

Solfo organico negli strati di carbone di un foro di sonda del bacino del Sulcis (Sardegna sud-occidentale)

MICHELE AGUS

Centro Studi Geominerari e Mineralurgici del C.N.R., Piazza d'Armi, 09100 Cagliari

CARLO GARBARINO

Istituto di Giacimenti Minerari, Geofisica e Scienze Geologiche, Facoltà di Ingegneria,
Piazza d'Armi, 09100 Cagliari

RIASSUNTO. — È stato effettuato uno studio mediante microsonda elettronica sul contenuto di solfo organico presente nei gruppi macerali del carbone costituente gli strati incontrati dal foro di sonda 1/78 bis, praticato a circa 4 km Sud Sud-Ovest dalla miniera di Seruci-Nuraxi Fgus.

Il carbone analizzato rientra tra i carboni di tipo subbituminoso; ha una composizione macerale con prevalenza dei gruppi vitrinite ed esinite (cutinite) ed intertinite in subordine.

L'analisi alla microsonda elettronica dei diversi gruppi macerali è stata eseguita prendendo come riferimento lo standard di solfo organico preparato da R. RAYMOND e seguendo la metodologia indicata dallo stesso Autore (RAYMOND, 1982).

Sono stati analizzati tutti gli strati (20) costituenti i fasci considerati suscettibili di coltivazione su campioni preparati secondo le norme indicate dal Comitato Internazionale per la Petrografia del Carbone per le analisi macerali quantitative.

Sullo strato più potente (1,35 m) del fascio superiore sono state invece eseguite analisi, dal tetto al letto, ad intervallo millimetrico.

I risultati ottenuti indicano che in questo strato il contenuto in solfo organico tende ad aumentare dall'alto verso il basso. Nell'ambito di tutti gli strati considerati si osserva inoltre che il contenuto di solfo organico tende ad aumentare con la profondità nella parte alta del giacimento, per poi rimanere più o meno costante nella parte bassa.

Parole chiave: carbone, macerali, solfo organico, microsonda, Sardegna.

ORGANIC SULPHUR IN SAMPLES FROM A BOREHOLE DRILLED THROUGH THE SEAMS OF SULCIS COALFIELD (SOUTH-WESTERN SARDINIA)

ABSTRACT. — This paper deals with the electron microprobe investigations of the organic sulphur contained in the maceral groups of the coal seams

drilled by the 1/78 bis borehole located about four kilometers south-west from the Seruci-Nuraxi Fgus Mine.

The coal sampled can be classified as sub-bituminous; vitrinite and exinite (cutinite) groups are the major components of its maceral composition whereas intertinite is present in minor amounts.

The electron microprobe analysis of the different maceral groups was carried out taking, as a reference standard, the organic sulphur prepared by R. RAYMOND and according to the guidelines suggested by the International Committee for Coal Petrology for quantitative maceral analysis.

The main seam (1.35 m in thickness) of the upper beam was investigated at millimeter interval from roof to floor.

The results obtained show that organic sulphur content increases from the top downwards. Furthermore, it was found out that the organic sulphur content tends to increase with depth in the upper part of the coalfield, whereas it remains almost constant in the lower part.

Key words: coal, macerals, organic sulphur, electron microprobe, Sardinia.

Introduzione

La crisi energetica ed il conseguente aumento del prezzo dell'energia primaria hanno determinato un sempre crescente interesse, da parte dei Paesi più industrializzati del mondo, verso i carboni di basso rango quali ligniti e carboni subbituminosi. Questi combustibili, la cui incidenza nelle riserve mondiali è notevole, sono peraltro caratterizzati da alti contenuti in solfo che, alla luce delle attuali limitazioni ecologiche, ne compromet-

tono spesso l'utilizzazione. Da qui la necessità di una maggiore applicazione nei settori scientifico-tecnologici riguardanti i processi di desolfurazione.

