



Iwona JELONEK*, Zbigniew MIRKOWSKI*, Zbigniew JELONEK**

Cechy flotokonzentratów oraz mułów węglowych stosowanych w piecach centralnego ogrzewania oraz charakterystyka produktów ubocznych powstałych w wyniku ich spalania

Streszczenie: W pierwszych latach XXI wieku obserwujemy znaczne ożywienie w obrębie inwestycji poczynionych w polskim sektorze energetycznym. Sytuacja ta spowodowana jest koniecznością dostosowania się polskich wytwórców energii do standardów Unii Europejskiej oraz rosnącym zapotrzebowaniem na wytwarzane przez sektor media. Sprostanie coraz surowszym normom emisyjnym przy jednoczesnej opłacalności produkcji energii jest zadaniem coraz trudniejszym, ale nie niemożliwym. Polska energetyka oraz energetyka ciepła w dalszym ciągu wytwarza energię opierając się na paliwach kopalnych, a w szczególności węgla.

W niniejszej pracy przedstawiono charakterystykę flotokonzentratu i mułu węglowego oraz popiołów pochodzących z wybranych instalacji centralnego ogrzewania. Wybór, w którym przeprowadzono badania nie był przypadkowy, ponieważ wybrane obiekty produkują energię dzięki nowoczesnym piecom centralnego ogrzewania, których działalność była wielokrotnie nagradzana. Rozwiązania zastosowane w omawianych obiektach mogą być uznane za modelowe.

Efektywność produkcji energii, a także wpływ instalacji na środowisko naturalne zależą zarówno od właściwości użytej technologii oraz od szeregu cech paliwa użytego w procesie spalania. Właściwości stałych produktów z procesu spalania determinują czy produkty te będą kłopotliwym odpadem, czy poszukiwanym surowcem do szeregu różnorodnych zastosowań.

Celem podjętych badań było:

- określenie cech flotokonzentratu i mułu węglowego użytych w procesie produkcji energii,
- wykazanie różnic pomiędzy różnymi dostawcami flotokonzentratu oraz mułem węglowym,
- opisanie cech badanych paliw mogących mieć wpływ na ich zachowanie podczas procesu spalania w zależności od zastosowanego typu instalacji,
- określenie zawartości i właściwości niespalonej materii organicznej oraz materii mineralnej w badanych popiołach dennych i popiołach lotnych pod kątem ich gospodarczego wykorzystania.

Słowa kluczowe: flotokonzentrat, muły węglowe, popiół, analiza petrograficzna, spalanie

* Dr, Uniwersytet Śląski, Wydział Nauk o Ziemi, Sosnowiec; e-mail: iwona.jelonek@us.edu.pl, zbigniew.mirkowski@us.edu.pl

** E-mail: zjelon@icloud.com

The characteristics of floto-concentrate and coal slurries used in central heating stoves as well as the by-products of their combustion

Abstract: In the first years of the twenty-first century, a growing interest in investments in the Polish energy sector can be observed. This is due to the fact that Polish energy producers need to adapt to European Union standards and the growing demand for services provided by the power sector. Meeting the increasingly more stringent emission standards while maintaining the profitability of energy production is increasingly difficult, although not an impossible task. The Polish heat and power generation industry is still based on fossil fuels, particularly coal. This paper presents the characteristics of floto-concentrate, coal slurries and coal ash from selected modern generating units in award winning central heating stoves. The solutions adopted in the aforementioned facilities can serve as models to follow.

The efficiency of energy production and the impact of the installation on the natural environment are dependent on the technology used and a number of features of the fuel used in the combustion process. The properties of solid products of the combustion process determine whether the aforementioned products are regarded as waste products or sought-after raw materials for a number of different applications.

The study was aimed at:

- determining the characteristics of floto-concentrate, coal slurries used in the energy production
- demonstrating the differences between floto-concentrate from different suppliers and coal slurries,
- demonstrating the characteristics of fuels that may have an impact on their behavior during the combustion process, depending on the type of installation,
- determining the content and properties of unburned organic matter and mineral matter in the investigated bottom ash and fly ash in the context of their industrial use.

