

Геол. ан. Балк. полуос. Ann. Geol. Penins. Balk.	62	375–389	Београд, децембар 1998 Belgrade, Decembre 1998
-----------------------------------------------------	----	---------	---------------------------------------------------

УДК 552.576.1:66.097(497.11–11)

Оригинални научни рад

ЛЕЖИШТА МИНЕРАЛНИХ СИРОВИНА – GITES MINERAUX

ПЕТРОГРАФСКЕ ПРОМЕНЕ КОСТОЛАЧКОГ МЕКОГ МРКОГ УГЉА ПРИ КАТАЛИТИЧКОЈ ХИДРОГЕНИЗАЦИОНОЈ ЛИКВЕФАКЦИЈИ

од

Марка Ерцеговца*, Богдана Алексића**, Олге
Цветковић***, Бранислава Марковића**, Бојане
Алексић** и Драгомира Виторовића***

У оквиру проучавања могућности добијања течних горива хидрогенизационом ликвефацијом домаћих угљева, у овом раду је лабораторијски испитиван меки мрки угаљ из костолачког лежишта (Дрмно, Србија). Каталитичка хидрогенизација угља је извођена на температури до 440°C и притиску до 15,0 МПа, у трајању до 8 часова. Чврсти остатак угља, заостао по одвајању течних производа и катализатора, испитиван је микроскопски, па су петрографске промене, корелисане са условима ликвефације и релевантним хемијским подацима, коришћене за утврђивање реактивности костолачког угља при каталитичкој хидрогенизационој ликвефацији. Уочено је да се чврсти остатак састоји од зрна различитих врста измењеног угља и новонасталих врста, као и минералног материјала. Идентификовано је 12 различитих категорија зрна и њихов петрографски састав и оптичке особине су детаљно анализирани.

Мали удео зрна неизреаговалог или делимично изреаговалог угља у чврстим остацима био је потврда високе реактивности костолачког угља у процесу ликвефације. Удео зрна изреаговалог угља, која постају у почетном ступњу хидрогенизације, није много зависио од експерименталних услова, указујући на сличан степен разлагања угља без обзира на примењене услове. Зрна гранулованог остатка садржавала су и угљену супстанцу, али је одређивање њене количине било тешко јер је било немогућно да се прецизно одреди садржај минералних примеса. Одсуство хумопласта међу зрнима такође је указивало на добру реактивност овог угља. Најзад, мало учешће кокса и полукокса у чврстим остацима, било је још једна потврда доброг избора услова ликвефације, при којима је смањена могућност стварања мезофазних производа.

Кључне речи: меки мрки угаљ, ликвефација, чврсти остатак, микропетрографска анализа, Костолац.

Имајући у виду доказане геолошке резерве меког мрког угља (лигнита) из Костолаца и потребе да се нискокалорични угљеви са већим садржајем минералних примеса рационалније користе као оплемењене сировине, детаљно су испитане могућности његовог коришћења за добијање течних горива каталитичком хидрогенизацијом. Испитивања представљају део програма проучавања могућности ликвефације домаћих угљева (Vitorović et al., 1991; 1994).

* Институт за регионалну геологију и палеонтологију Рударско–геолошког факултета Универзитета у Београду, Каменичка б. 11 000 Београд.

** ИХТМ, Центар за катализу и хемијско инжењерство, Његошева 12, 11 000 Београд.

*** ИХТМ, Центар за хемију, Његошева 12, 11 000 Београд.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

За каталитичку хидрогенизацију одабран је средњи узорак равног угља са површинског копа Дрмно (Костолац) осушен на ваздуху и уситњен на $-160 \mu\text{m}$. Карактеристике испитиваног узорка приказане су у табели 1.

Табела 1. Карактеристике узорака равног угља ($-160 \mu\text{m}$) из Костолаца
Table 1. The characteristics of the sample of raw coal from Kostolac

Мацерали и минерали (Macerals and Minerals)		запр. % (vol. %)
Хуминит (Huminite)		72,0
	Текстинит (Textinite)	18,0
	Улминит (Ulminite)	24,0
	Атринит (Atrinite)	9,0
	Денсинит (Densinite)	10,0
	Гелинит (Gelinite)	11,0
Липтинит (Liptinite)		4,0
Инертините (Inertinite)		3,0
Минерали (Minerals)		21,0
	Глина (Clay)	19,0
	Пирит (Pyrite)	2,0
	Карбонати (Carbonate)	траг (trace)
Индекс гелификације (Gelification index)		1,5
Рефлексија хуминита (Huminite reflectance; R _r %)		0,28
Садржај ксилита (mas. %; Xylite wt %)		37,0
Пепео – на сув угаљ, мас. % (Ash, dry basis wt %)		29,2

Угљена материја костолачког угља одликује се релативно ниским степеном гелификације (1,5) с обзиром на повећано учешће текстинита и атринита (табела 1). Удео гелифицираних мацерала је 45 запр. %, а негелифицираних око 30%. Садржај ксилита је око 37 мас. %. Према рефлексији хуминита од $0,28 \pm 0,05\%$ R_r и садржају испарљивих материја од око 58,0 мас. % (на угаљ без влаге и пепела) испитивани узорак припада неким мрким угљевима.