Se per la rimozione del solfo piritico, nel caso in cui questo non presenti dimensioni eccessivamente ridotte, si può ricorrere ad operazioni di tipo mineralurgico, maggiori difficoltà si incontrano nella eliminazione di quel solfo legato alla fase carboniosa comunemente definito « organico ».

Da quanto detto, si comprende l'importanza di tutti gli studi che tendono a chiarire i legami tra solfo organico e complessi organici funzionali che lo contengono ed a controllare direttamente la sua distribuzione all'interno dei diversi macerali che costituiscono il carbone.

È in questo quadro di indagini che si è affrontato lo studio, mediante microsonda elettronica, della distribuzione del solfo organico all'interno degli strati di carbone della formazione produttiva del bacino carbonifero del Sulcis.

Il presente lavoro riporta i risultati relativi allo studio degli strati di carbone incontrati dal foro di sonda 1/78 bis, praticato a circa 4 km Sud Sud-Ovest dalla miniera Seruci-Nuraxi Figus.

Solfo nel carbone

Il solfo è un elemento inquinante costantemente presente nel carbone. In letteratura (DEURBROUCK A.W., 1972) sono segnalati, con riferimento a carboni americani di vario rango, contenuti in solfo totale compresi tra 0,2 % e 10 %, con maggiore diffusione tra 1 % e 4 %.

La maggiore o minore presenza di solfo è strettamente legata alla genesi del carbone ed alle condizioni paleoambientali che hanno regolato la sedimentazione della fase vegetale originaria. Il solfo è essenzialmente presente nel carbone nelle seguenti combinazioni chimiche: combinato con il ferro nella pirite e nella marcassite, combinato con il calcio e con il ferro nei solfati, combinato con la fase carboniosa; si segnala inoltre, in alcuni carboni, la presenza di solfo elementare (GREER R.T., 1979).

Questi differenti modi di presentarsi del solfo vengono rispettivamente descritti come:

solfo piritico, solfo solfatico, solfo organico e solfo elementare.

Solfo piritico e solfo organico costituiscono, solitamente, la quasi totalità del solfo presente nel carbone; le percentuali di solfo solfatico infatti, non superano quasi mai lo 0,1 %, mentre valori altrettanto bassi sono riportati per il solfo elementare (GREER R.T., 1979).

Se numerose informazioni si hanno sulle caratteristiche morfologico-tessiturali del solfo piritico presente nei carboni (NEAVEL R., 1966; REYES NAVARRO et al., 1976) non altrettanto si può dire per il solfo organico. Solo di recente (MARKUSZEWSKI et al., 1980) è stata elaborata una classificazione che distingue il solfo organico secondo i tipi di gruppi funzionali in cui esso è contenuto: tiofenico, mercaptanico ecc.

La determinazione del solfo organico viene effettuata, in accordo con le norme ASTM (AA.VV., 1974), per differenza tra solfo totale e solfo inorganico (piritico e solfatico).

Un nuovo metodo analitico, che utilizza la microsonda elettronica, è stato messo a punto in questi ultimi anni (RAYMOND R.Jr., 1982). Questo metodo, oltre ad offrire il vantaggio della determinazione diretta, evitando così quei problemi legati al calcolo per differenza, consente di precisare il contenuto di solfo organico all'interno dei diversi macerali costituenti il carbone.

Materiali e metodi

Sono stati analizzati i campioni relativi agli strati di carbone suscettibili di coltivazione del foro di sonda 1/78 bis. Questi strati sono stati numerati, dall'alto verso il basso, con numeri progressivi da 1 a 20.