Keywords: floto-concentrate, coal slurries, ash, petrographic analyses, combustion

Wprowadzenie

Drobnosiarniste produkty wzbogacania węgla

Wzbogacanie węgla kamiennego jest standardowym zabiegiem stosowanym w zakładach górniczych, którego zasadniczym celem jest wytworzenie paliwa spełniającego jakościowe wymagania odbiorcy. Poprzez wzbogacanie następuje odseparowanie ziarn skał płonnych, piritów lub piasku z podsadzki hydraulicznej, co w konsekwencji powoduje obniżenie zawartości popiołu i siarki oraz wzrost wartości opałowej paliwa. Proces wzbogacania węgla opiera się na różnicy gęstości ziarn czystego węgla i ziarn skał płonnych oraz piritów, stąd określenie metod wzbogacania mianem grawitacyjnych (Blaschke 2009).

Pierwszym etapem procesu wzbogacania jest wstępna klasyfikacja surowego urobku węglowego na dwie frakcje – powyżej i poniżej 20 mm. Frakcja urobku powyżej 20 mm (sortymenty grube i średnie) podawana jest do płuczek ziarnowych z cieczą ciężką, magnetytową (zwykle wzbogacalniki zawieszinowe Disa), w których uzyskuje się najczęściej dwa produkty: koncentrat węglowy oraz odpad (Kurczabiński i Łój 2004). Jedynie w niektórych zakładach Jastrzębskiej Spółki Węglowej S.A. uzyskuje się dodatkowo trzeci produkt pośredni (Kowalczyk i Strzelec 2004). Węgiel o uziarnieniu poniżej 20 mm wzbogacany jest w płuczkach osadzarkowych, miałowych (zwykle w osadzarkach pulsacyjnych i spiralnych) w układzie dwu- lub trójproduktowym (Nycz i Zieleźny 2004; Poznański 2004). Woda z procesu płukania miałów poddawana jest klarowaniu w osadnikach Dorr'a z sedymentacją zawiesziny, która po odwodnieniu stanowi drobnosiarnisty (poniżej 1 mm lub poniżej 0,5 mm) produkt określany jako muł węglowy.

Najdrobniejsze klasy ziarnowe (poniżej 0,5 mm) uzyskiwane z odwadniania w osadnikach Dorr'a poddawane są jeszcze wzbogacaniu poprzez flotację pianową w przepływo-

wych, pneumo-mechanicznych flotownikach z użyciem odczynników flotacyjnych i flokulantów. Proces flotacji prowadzi do uzyskania dwóch produktów: zawiesiny, stanowiącej koncentrat flotacyjny (flotokonzentrat) oraz odpadu flotacyjnego. Uzyskany flotokonzentrat następnie jest odwadniany na filtrach tarczowych i prasach filtracyjnych oraz suszony termicznie w suszarkach bębnowych (Kowalczyk i Strzelec 2004; Nycz i Zieleźny 2004). Flotację przeprowadza się głównie w przypadku węgla koksujących (typ 34 i 35), jednak niektóre kopalnie stosują flotację w ograniczonym zakresie dla węgla energetycznych typu 33 i 32.

Muły węglowe na ogół odznaczają się gorszymi parametrami jakościowymi w stosunku do produkowanych przez kopalnie sortymentów. Dotyczy to w szczególności zawartości popiołu (24–50%), zawartości wilgoci (31–46%) oraz wartości opałowej (8–11 MJ/kg). W przypadku zawartości siarki (0,6–1,8%) wartości mogą być wyższe lub zbliżone do zawartości siarki w węglu pozostałych sortymentów lub nawet wykazywać nieco mniejsze zawartości (Jelonek i in. 2010; Grudziński 2005; Lutyński i Szpyrka 2010). Powyższe wartości odnoszą się do danych literaturowych, bazujących na próbkach pochodzących z ówczesnej produkcji mułów, a także z próbek pobranych z osadników. Wskaźniki jakości aktualnie produkowanych mułów, będących w ofercie handlowej kopalń zawierają się w zakresie: zawartości popiołu 13–40%, zawartości wilgoci całkowitej 20–38%, zawartości siarki 0,4–1,0% oraz wartości opałowej 10–20 MJ/kg (www.jsw.pl; www.pgg.pl).

Flotokonzentrat, mimo że wyglądem jest bardzo zbliżony do mułu węglowego, to pod względem jakościowym wykazuje zdecydowanie lepsze parametry w zakresie wartości opałowej oraz zawartości popiołu i siarki (Probierz i Wasilczyk 2014). Na podstawie danych ofertowych kopalń produkujących flotokonzentraty wskaźniki jakości kształtują się w zakresie zawartości popiołu od 4 do 18%, zawartości siarki od 0,21 do 0,8% i wartości opałowej od 18 do 25 MJ/kg (www.jsw.pl; www.pgg.pl).

