
CO ₂	0,28	63	0,46	105
Cl	0,62	175	0,62	175
H ₂ O	0,18	100	0,08	44
Razem	100,10	1 4332	100,07	1 5357
Temperatura topności	1300°C		1265°C	

Tabela 8 przedstawia analizy fazowe popiołów ławicy górnej, a tabela 9 — ich skład mineralny. Z analiz fachowych popiołów tej ławicy wynika, że w porównaniu z poprzednimi zawierają one najwięcej części rozpuszczalnych w kwasach.

WYNIKI MIKROSKOPOWYCH I CHEMICZNYCH BADAŃ POPIOŁÓW

Przeprowadzone mikroskopowe i chemiczne badania popiołów węgla brunatnych z odkrywki Nieszusz dały następujące wyniki.

1. W popiołach znajdują się trzy grupy minerałów:

- minerały rozpuszczalne w wodzie,
- minerały rozpuszczalne w 10 i 20% HCl,
- minerały nierozpuszczalne w HCl.

2. Najwięcej, bo około 16% objętościowych minerałów rozpuszczalnych w H₂O zawiera popiół z węgla górnej ławicy pokładu. Zawartość tych minerałów w ławicy środkowej i dolnej wynosi około 13%.

Składniki	Próbka V						Próbka VI					
	wyciąg wodny		wyciąg w 10 % HCl		wyciąg w 20 % HCl		wyciąg wodny		wyciąg w 10 % HCl		wyciąg w 20 % HCl	
	% wag.	stos. mol.	% wag.	stos. mol.	% wag.	stos. mol.	% wag.	stos. mol.	% wag.	stos. mol.	% wag.	stos. mol.
SiO ₂	0,05	8	0,28	46	0,31	51	0,06	9	0,64	106	0,79	131
Al ₂ O ₃	0,06	5	1,97	193	2,65	259	0,09	8	1,16	113	1,40	137
Fe ₂ O ₃	0,31	19	14,78	925	14,80	927	0,36	22	8,67	543	8,99	563
MgO	0,56	138	1,97	488	2,44	605	0,55	136	3,22	798	3,84	952
CaO	5,00	891	13,60	2425	23,05	4110	4,50	802	24,10	4297	27,70	4939
Na	0,40	174	—	—	—	—	0,38	165	—	—	—	—
Na ₂ O	—	—	—	—	—	—	0,33	53	—	—	—	—
K	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
K ₂ O	0,22	23	—	—	—	—	0,52	55	—	—	—	—
CO ₂	—	—	0,28	63	—	—	—	—	0,46	104	—	—
SO ₃	7,81	975	15,43	1927	34,34	4264	8,21	1025	18,21	2274	25,79	3228
Cl	0,62	175	—	—	—	—	0,62	175	—	—	—	—
Razem	15,03	—	48,31	—	77,59	—	15,62	—	55,46	—	68,51	—

Skład mineralny popiołów ławicy górnej w procentach objętościowych

Tabela 9

Próbka V				Próbka VI							
rozpuszczalne w H ₂ O		rozpuszczalne w 10 i 20 % HCl		nierozpuszczalne w HCl		rozpuszczalne w H ₂ O		rozpuszczalne w 10 i 20 % HCl		nierozpuszczalne w HCl	
NaCl	2,4	Kalcyt	0,8	Piryt	3,2	NaCl	2,2	Kalcyt	1,3	Piryt	1,7
K ₂ SO ₄	0,3	Metaendelit	7,2	Fosforyt?	0,9	Na ₂ SO ₄	0,7	Metaendelit	2,7	Fosforyt?	0,8
FeSO ₄	0,2	MgSO ₄	6,5	Metachloryt	3,2	K ₂ SO ₄	0,7	CaSO ₄	23,1	Metachloryt	0,9
MgSO ₄	1,8	CaSO ₄	41,7	Metaendelit	7,2	FeSO ₄	0,2	MgSO ₄	5,4	Kwarc	26,3
CaSO ₄ ·2H ₂ O	1,3	CaO(h)*	1,2	Kwarc	12,0	MgSO ₄	1,7	CaO(h)*	14,9	Razem	29,7
CaSO ₄	9,7	Magnetyt	0,8	Razem	19,3	CaSO ₄ ·2H ₂ O	0,5	MgO(h)*	2,5		
CaO(h)*	0,6	Hematyt	5,8			CaSO ₄	9,3	Magnetyt	1,1		
Żel krzemionkowo-glinkowy	0,1	Opal	0,3			CaO(h)*	0,3	Hematyt	3,6		
Razem	16,4	Razem	64,3			Żel krzemionkowo-glinkowy	0,1	Razem	54,6		
						Razem	15,7				

* Huminianowy

3. W skład minerałów rozpuszczalnych w H_2O wchodzi: $NaCl$, Na_2SO_4 , K_2SO_4 (który należałoby raczej wiązać w sól podwójną z $MgSO_4$), $FeSO_4$, $MgSO_4$, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, $CaSO_4$, CaO (pochodzący z huminianów) oraz żel krzemionkowy $SiO_2 \cdot aq$.