Per l'analisi alla microsonda elettronica dello strato 2 (potenza 1,35 m) di cui si disponeva dell'intera carota, sono stati preparati 49 campioni lucidi in pezzatura che hanno consentito di effettuare punti analisi in verticale, distanti 1 mm circa uno dall'altro. Per gli altri strati invece, le analisi alla microsonda sono state eseguite su campioni già esistenti, preparati per le analisi macerali e di rango (AGUS M., CARBINI P., 1982) secondo le procedure indicate dall'ICCP (AA.VV., 1963, 1971, 1975). Queste, in particolare, prevedono, per ciascun campio-

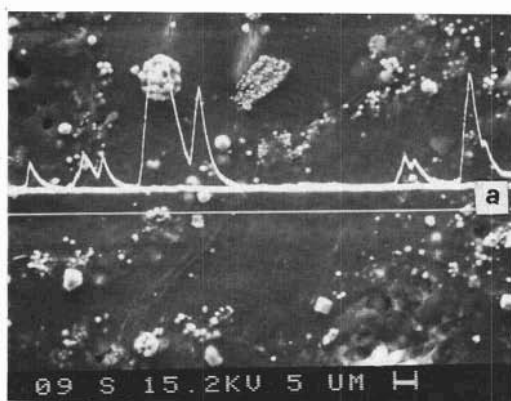


Fig. 1. — Immagine da elettroni secondari di un campione di carbone con fitta distribuzione di pirite sottoforma di framboidi e singoli cristallini. In sovrapposizione profilo di intensità di FeK α e relativo background lungo la linea *a*. — Secondary electron image (SEI) of coal with pyrite. Background and FeK α profile along line *a*.

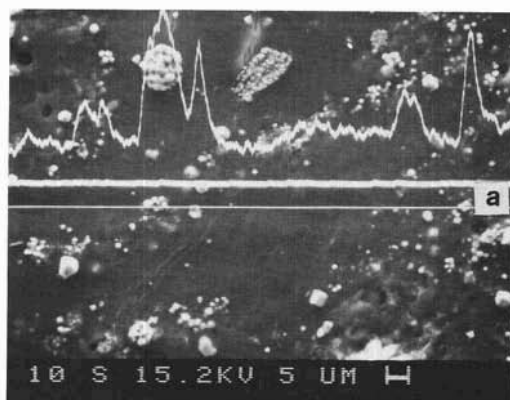


Fig. 2. — Come in fig. 1. In sovrapposizione profilo di intensità di SK α e relativo background lungo la linea *a*. — Secondary electron image (SEI) as fig. 1. Background and SK α profile along line *a*.

ne, la riduzione a granulometria inferiore a 0,75 mm, l'inglobamento in bricchetta mediante miscela araldite-indurente e la consueta operazione di lucidatura.

Le analisi petrografiche riportate, inquadrano il carbone nell'ambito dei « sub-bituminous coals B/A » o « Glanzbraunkohlen » secondo, rispettivamente, le classifiche ASTM e DIN (STACH E. et al., 1982) e mostrano i seguenti rapporti tra i diversi gruppi macerali: vitrinite 60-65 %, esinite 8-19 %, inertinite 10-16 %, fasi minerali 7-14 %. Il gruppo esinite è costituito prevalentemente dai macerali cutinite e resinite.

Le determinazioni analitiche sono state eseguite con una microsonda elettronica SEMQ (Applied Research Laboratories) nelle seguenti condizioni sperimentali: tensione di accelerazione 20 KV, diametro del fascio 10 μ m, corrente di campione sull'ottone 10 nA.

La concentrazione di solfo organico nei campioni è stata determinata impiegando come standard di riferimento un coke di petrolio (HARRIS L.A. et al., 1980) al fine di evitare la correzione delle misure per effetti di matrice.

Durante le misure, oltre alla SK α , sono state monitorizzate le intensità di elementi quali Fe, Ca, Mg, Ba, Sr ecc. (figg. 1-2), le quali possono indicare la presenza nel

punto analisi di solfo minerale (solfuro o solfato) e pertanto suggerire di scartare la misura stessa. Un'altra possibilità di errore è data dalla presenza, nel punto analisi, di solfo elementare, ma la distribuzione omogenea del solfo nei macerali studiati è indicativa di solfo organico piuttosto che di solfo elementare.