Muły węglowe powstają jako uboczny produkt wzbogacania miałów węglowych i mogą być traktowane jako odpad (kod 010412 – odpady powstające przy płukaniu i oczyszczaniu kopalin wg Rozporządzenia Ministra Środowiska z 2014 r.) w przypadku deponowania w osadniku. W przeszłości większość mułów trafiała jako odpad do stawów osadowych, a jedynie niewielka ich część wchodziła w skład mieszanek węglowych (Grudziński 2005; Lutyński i Szpyrka 2010). Aktualnie muły pochodzące z bieżącej produkcji, a także eksploatowane z osadników, w większości wykorzystywane są jako niskoenergetyczne paliwo poprzez dodatek do miałów energetycznych lub spalane bezpośrednio w kotłach fluidalnych (Jelonek i in. 2010; Jelonek i Mirkowski 2015). W wyniku aglomeracji mułów węglowych z dodatkiem tlenku wapnia wytwarzany jest granulatu mułowy, który charakteryzuje się mniejszą zawartością wilgoci, korzystniejszymi dla składowania i transportu parametrami mechanicznymi, a tlenek wapnia jest sorbentem dla powstających w trakcie spalania związków siarki. Granulatu mułowy jest obecnie wytwarzany w instalacjach firmy Haldex S.A. oraz w zakładzie wzbogacania grupy Tauron Wydobycie S.A. (Kugiel i Piekło 2012; Wróbel i in. 2013).

Muły węglowe mogą być również stosowane w innych niż energetyczne kierunkach wykorzystania. Jedną z takich technologii jest spiekanie granulatu mułów węglowych z dodatkiem osadów ściekowych, w wyniku czego powstaje wysokiej jakości kruszywo (Góralczyk i Baic 2009). Innym interesującym produktem jest BioCarbohumus produkowany przez firmę Haldex S.A. z mieszanki mułów węglowych i osadów ściekowych. BioCarbohumus

przeznaczony jest do rekultywacji terenów zdegradowanych działalnością przemysłową oraz składowisk odpadów (Kugiel i Piekło 2012).

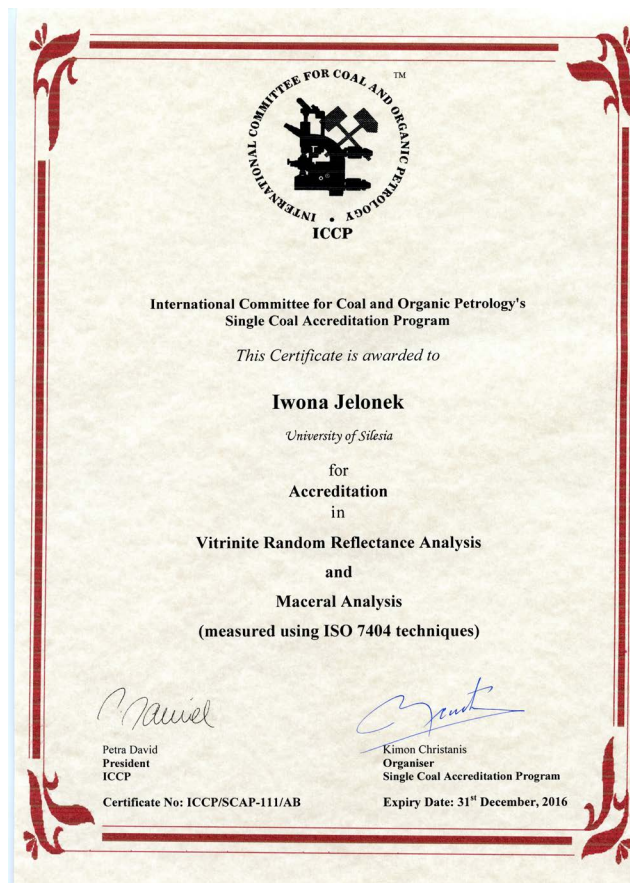
1. Przedmiot, zakres i zastosowana metodyka badań

Przedmiotem badań były próbki flotokonzentratów, mułów węglowych z kopalń należących do Jastrzębskiej Spółki Węglowej S.A. i TAURON Wydobycie S.A. oraz popioły powstałe w wyniku ich spalania. W sumie przebadano 36 próbek w tym 9 próbek flotokonzentratu (KWK Krupiński, KWK Knurów-Szczygłowice Ruch Knurów, KWK Knurów-Szczygłowice Ruch Szczygłowice), 9 próbek mułów węglowych (ZG Sobieski, ZG Janina, KWK Knurów-Szczygłowice Ruch Knurów) i 18 próbek popiołów powstałych w wyniku ich spalania. Próbki flotokonzentratów i mułów węglowych spalane były w piecach centralnego ogrzewania z tzw. górnym spalaniem, gdzie komora spalania była połączona z komorą zasypową. Piece były wyposażone w dwa ciągi spalin.