Хидрогенизациона ликвефакција угља је вршена провођењем водоника кроз суспензију спрашеног угља у тетралину у присуству катализатора у интервалу температуре од $365\text{--}440^\circ\text{C}$ и притиска од $13,5\text{--}15,0 \text{ MPa}$, при чему су реактанти држани под стационарним условима 1 до 8 часова. Поступак ликвефакције и начин одвајања производа од чврстог остатка детаљно су описани у ранијим радовима (Vitorović et al., 1991; 1994).

Микропетрографске анализе равног угља и чврстих остатака после ликвефакције извршене су на препаратима за одбијену светлост. Од сваког узорка анализирана су по два препарата са по 500 мерења према стандардима ИССР (ИССР, 1971). При анализи мацерала и минерала, као и за рефрактометријска мерења хуминита–витринита (одређивање степена карбонификације) коришћени су стандарди ISO–7404 и JUS–ВН. В 393.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Преглед услова под којима је вршена ликвифакција и резултати анализа чврстих остатака дати су у табели 2.

Табела 2. Реакциони услови и хемијска анализа (мас.%) чврстог остатка угља после ликвифакције
Table 2. Reaction conditions and the chemical analysis (wt %) of the solid coal residue after the liquefaction process

Оглед (Experiment)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
Реакциони услови (Reaction conditions)	t (°C)	365	400	420	440	400	400	400	365	400	420
	p (MPa)	13,5	13,5	13,5	13,5	13,5	13,5	13,5	15,0	15,0	13,5
	τ (h)	4	4	4	4	1	6	8	4		1
Чврсти остатак* (Solid residue)		42,0	43,8	40,6	36,4	43,6	40,2	37,6	42,8	41,2	39,6
Пепео у чврстом остатку (Ash in the solid residue)		63,8	67,0	67,1	72,7	68,2	72,6	73,7	66,7	71,6	70,6
Органска супстанца у чврстом остатку (Organic matter in the solid residue)		19,2	19,8	16,4	13,6	18,3	13,8	12,4	19,2	16,1	14,1

* у односу на полазну масу сувог угља (са пепелом)

* concerning initial mass of dry coal (with ash)

Приноси течних и гасовитих производа при ликвифакцији костолачког угља анализирани су посебно и описани у раду Aleksic et al. (1997).

Количина чврстог угљеног остатка (без влаге и пепела) смањује се са повишењем температуре при константном реакционом времену (табела 2, огледи 1–4 и 8–9), као и са продужетком времена реакције на константној температури (табела 2, огледи 5–7). Ове промене су релативно мале (реда неколико мас. процената) у односу на укупну промену полазне угљене масе од око 80% која се углавном одиграва у току почетног ступња ликвифакције. То значи да је реактивност угља у контакту са растварачем и водоником велика већ при загревању до 365°C и у времену од 1 часа, а да се даље током процеса међупроизводи разлажу и хидрогенизују претварајући се у течне и испарљиве производе. У овим процесима учествују и мацерали из унутрашњости зрна угља.

Под различитим експерименталним условима угљена материја трпи промене које условљавају стварање нових категорија зрна. Микроскопском анализом идентификовано је 12 категорија зрна (Guyot & Diessel, 1981; Ерцеговац, 1986; Vitorovic et al., 1994). Процентуално учешће идентификованих категорија зрна у чврстим остацима приказано је у табели 3, а њихов микроскопски изглед на сликама 1 и 2.

Према генези, зрна се могу сврстати у три подгрупе: неликвификовани угљени и нерастворни материјал (зрна категорије 1, 8, 9, 11 и 12), материјал измењен дејством растварача и водоника (категије 2, 3 и 4) и материјал измењен дејством топлоте (категије 5, 6, 7, 10 и делимично 12).

Неизреговали угљ и делимично изреговали угљ (кат. 1; слика 1/1, 2, 3), заступљени су са испод 1,5 запр. %; у неким огледима нису уопште нађени.

Реаговали угљ (кат. 2; слика 1/4, 5) обухвата зрна значајно измењеног угља у којима се више не препознају мацерали хуминитске и липтинитске групе. Она су сива, порозна су и одликују се ниском рефлексijом. У њима се повремено уочавају асфалтени (кат. 4; слика 1/5) и веће вакуоле настале при волатилизацији. Претпоставља се да је овај тип зрна настао у почетном стадијуму хидрогенизације. У свим огледима ова категорија зрна нађена је у релативно високим процентима (35,0–42,0 запр. %).