L'errore relativo connesso alle determinazioni di concentrazione al livello del 4 % si attesta attorno a ± 2 %. Le concentrazioni medie che in seguito verranno riportate, saranno indicate con l'intervallo $\pm 1 \sigma$.

Risultati e discussione

Le analisi alla microsonda elettronica sono state eseguite essenzialmente sui macerali appartenenti ai gruppi vitrinite ed esinite che, come mostrato dalle analisi macerali quantitative (AGUS M., CARBINI P., 1982) costituiscono la quasi totalità della fase carboniosa. Dall'esame dei dati ottenuti su tutti i campioni appartenenti allo strato 2, risulta inoltre che il contenuto medio percentuale in S_o (S_o = solfo organico) per questi due gruppi macerali non è sensibilmente differente: vitrinite $3,37 \pm 0,46$ (media di 1225 analisi), esinite $3,32 \pm 0,60$ (media di 300 analisi). La più elevata dispersione relativa al gruppo esinite è, verosimilmente, dovuta sia al minor numero di analisi che si sono potute effettuare, sia alla diversa natura dei

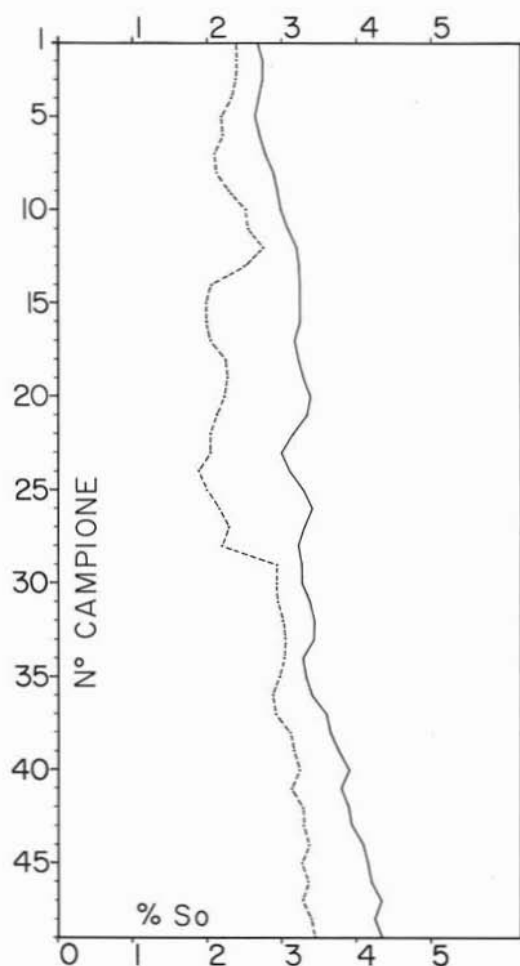


Fig. 3. — Solfo organico microsonda (—) e solfo organico chimico (---) dello strato 2. — Organic sulphur of coal seam 2. Dashed line: chemical data; full line: microprobe data.

macerali appartenenti al gruppo stesso. Alcune analisi effettuate su macerali del gruppo inertinite mostrano contenuti in S_o costantemente inferiori a quelli dei gruppi vitrinite ed esinite. Però, tenuto conto del contributo percentuale del gruppo inertinite sul totale della fase carboniosa, una media pesata del contenuto in S_o che si ottiene considerando tutti i gruppi macerali poco si discosta dal contenuto espresso dai soli gruppi vitrinite + esinite.