Próbki do badań przygotowano zgodnie z obowiązującą międzynarodową normą: PN-ISO 7404-2:2005. Próbki wstępnie skruszono oraz poddano dalszej procedurze postępującej zgodnie z wytycznymi zawartymi w normie. Po przesianiu przez sito o oczkach 1mm, zwracając szczególną uwagę by próbki nie zawierały zbyt dużo ziarna $< 50 \mu\text{m}$, połączono je z żywicą wiążącą do inkludowania na zimno SpeciFix-20 Kit firmy Struers. Próbki szlifowano na wodoodpornym papierze ściernym 800 następnie 1200, a w końcowym etapie próbki polerowano na tarczy polerskiej z zawieszoną OP-S, ziarno $0,04 \mu\text{m}$ oraz na diamentowej tarczy polerskiej firmy Struers. Kolejno próbki płukano w płuczce ultradźwiękowej, a w końcowym etapie przemyto wodą destylowaną. Wszystkie próbki do analiz mikroskopowych wykonano zgodnie z obowiązującą normą PN-ISO-7404-5:2002, PN-ISO 7404-3:2001. Osoba wykonująca pomiary posiada aktualną międzynarodową akredytację ICCP (Międzynarodowego Komitetu Petrologii Organicznej i Węgla) na wykonywanie następujących analiz: Nr: ICCP/SCAP-111/AB w zakresie pomiarów refleksyjności wityryny oraz analizy macerałowej (rys. 1).

Na potrzeby niniejszego opracowania analizę mikroskopową wykonano w świetle białym odbitym na mikroskopie automatycznym polaryzacyjnym AxioImager M2m firmy ZEISS z dostawianym stolikiem elektro-mechanicznym (skaningowym) 75x50 mot. Z panelem kontrolnym MCW-2 ECO, stosując metodę imersji olejowej przy powiększeniu 500x (rys. 2). Podczas obserwacji wykorzystano światło niebieskie. Analizy macerałowej dokonano na wypolerowanej powierzchni zglądu ziarnowego w 500 punktach wyznaczonych na przecięciu krzyża nitkowego umieszczonego w okularze. Podczas identyfikacji zastosowano klasyfikację zalecaną przez ICCP (1994), wydzielając trzy główne grupy: Wityrynytu, Liptynytu i Inertynytu oraz materię mineralną.

Analiza techniczna wykonana została zgodnie z obowiązującymi polskimi normami i objęła wartość opałową w stanie roboczym Q_i^r , popiół w stanie roboczym A^r , zawartość siarki całkowitej w stanie roboczym S_i^r .



Rys. 1. Akredytacja Międzynarodowego Komitetu Petrologii Organicznej i Węgla (ICCIP)

Fig. 1. International Committee for Coal and Organic Petrology (ICCIP) Accreditation Program