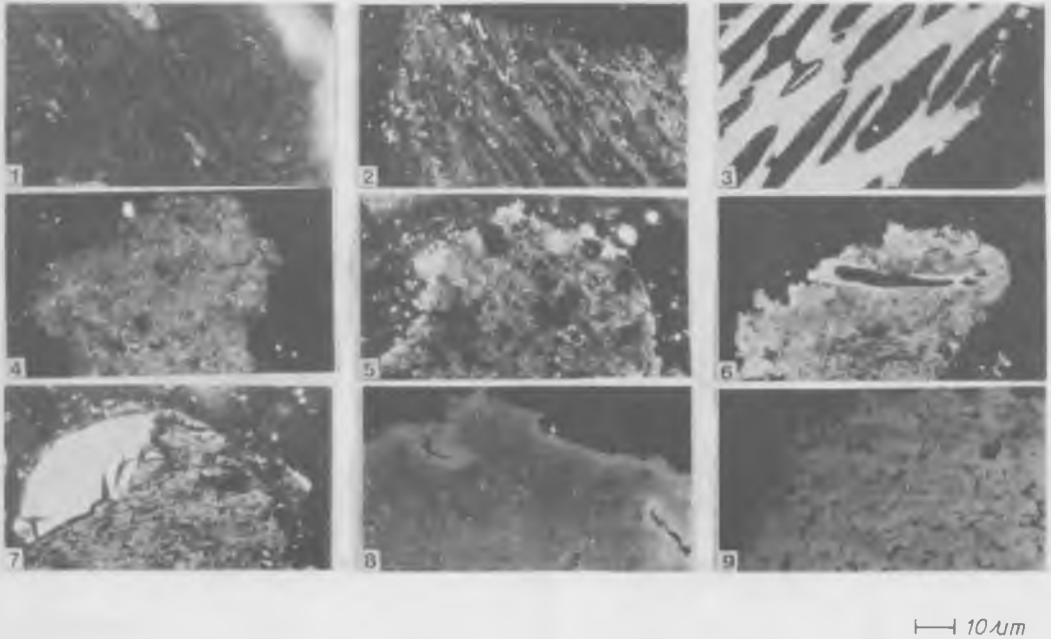
Табела 3. Петрографски састав и оптичке особине остатка после хидрогенизације костолачког угља
 Table 3. Petrographic composition and optical characteristics of the solid residues of the Kostolac coal remaining after the liquefaction process

Образложење (Experiment)		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
КАТЕГОРИЈЕ ЗРНА (зирр. %) CATEGORIES OF GRAINS (vol. %)	t (°C)	365	400	420	440	460	400	400	365	400	420	
	P (МПа) P _r (h)	13,5 4	13,5 4	13,5 4	13,5 4	13,5 1	13,5 6	13,5 8	15,0 4	15,0 4	15,0 4	13,5 1
1	Неизреатовани и делимично изреатовани угљ (Nonreacted and partly reacted coal)	0,5	1,0	1,0	-	0,5	-	-	-	1,0	0,5	
2	Реатовани угљ (Reacted coal)	36,0	35,0	35,0	37,0	40,5	36,0	40,0	42,0	36,0	40,0	
3	Изотропни хумопласти (Isotropic humoplasts)	-	-	траг (trace)	траг (trace)	-	-	-	-	траг (trace)	-	
4	Асфалтени (Asphaltenes; pitch like material)	траг (trace)	1,5	0,5	-	1,0	-	1,5	траг (trace)	-	1,5	
5	Ценофере (Cenospheres; iso)	1,5	1,5	1,0	1,0	1,5	0,5	-	1,5	0,5	1,5	
6	Полукокс (Semicoke; iso)	0,5	2,0	2,0	1,5	2,0	0,5	2,0	1,5	1,5	0,5	
7	Кокс (Coke; aniso)	3,5	1,5	траг (trace)	2,0	-	-	-	-	-	-	
8	Изотропна порозна зрна (Isotropic grains; porous, A-type)	1,5	3,0	1,0	3,0	5,0	7,0	4,0	6,0	1,5	4,0	
9	Изотропна хомогена зрна (Isotropic homogenous grains; high % Rr)	3,0	2,5	6,0	2,0	2,5	3,0	1,5	3,0	2,0	2,0	
10	Грануловани остатак (Granular residue)	27,0	30,0	30,0	28,0	25,0	20,0	25,0	27,0	27,0	21,0	
11	Фрагменти (Fragments) < 0,01 mm	9,5	6,0	7,5	6,0	3,5	8,0	6,0	2,0	5,0	4,0	
12	Минералне материје (Mineral matter)	Глина (Clay)	12,0	9,0	10,0	15,0	13,0	17,0	14,0	11,0	19,0	20,5
		Пирит (Pyrite/pyrrhotite)	5,0	6,5	6,0	4,5	5,5	8,0	6,0	6,0	7,0	4,5