Per ciascuno dei 49 campioni analizzati dello strato 2, sui quali sono stati eseguiti in media 30 punti analisi secondo la verti-

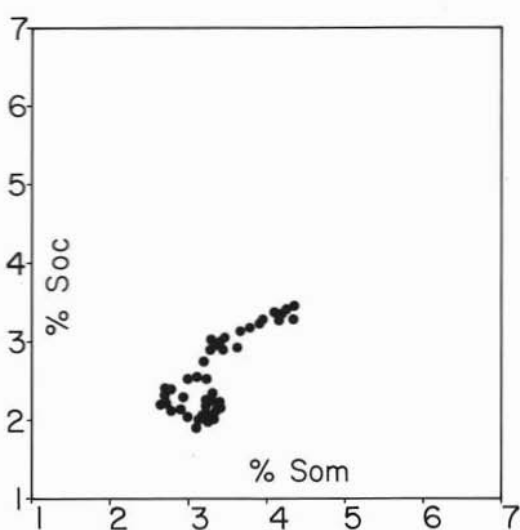


Fig. 4. — Correlazione tra solfo organico chimico (S_{oc}) e solfo organico microsonda (S_{om}) nello strato 2. — Organic sulphur of coal seam 2. Chemical data (S_{oc}) vs microprobe data (S_{om}).

cale, sono stati calcolati i valori medi di S_{om} (S_{om} = solfo organico microsonda) rappresentati in fig. 3.

I coefficienti di variazione connessi sono compresi tra 4 % e 6 %, fatto questo che indica un andamento non discontinuo della concentrazione in S_{om} nell'ambito dello strato considerato. Si passa dal 2,69 % per l'estremo superiore a 4,35 % per l'estremo inferiore. Sempre in fig. 3 è rappresentato l'andamento della concentrazione in S_{oc} (S_{oc} = solfo organico chimico) determinata per via chimica secondo le norme ASTM (AA.VV., 1974). I valori S_{oc} sono costantemente inferiori ai corrispondenti valori S_{om} per il fatto che, a costituire il peso dei campioni analizzati per via chimica, contribuiscono tutte le fasi minerali presenti mentre, le analisi eseguite con la microsonda elettronica, si riferiscono alla sola fase carboniosa.

Comunque l'andamento generale delle due curve è abbastanza simile; lo spostamento più evidente compreso tra i campioni 13 e 28 è imputabile ad una più elevata concentrazione delle fasi minerali, del resto confermata dalle determinazioni di ceneri eseguite che, per tali campioni, sono risultate superiori (in media 8 % contro 5 %). Allo stesso fatto è senza dubbio dovuta la causa della bassa

TABELLA 1

STRATO	S_{om}	$(S_{oc})_m$	$(S_{oc})_c$	$(S_{oc})_m - (S_{oc})_c$
1	2,90	2,10	2,13	-0,03
2	3,52	2,90	2,64	0,26
3	4,30	3,40	3,29	0,11
4	4,85	3,78	3,75	0,03
5	4,33	3,04	3,31	-0,27
6	6,16	4,91	4,83	0,08
7	6,68	5,64	5,26	0,38
8	6,77	5,09	5,34	-0,25
9	6,75	5,25	5,32	-0,07
10	6,52	5,31	5,13	0,18
11	6,83	5,40	5,39	0,01
12	6,90	5,45	5,45	0,00
13	6,75	5,60	5,32	0,28
14	6,50	5,25	5,12	0,13
15	6,50	5,12	5,12	0,00
16	6,55	5,06	5,16	-0,10
17	6,75	5,35	5,32	0,03
18	6,70	4,76	5,28	-0,52
19	6,75	5,17	5,32	-0,15
20	7,16	6,16	5,66	0,50

I parametri della regressione lineare che si ottengono dai dati riportati in tabella sono: coefficiente di correlazione 0,977, intercetta -0,28, pendenza 0,83. - S_{om} = solfo organico microsonda; $(S_{oc})_m$ = solfo organico chimico misurato; $(S_{oc})_c$ = solfo organico chimico calcolato. — Organic sulphur data. - S_{om} = microprobe value; $(S_{oc})_m$ = measured chemical value; $(S_{oc})_c$ = calculated chemical value.

correlazione tra S_{oc} e S_{om} riscontrabile dall'osservazione del diagramma di fig. 4.