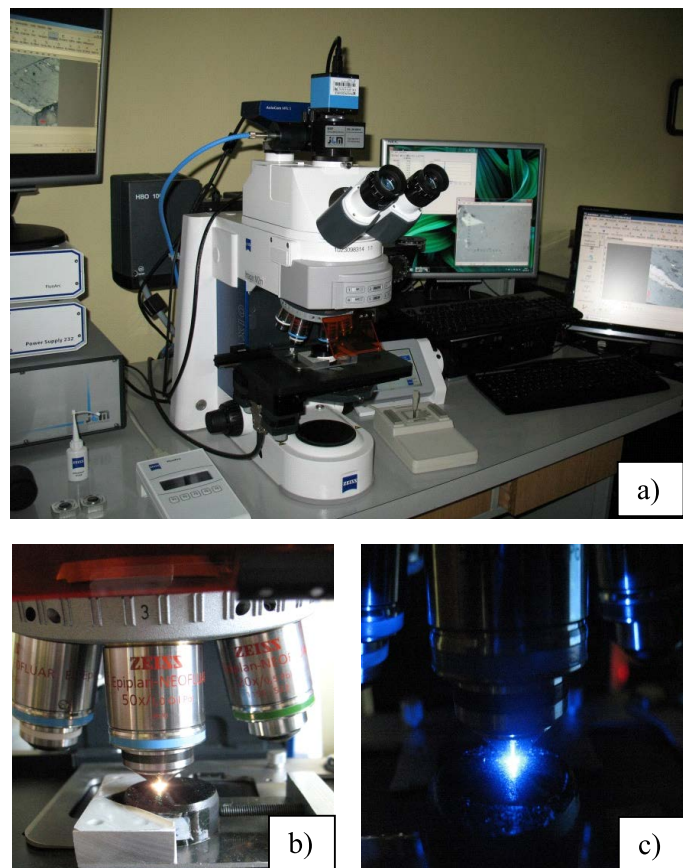
2. Wyniki badań

2.1. Charakterystyka badanych flotokonzentratów

2.1.1. Analiza techniczna

Próbki flotokonzentratów zostały pobrane w każdej z kopalń trzykrotnie w odstępie dwóch tygodni. W tabeli 1 zestawiono wyniki analizy technicznej.

Pod kątem kaloryczności wartość średnia dla badanych próbek flotokonzentratów od poszczególnych producentów wskazuje, że flotokonzentrat z KWK Krupiński wykazuje 19,5 MJ/kg kaloryczności, kolejno KWK Knurów-Szczygłowice Ruch Knurów i KWK Knurów-Szczygłowice Ruch Szczygłowice osiągają średnią kaloryczność na poziomie 20,5 MJ/kg.



Rys. 2. a, b, c. Automatyczny mikroskop optyczny AxioImager M2m

Fig. 2. a, b, c. AxioImager M2m automatic optical microscope

TABELA 1. Wyniki analizy technicznej dla flotokonzentratu

TABLE 1. The results of the floto-concentrate technical analysis

Kopalnia	Nr próbki	Kaloryczność Q_i^f [MJ/kg]	Popiół A^f [%]	Siarka S_t^f [%]
KWK Krupiński	F-1Kr	19,5	10,0	0,8
KWK Krupiński	F-2Kr	18,0	14,0	0,9
KWK Krupiński	F-3Kr	21,0	9,0	0,6
KWK Knurów-Szczygłowie Ruch Knurów	F-4Kn	19,5	18,0	1,0
KWK Knurów-Szczygłowie Ruch Knurów	F-5Kn	21,5	9,0	0,7
KWK Knurów-Szczygłowie Ruch Knurów	F-6Kn	21,0	10,0	0,8
KWK Knurów-Szczygłowie Ruch Szczygłowie	F-7Sz	20,5	10,5	0,8
KWK Knurów-Szczygłowie Ruch Szczygłowie	F-8Sz	22,5	6,5	0,5
KWK Knurów-Szczygłowie Ruch Szczygłowie	F-9Sz	19,0	13,5	0,9

Objaśnienia: Q_i^f – wartość opałowa w stanie roboczym, A^f – siarka w stanie roboczym, S_t^f – zawartość siarki całkowitej w stanie roboczym.

Zawartość popiołu w badanych próbkach mieści się w zakresie: KWK Krupiński od 9,0 do 14%, KWK Knurów-Szczygłowice Ruch Knurów od 9,0 do 18,0%, KWK Knurów-Szczygłowice Ruch Szczygłowice od 6,5 do 13,5%.

Siarka w flotokoncentraty waha się w zakresie od 0,5% (KWK Knurów-Szczygłowice Ruch Szczygłowice) do 1,0% (KWK Knurów-Szczygłowice Ruch Knurów).

2.1.2. Analiza macerałowa i zawartość materii mineralnej

Zawartość macerałów i materii mineralnej w próbkach flotokoncentratów dla poszczególnych producentów przedstawia tabela 2.

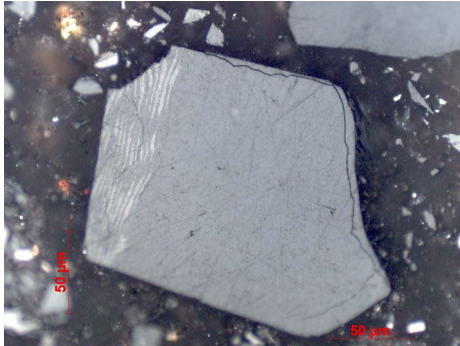
TABELA 2. Analiza macerałowa flotokoncentratów obejmująca materię mineralną