Нерастворни материјал (Undissolved material) 1, 8, 9, 11 и (and) 12

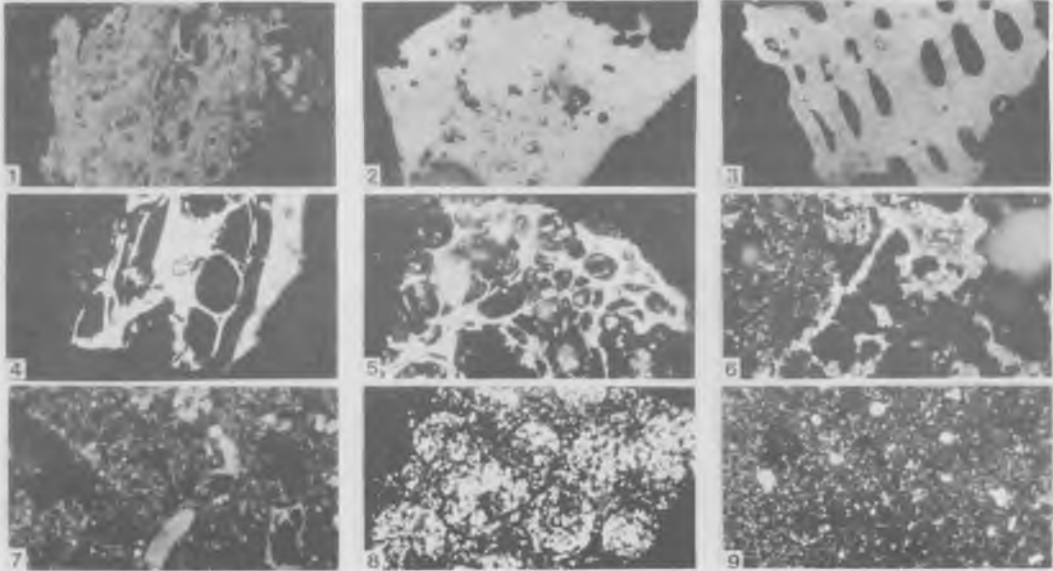
Растворни материјал (Soluble material) 2, 3 и (and) 4

Термички измењени материјал (Heat affected material) 5, 6, 7, 10 и (and) 12



Сл. 1. Микроскопски изглед равног угља из Костолаца и чврстог остатка после ликвифације: (1) текстинит са резинитом (равни угља); (2) улминит, гелинит, кутинит, детринит и инертдетринит (равни угља); (3) фузинит (равни угља); (4) изреаговали угља (чврсти остатак из експеримента 1); (5) изреаговали угља са асфалтенима (?), поре и карбонизирани спољашњи зид (експеримент 10); (6) иста категорија зрна са карбонизираним спољашњим зидом и порам (експеримент 10); (7) помешана зрна: изреаговали угља и изотропно хомогено зрно са високом рефлексијом (лево; експеримент 6); (8) изреаговали угља: почетак стварања специфичне категорије изотропних зрна - А тип са појавом оксидације (експеримент 7); (9) карактеристичан изглед "оксидисаних" зрна - А тип са специфичним порам (експеримент 6). Одбијена светлост, уље, $\times 170$.

Fig. 1. Microscopic view of the raw coal from Kostolac (Dmno) and the solid liquefaction residues: (1) textinite with resinite (raw coal); (2) ulminite, gelinite, cutinite, detritite and interodetritite (raw coal); (3) fusinite (raw coal); (4) reacted coal (solid residue in experiment 1); (5) reacted coal with pitch-like material (? asphaltenes), degasification pores and occurrence of carbonized outer wall (experiment 10); (6) the same category of grains with a carbonized outer wall and pores (experiment 10); (7) mixed grains: reacted coal and highly reflecting isotropic homogenous grains (left; experiment 6); (8) reacted coal: beginning of formation of specific category of grains-isotropic type A (experiment 7); (9) characteristic view of specific category of "oxidized" grains with cracks-type A (experiment 6). Reflected light, oil, $\times 170$.



— 10 μm

Сл. 2. Микроскопски изглед чврстог остатка из ликвифације угља из Костолца (Дрмно): (1) порозна изотропна зрна делимично карбонизирана са ниском рефлексијом (чврсти остатак из експеримента 1); (2) изотропна јако карбонизирана зрна са високом рефлексијом (експеримент 10); (3) порозна изотропна зрна са карактеристичном фузинитском структуром (експеримент 7); (4) и (5) изотропна зрна са мрежастом структуром (са вакуолама—црне шупљине); полукокс (?) (експеримент 5); (6) "прелазни стадијум" ка стварању полукокса у гранулованом остатку (експеримент 1); (7) помешана зрна: изреаговали угаљ (сиво), ценосфере (лево) и хумопласти у гранулованом остатку (експеримент 7); (8) пирит—пирхотит (експеримент 10); (9) агломерирана минерална материја (глина) са различитим фрагментима (експеримент 10). Одбијена светлост, уље, $\times 170$.

Fig. 2. Microscopic view of the solid liquefaction residues from Kostolac coal (Drmino): (1) porous isotropic partly carbonized grains with low reflectance (solid residue in experiment 1); (2) isotropic highly carbonized grains with high reflectance (experiment 10); (3) porous isotropic grains with characteristic "fusinite structure" (experiment 7); (4) and (5) porous isotropic grains showing vacuole development (black holes)—semi-coke (experiment 5); (6) "transition stage" to semi-coke formation between the granular residues (experiment 1); (7) mixed grains: reacted coal (gray), simple cenospheres (left) and individual and coalesced humoplasts between the granular residues (experiment 7); (8) pyrite-pyrhotite agglomerate (experiment 10); (9) agglomerated mineral basis containing different fragments (white; experiment 10). Reflected light, oil, $\times 170$.

Посебну категорију нерастворних зрна у чврстим остацима представљају изотропна зрна сиве боје са карактеристичним порама (кат. 8; A-тип, слика 1/8, 9) која се јављају у различитим количинама (1,0–7,0 запр. %). Ова група зрна се вероватно такође ствара у почетним фазама ликвифакције.