Sempre dello strato 2, è stato analizzato alla microsonda elettronica un campione medio preparato per l'analisi macerale e di rango eseguendo 30 punti analisi su altrettanti granuli scelti in modo casuale. Il dato medio e la dispersione ottenuti ($\%S_{om}$ $3,52 \pm 0,50$) ben si accordano con quelli relativi all'intero strato per i gruppi macerali vitrinite ed esinite ($\%S_{om}$ $3,37 \pm 0,46$, $3,32 \pm 0,60$).

Lo stesso tipo di analisi è stato eseguito sui restanti 19 strati; in ogni caso, il coefficiente di variazione connesso alla media di ciascuno strato è inferiore a quello ottenuto per lo strato 2.

I risultati ottenuti sono messi a confronto con le determinazioni chimiche eseguite secondo il metodo ASTM (AA.VV., 1974) (fig. 5).

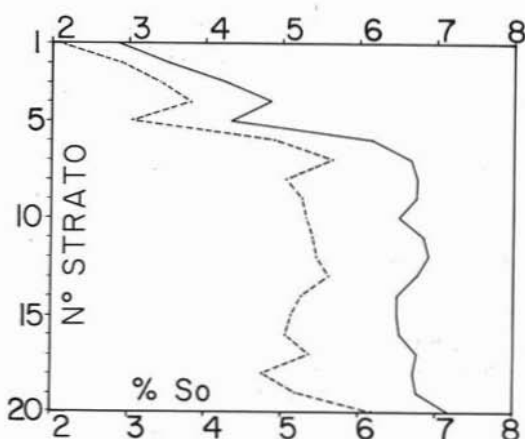


Fig. 5. — Solfio organico microsonda (—) e solfo organico chimico (-----) di tutti gli strati. — Organic sulphur of coal seams. Dashed line: chemical data; full line: microprobe data.

Dall'esame di fig. 5 si rileva che esiste un buon accordo tra l'andamento delle due curve, migliore senz'altro di quello esistente tra le curve di fig. 3. Ciò verosimilmente è dovuto al fatto che, trattandosi di campioni medi, le fasi minerali sono distribuite uniformemente nei campioni sottoposti ad analisi chimica.

Una buona relazione lineare traspare inoltre dall'esame di fig. 6, dove i valori di S_{oc}

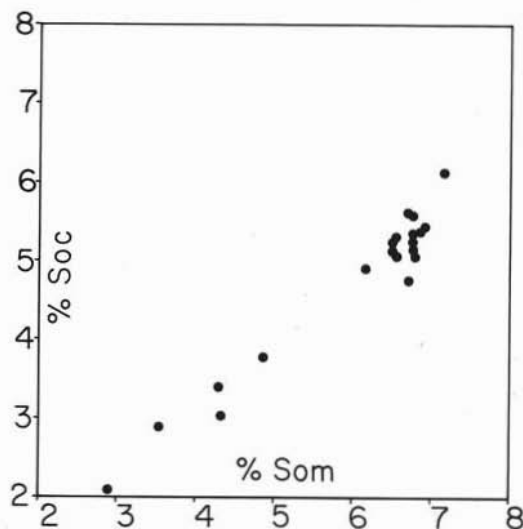


Fig. 6. — Correlazione tra solfo organico chimico (S_{oc}) e solfo organico microsonda (S_{om}) in tutti gli strati. — Organic sulphur of coal seams. Chemical data (S_{oc}) vs microprobe data (S_{om}).

di tutti gli strati esaminati sono riportati contro i corrispondenti valori di S_{om} .