Z wymienionych minerałów nadają się do zidentyfikowania pod mikroskopem tylko halit, gips i żel krzemionkowy. Inne natomiast minerały, występujące w stanie sproszkowanym lub ziemistym, są bezpostaciowe i bardzo trudne do dokładniejszego oznaczenia.

4. W grupie minerałów rozpuszczalnych w 10 i 20% HCl występuje w znikomej ilości kalcyt, w głównej zaś ich masie o ziemistej budowie dominują siarczany wapnia i magnezu oraz tlenki tych pierwiastków. Cała pozostała masa siarczanów i tlenków wapniowo-magnezowych jest bezpostaciowa, z wyjątkiem kalcytu, bardzo nieznacznych ilości tlenków wapnia i bardzo rzadkich kryształów anhydrytu. W grupie tej występują również: hematyt, magnetyt, opal i metaendelit.

5. W grupie trzeciej minerałów (nierozpuszczalnych w kwasie solnym) stwierdza się: piryt, metachloryt, skalenie (ortoklaz, albit, kwarc oraz niezidentyfikowany mikroskopowo, lecz wyliczony z nierozpuszczalnej w 20% HCl ilości CaO i P_2O_5 , fosforyt (?) lub apatyt(?).

6. Popioły węgla z zachodniej części odkrywki zawierają więcej minerałów detrytycznych, jak kwarcu, skaleni, chlorytu niż popioły węgla z części wschodniej.

7. W analizach mineralnych nie wyodrębniono występujących w popiołach minerałów ciężkich, jak cyrkon, rutyl, lecz zaliczono je albo do kwarcu (cyrkon), albo do hematytu (rutyl).

Gł. Inst. Górnictwa
Nadesłano 28 stycznia 1959 r.

PIŚMIENNICTWO

- HUNGER R. (1957) — Die Facies der Braunkohle als ein bodenkundlichen Problem. *Bergakademie*, 9, nr 1, p. 13—17, Berlin.
- KING J. G., MARIES M. B., CROSSLEY H. E. (1936) — patrz P. Mohrhauer, str. 339—343.
- KUHL J. (1957) — O polskich solnych węglach brunatnych. *Prz. gór.*, 13, nr 7, p. 513—515. Katowice.
- KUHL J. (1958) — Skały ilaste towarzyszące węglom brunatnym w Koninie i możliwości ich wykorzystania. *Mater. budowl.*, 13, nr 1, p. 2—3. Warszawa.
- LISSNER A. (1950a) — Chemische Aufbereitung der Salzkohle. *Bergbau und Energiewirtschaft*, 3, p. 331. Leipzig.
- LISSNER A. (1950b) — Schädliche Salzgehalte der Rohbraunkohle. *Bergbau und Energiewirtschaft*, 3, p. 55—58. Leipzig.
- LISSNER A., RAMMLER E. (1952) — Untersuchungen an Salzkohle der Egelner-Mulde. *Energietechnik*, 2, p. 99—111. Leipzig.
- MEISEL A. (1957) — Rentgenographische Untersuchungen an Braunkohlen filteraschen. *Bergakademie*, 9, nr 7, p. 339—348. Berlin.
- MIELECKI T., KRZYŻANOWSKA W., PERKOWSKA M. (1957) — Popioły węgla okręgu gliwickiego. *Pr. Gł. Inst. Gór.*, [B], Komunikat, nr 203, p. 3—16. Katowice.

- MOHRHAUER P. (1956) — Die mineralischen Bestandteile von Steinkohlen. Bergbau Rdsch., nr 7, p. 335—347, Bochum.
- THIESSEN G. (1934) — patrz P. Mohrhauer, str. 339. (1942) — British standard methods for the analysis and testing of coal and coke Nr 1016. British Standards Institution, Publication Department, London 1942.