Изотропни хумопласти (кат. 3; слика 2/7) запажени су само у траговима.

Асфалтени или смолама сличне материје (кат. 4; слика 1/5), који су највероватније производ трансформације аморфног липтинитског материјала, запажени су у зрнима измењеног угља у веома малој количини (мање од 1,5 запр. %).

Категорије термички измењених зрна (**ценосфере**, **полукокс**, **кокс** и делимично **грануловани остатак**) нађене су у чврстим остацима у променљивим и ниским процентима. **Изотропне ценосфере** (кат. 5; слика 2/7), као производи мезофазе, окарактерисане су малим димензијама и танким зидовима који су најчешће слабо карбонизирани (беле су боје са релативно високом рефлексијом). Ова зрна настају као последица интензивне волатилизације. Њихов садржај је такође мањи од 1,5 запр.%. Зрна **изотропног полукокса** са мрежастом структуром и високим степеном рефлексије (кат. 6; слика 2/4 и 5) нађена су у свим чврстим остацима у износима од 0,5–2,0 запр. %. Стварање ценосфера и полукокса указује на постојање мезофазног механизма који је мање изражен код овог, меког мрког угља, у односу на тврде мрке угљеве (Vitorović et al., 1991). **Анизотропни кокс** је запажен у траговима изузев у три огледа где га има 1,5–3,5 запр. % (табела 3). Полукокс и кокс могу да настану као резултат израженијег мезофазног ефекта рекондензације (реполимеризације) раствореног и хидрогенизованог материјала или агломерације фрагмената угља.

Хомогена изотропна зрна високе рефлексије (кат. 9; слика 1/7 и слика 2/2) нађена су у свим чврстим остацима и то у различитим износима (1,5–6,0 запр. %). Механизам њиховог стварања није још објашњен; постоје индикације да се њихов настајак такође може довести у везу са мезофазним механизмом, односно са процесима карбонизације.

Грануловани остатак (кат. 10; слика 2/7) представља доминантну категорију зрна (20,0–30,0 запр.%) са делимично порозном структуром и знатним садржајем минералних компонента чији се удео не може одредити микроскопски. Поред глине и шрита грануловани остатак садржи и зрна реактовог угља, хумопласте, ценосфере, изотропска хомогена зрна и фрагменте мање од 0,01 mm. Оптичке особине и морфографски изглед зрна гранулованог остатка показују ограничени мезофазни утицај што може да укаже на њихову могућу трансформацију у нове производе при оптималним термичким условима. Постајак гранулованог остатка није у потпуности објашњен. Ова категорија може настати агломерацијом зрна измењеног хуминита, инертинита и минералних материја (претежно глине). На вишим температурама (420°C) грануловани остатак обично показује порозну структуру и већу рефлексију стопљених делова. Стварање гранулованог остатка било је израженије при хидрогенизацији колубарског угља (Vitorović et al., 1994).

Фрагменти димензија испод 0,01 mm (кат. 11; слика 2/9) највероватније потичу од инертинита (инертодетринита) или других повоформираних зрна. Има их у свим чврстим остацима, у износима од 2,0–9,5 запр. %.

Минералне материје (глина и пирит; кат. 12; сл. 2/8, 9) показују практично исте морфографске и оптичке карактеристике независно од услова ликвифакције. Удео глине је од 9,0–20,5 запр. %, а пирита 4,5–8,0 запр. %.

Промене петрографског састава чврстих остатака при варирању реакционих услова посматране су у следећим серијама експеримента:

а) промена реакционе температуре при константном притиску (13,5 МПа) и реакционом времену (4 h): огледи 1–4 (табела 3);

б) промена реакционог времена (1–8 h) при константним осталим условима (400°C и 13,5 МПа): огледи 2, 5, 6 и 7 (табела 3);

ц) промена реакционе температуре (365–400°C) при вишем константном притиску (15,0 МПа) и константном реакционом времену (4 h): огледи 8 и 9 (табела 3).

Понашање меког мрког угља из Костолца (Дрмно) праћено је нарочито преко неких од идентификованих категорија зрна.

Мало учешће зрна категорије 1–неизреаговали и делимично изреаговали угаљ (табела 3), указује на добру реактивност угља у свим испитиваним условима.

Порозна зрна изреаговалог угља, чији удео у чврстим остацима је висок (кат. 2 – табела 3), указују на сличан начин разлагања угља под дејством растварача. Изузетно, под вишим притиском (15,0 МПа, огледи 8 и 9; табела 3) учешће овог типа зрна опада са повишењем температуре, што може да укаже на другачији начин разлагања угља на вишем притиску.

Трећа категорија зрна од значаја у квантитативном смислу је грануловани остатак (кат. 10; табела 3), али је и њен удео практично уједначен и независтан од примењених експерименталних услова.