I parametri ottenuti da RAYMOND (RAYMOND R.Jr., 1982) per altri carboni, sono senza dubbio migliori (coefficiente di correlazione 0,99, intercetta $-0,03$, pendenza 0,98) in quanto si riferiscono a campioni selezionati, privi cioè, il più possibile, di pirite e altre fasi minerali al fine di ridurre al minimo gli errori connessi alla determinazione di solfo organico per via chimica; questo in relazione al carattere esclusivamente metodologico dello studio svolto dallo stesso Autore. Dato il carattere applicativo della nostra indagine, cioè stimare il contenuto in solfo organico di un intero strato di carbone, i campioni analizzati per via chimica non sono stati affatto selezionati.

Conclusioni

La relazione trovata tra S_{oc} e S_{om} per il carbone qui esaminato, costituisce una buona e rapida stima del contenuto in solfo organico di uno strato nel suo complesso.

L'utilizzazione della microsonda elettronica consente inoltre di ottenere informazioni sulla distribuzione del solfo organico nell'ambito dei diversi macerali costituenti il carbone.

L'andamento nel contenuto in solfo organico riscontrato negli strati del foro di sonda 1/78 bis, legato senza dubbio a fattori paleoambientali e diagenetici, suggerisce di proseguire l'indagine su altri fori di sonda dislocati nell'intera area del bacino del Sulcis onde verificare se la variabilità della concentrazione in solfo organico sia un fatto generalizzato o puramente locale.

BIBLIOGRAFIA

- AGUS M., CARBINI P. (1982) - *Analisi petrografiche e chimiche di strati carboniferi del bacino del Sulcis. Sondaggio 1/78 bis*. Symposium sulla carbonizzazione del carbone sotto pressione d'idrogeno. Cagliari, aprile 1982. Atti Fac. Ing. Cagliari, 19 (2), 45-67.
- AA.VV. (1974) - D2492 - 68.
- CARTA M. (1982) - *Problemi della ricerca nel trattamento dei carboni*. Boll. Ass. Min. Subalpina, XIX, 3-4, 383-394.
- DEURBROUCK A.W. (1972) - *Sulfur Reduction Potential of the coals of the United States*. U.S. Bureau of Mines, RI 7633, Washington D.C.
- GREER R.T. (1979) - *Organic and inorganic sulfur in coal*. Scanning Electron Microscopy, 1, 477-486.
- HARRIS L.A., RAYMOND R.Jr., GOOLEY R. (1980) - *A new improved standard for electron probe determination of organic sulfur in fossil fuels*. Microbeam Analysis, D.B. Wittry (ed.), San Francisco Press, San Francisco, 147-148.
- AA.VV. (1963) - CNRS, Paris, 2° edition.
- AA.VV. (1971) - CNRS, Paris, 1° supplément à la 2° edition.
- AA.VV. (1975) - CNRS, Paris, 2° supplément à la 2° edition.
- MARKUSZEWSKI R., FAN C.W., GREER R.T., WHEELLOCK T.D. (1980) - *Evaluation of the removal of organic sulfur from coal*. Symposium on New Approaches in Coal Chemistry, American Chemical Society, Pittsburgh, Pa, USA, 12-14 nov. 1980.
- NEAVEL R. (1966) - *Sulfur in coal: its distribution in the seam and in mine products*. Ph. D. Dissertation, Pennsylvania State University, non pubblicato.
- RAYMOND R.Jr. (1982) - *A Means of Direct Determination of Organic Sulfur in Coal*. Reprinted from ACS Symposium Series, No. 205, Coal and Coal Products: Analytical Characterization Techniques, E.L. Fuller Jr., Editor.
- STACH E., MACKOWSKY M.Th., TEICHMULLER M., TAYLOR G.H., CHANDRA D., TEICHMULLER R. (1982) - *Stach's Textbook of Coal Petrology*. Gebrüder Bornträger, Berlin-Stuttgart.
- TSAI S.C. (1982) - *Fundamentals of coal Beneficiation and Utilization*. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam-Oxford-New York.