TABLE 2. Floto-concentrates with mineral matter macerals analysis

Kopalnia	Nr próbki	Witrynit [%]	Liptynit [%]	Inertynit [%]	Materia mineralna [%]
KWK Krupiński	F-1Kr	38	5	21	36
KWK Krupiński	F-2Kr	16	7	23	54
KWK Krupiński	F-3Kr	43	4	20	33
KWK Knurów-Szczygłowice Ruch Knurów	F-4Kn	17	4	21	58
KWK Knurów-Szczygłowice Ruch Knurów	F-5Kn	33	5	20	42
KWK Knurów-Szczygłowice Ruch Knurów	F-6Kn	28	6	22	44
KWK Knurów-Szczygłowice Ruch Szczygłowice	F-7Sz	34	5	19	42
KWK Knurów-Szczygłowice Ruch Szczygłowice	F-8Sz	40	4	19	37
KWK Knurów-Szczygłowice Ruch Szczygłowice	F-9Sz	16	8	24	52

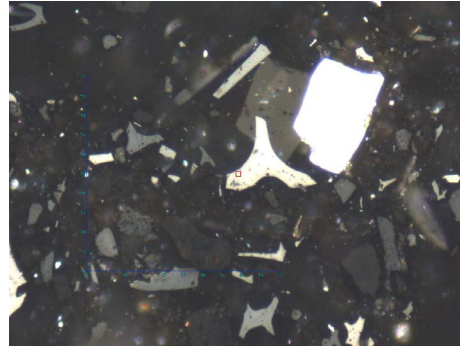
Dominującym składnikiem badanych flotokoncentratów jest materia mineralna występująca w ilości od 33 do 58%. Kolejno pod względem występowania w badanych próbkach to witrynit (rys. 3), którego zawartość odnotowano w ilości od 16 do 43%; wyjątek stanowią próbki nr F-2Kr, F-4Kn i F-9Sz gdzie witrynit występuje w mniejszej ilości na rzecz inertynit. Następnie pod względem ilości w badanych próbkach występuje inertynit w przedziale od 19 do 24%. Liptynitu jest najmniej w badanych próbkach i występuje on w ilości od 4 do 8%.

Obecna w próbkach flotokoncentratu materia mineralna to głównie tzw. aglomeraty, w których tkwią pokruszone, należące do trzech grup macerały oraz drobne ziarna kwarcu czy węglanów. Pozostała część, czyli około 10%, stanowi piryt charakteryzujący się kanciastymi krawędziami (rys. 4) lub występujący w postaci kulek oraz dużych i małych nieregularnych form. Inertynit występuje tutaj głównie jako inertodetrynit (rys. 5), ale także jako semifuzynit (rys. 6) oraz mikrynit (rys. 3). Natomiast witrynit występuje w postaci witrodetrynit (rys. 7) oraz w formie ostrokrawędzistych ziaren około 200 μm kolotelinitu. Liptynit występuje w formie sporynit (rys. 8) w próbkach z KWK Krupiński (sporynit charakteryzuje się wewnętrznymi refleksami barwy bursztynowej), liptodetrynit i rzadziej kutynitu.



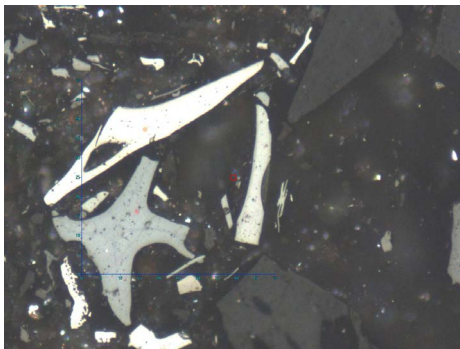
Rys. 3. Ziarno wityrnytu z mikrynitom, światło białe, pow. 500x w immersji olejowej

Fig. 3. Vitrinite grain with micrinite, white reflected light, oil immersion, 500x



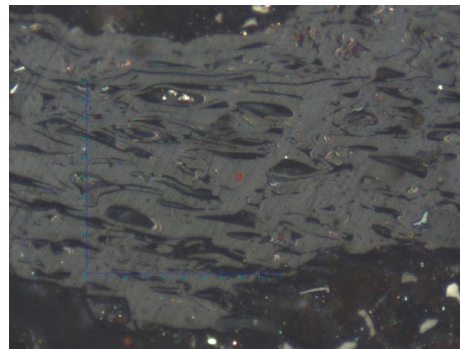
Rys. 4. Piryt, światło białe, pow. 500x w immersji olejowej