Што се тиче осталих категорија зрна сврстаних у подгрупу неликвификованог материјала (табела 3), изгледа да су захваљујући специфичном саставу и особинама меког мрког угља из Костолца, неки делови угљене материје трансформисани у одређене категорије зрна већ у почетном ступњу ликвифакције – на најнижим примењеним температурама и притисцима и у најкраћем времену, и да се даље нису ни мењали. Изотропни хумопласти и асфалтени класификовани су као материјали настали под дејством растварача (категорија 3 и 4; табела 3). Добру реактивност костолачког угља и ефикасност ликвифакције потврђује одсуство изотропних хумопласта у чврстим остацима. При ликвифакцији меких мрких угљева из Колубаре (Тамнава) под истим условима (Vitošević et al., 1996), добивени су чврсти остаци који су садржавали више хумопласта (4,0–6,0 запр. %), што указује на разлике у генези и саставу између ова два мека мрка угља на истом степену карбонификације. И тиме је доказан значај микронетрографске анализе у иситивању понашања различитих угљева при ликвифакцији.

Веома мали садржај асфалтена у чврстим остацима указује на висок степен конверзије меког мрког угља Костолац при ликвифакцији.

Поред гранулованог остатка, дејством топлоте створане су и друге категорије зрна као што су ценосфере, полукокс и кокс (кат. 5, 6 и 7; табела 3). Са повишењем температуре и продужетком реакционог времена запажено је извесно снижење удела ценосфера што указује на континуалну волатилизацију. Мали садржај полукокса и кокса у чврстим остацима је још један доказ доброг избора експерименталних услова при којима је избегнута нежељена појава коксовања.

ЗАКЉУЧАК

Микронетрографском анализом чврстих остатака угља после ликвифакције идентификовано је 12 категорија зрна. За интерпретацију понашања угља у процесу ликвифакције угља Костолац од нарочитог значаја су категорије неизреаговалог или делимично изреаговалог угља, изреаговалог угља, као и гранулованог

остатка. Врло мало учешће неизреаговалог или делимично изреаговалог угља потврђује погодност примењених реакционих услова као и високу реактивност угља Костолац у процесу каталитичке хидрогенизације. Није утврђена зависност удела зрна изреаговалог угља од експерименталних услова, што указује на приближно једнак степен разлагања угља под примењеним условима, односно на претпоставку да је ова категорија зрна формирана у почетном ступњу реакције. Одсуство хумопласта потврђује добру реактивност угља Костолац–Дрмно. Промене у садржају ценосфера указују на континуалну волатилизацију током ликвифакције. Мало учешће полукокса и кокса у чврстим остацима потврђује погодност угља Костолац за добијање течних производа у примењеном процесу ликвифакције.

Извршена испитивања су доказала значај микропетрографске анализе као комплементарне методе при испитивању понашања угља у процесу ликвифакције.

ЛЕЖИШТА МИНЕРАЛНИХ СИРОВИНА – GITES MINERAUX

PETROGRAPHIC CHANGES OF THE KOSTOLAC MINE SOFT BROWN
COAL DURING CATALYTIC HYDROLIQUEFACTION

by

Marko Ercegovac^{*}, Bogdan Aleksic^{**}, Olga Cvetkovic^{***},
Branislav Markovic^{**}, Bojana Aleksic^{**} and
Dragomir Vitorovic^{***}

Investigations of the soft brown coal from the Kostolac Mine (Drmino, Serbia) were carried out in this paper, aimed at obtaining liquid fuels by catalytic hydrogenation. The experiments were carried out at temperatures up to 440°C and pressures up to 15.0 MPa, for periods up to 8h. The solid coal residues, remaining after the separation of liquid products and the catalyst, were examined microscopically. The observed petrographic changes, correlated with the reaction conditions as well as relevant chemical data, were used for the estimation of the Kostolac coal reactivity in the catalytic hydroliquefaction process. The solid residues were found to consist of different kinds of grains of modified coal and newly formed types of grains, as well as mineral matter. Twelve different categories of grains were identified and their petrographic composition and optical properties were analyzed in detail.

A small participation of grains of nonreacted or partly reacted coal in the solid residues confirmed a high reactivity of the Kostolac coal in the liquefaction process. The proportion of the grains of reacted coal, formed during the initial stages of hydrogenation, did not depend much on the experimental conditions, indicating a similar desintegration degree of the coal regardless of the reaction conditions. The grains of granular residue contained coal substance as well. However, the determination of its proportion was difficult, since it was impossible to determine precisely the content of mineral ingredients. The fact that humoplasts were not observed among the grains also suggested that the reactivity of this coal was good. Finally, small participation of coke and semi-coke in the solid residues was another approval of appropriate selection of liquefaction conditions, which led to reduced formation of mesophase products.

Key words: soft brown coal, liquefaction, solid residue, micropetrographic analysis, Kostolac.

Considering the high geological reserves of the soft brown coal (lignite) from Kostolac, as well as the general necessity of improving the quality of low-calorie coals con-

^{*} University of Belgrade, Faculty of Mining and Geology, Institute of Regional Geology and Paleontology, Kamenička 6, 11000 Belgrade.

^{**} IChTM, Center of Catalysis and Chemical Engineering, Njegoševa 12, 11000 Belgrade.

^{***} IChTM, Center of Chemistry, Njegoševa 12, 11000 Belgrade.

taining high amounts of mineral constituents, possibilities of obtaining liquid fuels from this coal were investigated in detail by catalytic hydrogenation. These investigations represent one part of a research programme involving catalytic hydroliquefaction of domestic coals (Vitorovic et al., 1991; 1994).