Jan KUHL

**CHEMICAL AND MINERALOGICAL STRUCTURE OF ANORGANIC
MINERAL SUBSTANCE FOUND IN KONIN BROWN COAL
(Central Poland)**

Part I Investigations of ashes

Summary

The author has investigated an anorganic mineral substance found in the brown coal of outcrop Niesiusz at Konin in Central Poland. He succeeded in identifying this substance by means of combined methods, consisting of the chemical and microscopic examination of the ashes of the discussed coal types, and of the chemical investigation of the anorganic salts appearing in the crude coal.

The ashes had been obtained from coal dried at 105°C and burned at 550°C. At this temperature the ashes undergo neither clinkering nor fusing, and remain quite loose.

The average chemical composition of these ashes the author presented in the average analyses No. 1 to 6. By microscope he disclosed within these ashes: quartz, feldspars, metachlorite, endelite, calcite, hematite, magnetite, pyrite, gypsum, halite. Identification of further minerals is rather unreliable.

By means of phase chemical analyses in which the ashes are dissolved in H₂O and in 10% and 20% HCl, the author ascertained that the ashes of the investigated coals contain three groups of minerals, i.e.:

- 1) a group of minerals soluble in H₂O,
- 2) a group of minerals soluble in 10% and 20% HCl,
- 3) a group of minerals insoluble in 10% and 20% HCl

The first group comprises: NaCl, Na₂SO₄, K₂SO₄ or (K₂SO₄ . MgSO₄), MgSO₄, FeSO₄, CaSO₄ . 2H₂O, CaSO₄, CaO derived from humic acid salts, and silica alumina gel.

The content of water-soluble minerals in the ashes is about 12 to about 16% by volume.

To the second group belong: calcite, sulphates, calcium and magnesium oxides, hematite, magnetite, halosite, and opal. The volume content of these minerals in the ashes oscillates between 32 and about 57%.

The third group comprises: quartz, feldspars (orthoclase, albite), phosphates (phosphorite?), pyrite, metachlorite (metaclinochlorite).

Tables 1, 3 and 5 present the results of phase chemical analyses of the ashes, while Tables 2, 4 and 6 show the mineral composition of these ashes.

The author ascertained that by the 24 hour action of boiling water upon finely crushed coal the water-soluble minerals may be leached out. The results of these analyses he presents on Tables 7, 8 and 9. To these minerals belong: halite (in some of the samples sylvine, KCl, too), sodium sulphates, sulphates of potassium, magnesium, iron and calcium. The identification of the above mentioned sulphates in the coal proves that in the sulphate groups found in the ashes there appear original sulphates derived from the coal itself, as well as calcium and magnesium sulphates produced during combustion by the action of SO_2 (SO_3) produced from the pyrites contained in the coal, upon the oxides of these elements produced from the humic acid salts or carbonates. This second group of sulphates should be called secondary sulphates.

The average content of water-soluble salts in the coal is about 1.3%; calculated on ashes this shows figures very much resembling the values defining the content of these salts in the ashes produced by combustion of the coal.

When acting upon coal with 10% HCl we introduce into the solution the total amount of CaO and MgO contained in the coal in the form of salts of humic acid and carbonates, as well as a cryptocrystalline variety of pyrite, the so-called melnikovite (Tables 7, 8 and 9). Thus, in the crude coal there exists disulphide of iron in both a cryptocrystalline and an phanerocrystalline form, i.e. in the as pyrite and as marcasite. The complete sulphur content in the investigated coals oscillates between 1.16 and 1.50%, — the content of Fe_2O_3 between 0.96 and 1.97% (Tables 7, 8 and 9). Converting the content of Fe_2O_3 into Fe, and Fe into atomic values, we note that the iron content in the coals is insufficient to bind into disulphide of iron the sulphur left over after forming sulphates. Therefore the balance of sulphur, remaining after formation of iron disulphide, should be looked upon as organic sulphur; there also may exist a certain amount of elementary sulphur. This problem should be cleared up by means of further investigations.

From the analysis of the aqueous extract and in the 10% HCl (Tables 7, 8 and 9) it appears that the content of sodium chlorides and calcium carbonates is higher in the crude coal than in its ashes, obtained at the temperature of 550°C. This phenomenon should be ascribed to losses caused by thermal dissociation of these mineral components during combustion of the coal.

Owing to their content of NaCl and KCl, the coal types from outcrop Niesłusz at Konin should be considered as salt coals, in the strict sense of this expression. However, their salt content is so small that for all practical purposes they might be considered saltless coals, — the more so since they do not contain any salts sodium nor of potassium of humic acid which are no less harmful than are chlorides.