Fig. 4. Pirite, white reflected light, oil immersion, 500x



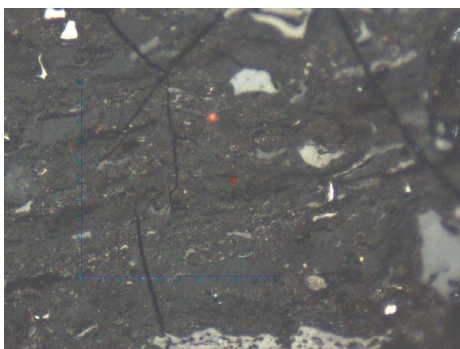
Rys. 5. Inertodetrynit, światło białe, pow. 500x w immersji olejowej

Fig. 5. Inertodetrinite, white reflected light, oil immersion, 500x



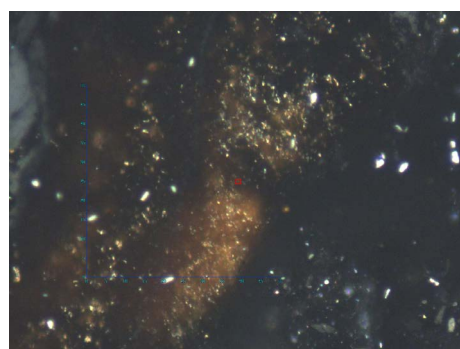
Rys. 6. Semifuzynit, światło białe, pow. 500x w immersji olejowej

Fig. 6. Semifusinite, white reflected light, oil immersion, 500x



Rys. 7. Witrodetrynit, światło białe, pow. 500x w immersji olejowej

Fig. 7. Vitrodetrinite, white reflected light, oil immersion, 500x



Rys. 8. Sporynit, światło białe, pow. 500x w immersji olejowej

Fig. 8. Sporinite, white reflected light, oil immersion, 500x

2.1.3. Stopień uwęglenia

Średnia refleksyjność flotokonzentratów z KWK Krupiński mierzona na kolotelinicie wynosi 0,76%, dla KWK Knurów-Szczygłowice Ruch Knurów wynosi 1,08%, a dla KWK Knurów-Szczygłowice Ruch Szczygłowice osiąga wartość 1,12%.

2.2. Charakterystyka badanych mułów węglowych

2.2.1. Analiza techniczna

Próbki mułów węglowych zostały pobrane w każdej z kopalń trzykrotnie, w odstępie dwóch tygodni. W tabeli 3 zestawiono wyniki analizy technicznej.

TABELA 3. Wyniki analizy technicznej dla mułów węglowych

TABLE 3. The results of the coal slurries technical analysis

Kopalnia	Nr próbki	Kaloryczność Q_i^r [MJ/kg]	Popiół A^r [%]	Siarka S_i^r [%]
ZG Janina	M-1J	9,5	34,0	0,7
ZG Janina	M-2J	12,0	28,0	0,7
ZG Janina	M-3J	6,0	44,0	0,8
ZG Sobieski	M-4S	8,5	30,0	0,7
ZG Sobieski	M-5S	11,0	29,0	0,9
ZG Sobieski	M-6S	6,5	39,0	0,7
KWK Knurów-Szczygłowice Ruch Knurów	M-7K	14,5	25,0	0,8
KWK Knurów-Szczygłowice Ruch Knurów	M-8K	9,5	29,0	1,2
KWK Knurów-Szczygłowice Ruch Knurów	M-9K	16,5	24,0	0,8

Objaśnienia: Q_i^r – wartość opałowa w stanie roboczym, A^r – siarka w stanie roboczym, S_i^r – zawartość siarki całkowitej w stanie roboczym.

Wartość średnia kaloryczności dla badanych próbek mułów węglowych od poszczególnych producentów wskazuje, że muły z ZG Sobieski mają najniższą kaloryczność na poziomie 8,6 MJ/kg, kolejno muły z ZG Janina osiągają 9,2 MJ/kg kaloryczności, natomiast najwyższą kaloryczność osiągają muły z KWK Knurów-Szczygłowice Ruch Knurów na poziomie 13,5 MJ/kg.

Zawartość popiołu w badanych próbkach mułów węglowych mieści się w zakresie: ZG Janina od 28,0 do 44%, ZG Sobieski od 6,5 do 11,%, KWK Knurów-Szczygłowice Ruch Knurów od 9,5 do 16,5%.

Siarka w mułach węglowych waha się w zakresie od 0,7 (ZG Janina i ZG Sobieski) do 1,2% (KWK Knurów-Szczygłowice Ruch Knurów).