EXPERIMENTAL

An average sample of the raw coal originating from the open-pit mine Drmno (Kostolac) was used in all experiments. The sample was air-dried and pulverized to $-160\ \mu\text{m}$. The characteristics of the investigated sample are shown in Table 1.

The hydroliquefaction process was carried out by passing a stream of hydrogen through a tetralin dispersion of pulverized coal in the presence of a catalyst. In a series of experiments the temperature range was $365\text{--}440^\circ\text{C}$ and the range of pressure was $13.5\text{--}15.0\ \text{MPa}$. The reactants were held under stationary conditions for 1–8 hours. Experimental details involving the separation of liquid products from the solid residue were described in earlier papers (Vitorovic et al., 1991; 1994).

Micropetrographic analyses of the raw coal and the solid liquefaction residues were carried out in reflected light. Two preparations were analyzed from each sample by 500 measurements according to ICCP 1971 standards. ISO-7404 and JUS-BH. B 393 standards were used for the analyses of macerals and minerals, as well as for the reflectometric measurements of huminite-vitrinite.

RESULTS AND DISCUSSION

The reaction conditions and the results of the chemical analyses of the solid residues are reviewed in Table 2.

Different experimental conditions led to changes of the coal substance and to formation of new categories of grains. Twelve grain categories were identified by microscopic analysis (Guyot & Diessel, 1981; Ercegovac, 1986; Vitorovic et al., 1994). The proportions of individual types of grains in the solid residues are shown in Table 3, and their microscopic view in Figures 1 and 2.

According to their geneses, the grains may be classified into three subgroups: nonliquefied coal and insoluble material (grain cat. 1, 8, 9, 11 and 12), the material modified by the influence of the solvent and hydrogen (cat. 2, 3 and 4), and the material produced by the influence of heat (cat. 5, 6, 7, 10 and partly 12).

The following results were observed.

Nonreacted and partly reacted coal (Figs. 1/1, 2 and 3), was estimated at $<1.5\ \text{vol}\%$ in the residues of all ten experiments. In four experiments they were not observed at all.

Reacted coal (Fig. 1/4 and 5) comprising grains of substantially changed coal, most often gray in color, contained radically altered huminite and liptinite macerals as well as infrequent appearances of asphaltenes, and involved pores due to volatilization. It is supposed that this type of grains is formed in early stages of hydrogenation. High proportions of this type of grains were observed ($35.0\text{--}42.0\ \text{vol}\%$).

Isotropic humoplasts (Fig. 2/7) were observed in traces.

Asphaltenes, pitch-like material (Fig. 1/5), related to the grains of changed coal, are tentatively supposed to originate from amorphous liptinitic material. Very low proportions of asphaltenes (<1.5 vol%) were observed.

Cenospheres (isotropic) (Fig. 2/7), as mesophase products, are characterized by small dimensions and thin noncarbonized walls indicative of gradual but intensive volatilization at relatively low temperatures. Cenospheres were estimated at <1.5 vol%.

Semi-coke (isotropic) (Figs. 2/4 and 5), representing altered coaly material of high reflection, and characterized by a very porous structure, was observed in the range of 0.5–2.0 vol%. Formation of cenospheres and semi-coke suggested the existence of mesophase mechanism, which was much less pronounced with this soft brown coal compared to hard brown coals (Vitorović et al., 1991).

Coke (anisotropic) was observed in traces, except in three out of ten experiments (1.5–3.5 vol%). Both semi-coke and coke might result from a more pronounced mesophase effect, i.e. recondensation (repolymerization) of the dissolved and hydrogenated material or agglomeration of coal fragments.

Isotropic grains, type A (Fig. 1/8 and 9), representing a specific category of porous grains, probably also originating in early liquefaction stages, were found in the solid residues of all ten experiments but in varying proportions (1.0–7.0 vol%).

Homogenous isotropic grains of high reflection (Figs. 1/7 and 2/2) participated in all solid residues (1.5–6.0 vol%).

Granular residue (Fig. 2/7) represented an important and dominant grain category (20.0–30.0 vol%) of partly porous structure and contained a significant amount of mineral components whose proportion could not be estimated microscopically. In addition to clays and pyrite, the granular residue contained grains of reacted coal, humoplasts, cenospheres, isotropic homogenous grains and fragments of <0.01 mm size. The optical properties and the morphographic view of these grains demonstrated limited mesophase effects which indicated possible transformation into new products under more drastic thermal conditions.

Fragments of <0.01 mm grain size (Fig. 2/9) consisted of inertinite and/or other newly formed grains and participated in the range of 2.0–9.5 vol%.

Mineral matter (clay and pyrite) (Figs. 2/8 and 9) exhibited practically the same optical characteristics independently of the experimental conditions. The proportion of clay was estimated at 9.0 to 20.5 vol%, and that of pyrite at 4.5 to 8.0 vol%.

The changes in petrographic composition of the solid residues, due to variation of reaction conditions, were followed in several series of experiments:

a) Varying the reaction temperature from 365° over 400° and 420° to 440°C, at constant pressure (13.5 MPa) and reaction time (4h): experiments 1–4, respectively (Table 3);

b) Varying the reaction time (coal residence time) from 1h, over 4h and 6h to 8h, at constant temperature (400°C) and pressure (13.5 MPa): experiments 5, 2, 6 and 7, respectively (Table 3);

c) Increasing the reaction temperature from 365° to 400°C, at higher constant pressure (15.0 MPa) and constant 4h residence time: experiments 8 and 9, respectively (Table 3).

Several categories of identified grains were particularly illustrative for the behavior of the Kostolac (Drmino) soft brown coal.

Small participation of category 1 grains, i.e. nonreacted and partly reacted coal (Table 3), indicated a good reactivity of this coal under all of the applied experimental conditions.

A high proportion of porous grains of reacted coal (cat. 2, Table 3), suggested that the effect of the solvent on the coal was similar in all experiments. Exceptionally, at higher pressure (15.0 MPa, experiments 8 and 9, Table 3), the participation of this type of grains was lower with increasing the temperature. This fact might indicate a difference in the disintegration of this coal at higher pressures.

The granular residue (cat. 10, Table 3) represented the third quantitatively important category of grains. However, its proportion was practically independent on the experimental conditions applied in this paper.

Due to the specific composition and properties of the Kostolac soft brown coal, the rest of the grains classified in the subgroups of nonliquefied coal suggested that some portions of the coal substance were transformed into certain categories of grains in the first stages of liquefaction at the lowest temperature and pressure and during the shortest period of time, and did not change any more during the later stages of the process.

A good reactivity of the Kostolac coal and a high efficiency of the liquefaction process were corroborated by the absence of isotropic humoplasts in the solid residues. A very small content of asphaltenes in the solid residues also indicated a high conversion degree of the Kostolac soft brown coal in this process.

In addition to the granular residue, other categories of grains were formed by the influence of heat, such as cenospheres, semi-coke and coke (Table 3). By increasing the temperature and prolonging the reaction time, certain decrease in the proportion of cenospheres was observed, indicating continuous volatilization. Small contents of semi-coke and coke in the solid residues represented additional proofs of a proper choice of experimental conditions avoiding unwanted coking.

CONCLUSION

Twelve categories of grains were identified by micropetrographic analysis in the solid residues remaining in the Kostolac coal hydroliquefaction process. The interpretation of the behavior of the Kostolac coal in the liquefaction process was particularly based on the categories of nonreacted and partly reacted coal, reacted coal, as well as the granular residue. Very small participation of nonreacted or partly reacted coal confirmed the appropriateness of the reaction conditions as well as the high reactivity of the Kostolac coal in the process of catalytic hydrogenation. The proportion of the grains of reacted coal did not depend on the experimental conditions, indicating a similar degree of coal disintegration under all applied experimental conditions, and suggesting that this category of grains might have been formed in the initial stages of the process. The absence of humoplasts corroborated the good reactivity of the Kostolac-Drmino coal. The observed change in the proportion of cenospheres indicated continuous volatilization during the whole liquefaction process. Small participation of semi-coke and coke in the solid residues confirmed the suitability of the Kostolac coal to be liquefied under the conditions applied in this paper. Micropetrographic analysis was shown to be important as complementary method for the

investigation of the coal behavior during the process of liquefaction by catalytic hydrogenation.

Translated by D. Vitorovic

ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

- Aleksic B.R., Ercegovac M.D., Cvetkovic O.G., Markovic B.Z., Aleksic B.D. & Vitorovic K.D., 1997: Direct hydroliquefaction of a low rank soft brown coal (предато у штампу у Fuel Processing – submitted for press in Fuel Processing).
- Ерцеговац М.Д. (=Ercegovac), 1986: Хидрогенизација мрких и каменних угљева са становишта компаративних проучавања њиховог петрографског састава и чврстог остатка.– Геол. ан Балк. полуос., 50, 419–445, Београд.
- Guyot R.E. & Diessel C.F.K., 1981: Petrographic studies on insoluble residues of hydrogenated coals.– Int. J. Coal Geol., 1, 197–207.
- ICCP, 1971: Internationales Lexikon fuer Kohlenpetrologie 2. Ausgabe, Paris, Centre National de la Recherche Scientifique, 1963, und Ergaenzungen Band zur 2. Ausgabe, 1971, Paris.
- Vitorovic D., Aleksic B.R., Kontorovič S.I., Aleksic B.D., Ercegovac M.D., Markovic B.Z., Bogdanov S.S. & Cvetkovic O.G., 1991: Liquefaction of brown coal prepared by grinding under different conditions.– Fuel, 70, 849–855.
- Vitorovic D.K., Aleksic B.R., Ercegovac M.D., Aleksic B.D., Kontorovič S.I., Markovic B.Z., Cvetkovic O.G. & Mitrovski S.M., 1994: Liquefaction behaviour of Kolubara soft brown coal.– Fuel, 73, 1757–1765.
- Vitorovic D., Aleksic B.R., Ercegovac M.D., Markovic B.Z., Cvetkovic O. & Aleksic B.D., 1996: Catalytic hydrogenation of Tamnava (Yugoslavia) soft brown coal – J. Serb. Chem. Soc., 61, 129–136.