2.2.2. Analiza macerałowa, zawartość materii mineralnej, stopień uwęglenia

Zawartość macerałów, materii mineralnej oraz stopień uwęglenia mierzony na kolotelnicie w badanych próbkach od poszczególnych producentów mułów węglowych zestawiono w tabeli 4.

TABELA 4. Analiza macerałowa mułów węglowych obejmująca materię mineralną

TABLE 4. Macerals analysis coal slurries with mineral matter

Kopalnia	Nr próbki	Witrynit [%]	Liptynit [%]	Inertynit [%]	Materia mineralna [%]	R ₀ [%]
ZG Janina	M-1J	23	4	24	49	0,39
ZG Janina	M-2J	44	6	34	16	0,41
ZG Janina	M-3J	18	4	20	58	0,38
ZG Sobieski	M-4S	26	4	24	56	0,47
ZG Sobieski	M-5S	41	11	19	29	0,55
ZG Sobieski	M-6S	29	3	25	43	0,39
KWK Knurów-Szczygłowice Ruch Knurów	M-7K	24	4	14	58	0,94
KWK Knurów-Szczygłowice Ruch Knurów	M-8K	23	3	19	55	0,81
KWK Knurów-Szczygłowice Ruch Knurów	M-9K	25	4	12	59	0,95

Objaśnienia: R₀ – refleksyjność witrynytu.

Skład macerałowy próbek z ZG Sobieski przedstawia się następująco: macerały grupy witrynytu stanowią od 26 do 41%, liptynytu – od 3 do 11%, inertynytu – od 19 do 25%, a udział materii mineralnej wynosi od 29 do 56%. Refleksyjność witrynytu (R₀) jest w zakresie od 0,39 do 0,55%.

Próbki mułów węglowych z ZG Janina wykazują niższą zawartość substancji organicznej występującej w próbkach mułów z ZG Sobieskiego. Zawartość witrynytu wynosi od 18 do 44%, liptynytu – od 4 do 6%, inertynytu – od 20 do 34%, natomiast materia mineralna od 16 do 58%. Refleksyjność (R₀) witrynytu przyjmuje wartość od 0,39 do 0,41%.

Muły węglowe z KWK Knurów-Szczygłowice Ruch Knurów różnią się składem macerałowym od w/w próbek. Charakteryzują się zbliżonymi wartościami witrynytu, liptynytu, inertynytu i materii mineralnej w trzech pobranych próbkach. Witrynit występuje w ilości od 23 do 25%, liptynit mieści się w zakresie od 3 do 4%, inertynit od 12 do 19%, materia mineralna w ilości od 55 do 59%. Refleksyjność (R₀) witrynytu przyjmuje wartość od 0,81 do 0,95%.

Materia mineralna w próbkach mułów węglowych – podobnie jak w przypadku floto-koncentratu – występuje w postaci aglomeratów z utkwionymi drobnymi, pokruszonymi macerałami oraz ziarenkami kwarcu i węglanów. Piryt występuje w postaci kulek i ostrokrawędzistych utworów. Inertynit zawarty w próbce to głównie inertodetrynit, następnie odnotowuje się również sporo semifuzynitu; obecny jest również mikrynit oraz fuzynit. Witrynit obserwujemy głównie w postaci kolodetrynytu, a także – choć w mniejszych ilościach –

w formie klarytu, a dokładniej sporoklarytu. Liczne ziarna wityrytu są dość duże i mają około 400 μm . Obecny w próbkach liptynit występuje w formie sporynitu i liptodetrynitu.

2.3. Analiza rentgenograficzna flotokonzentratów oraz mułów węglowych

W celu zbadania składu mineralnego próbek flotokonzentratów i mułów węglowych wykonano rentgenowską analizę proszkową. Analizie poddanych zostało 18 próbek węgla. Na podstawie wyników można zauważyć, że analizowany materiał cechuje bardzo podobny skład mineralny. We wszystkich badanych próbkach – zarówno flotokonzentratu, jak i mułu – wykryto kwarc oraz najbardziej rozpowszechniony i pospolity minerał ilasty – kaolinit. Bardzo często występowały łuszczyki – głównie w postaci illitu bądź muskowitu, siarczki w postaci pirytu (jedynie w trzech próbkach siarczkom żelazowym towarzyszył również siarczek cynku – sfaleryt) oraz węglany – głównie jako dolomit $\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$ /ankeryt ($\text{CaFe}[\text{CO}_3]_2$), rzadziej w postaci syderytu czy kalcytu. W próbkach obecne były również chloryty (wykryto je w ponad połowie badanych prób), skalenie potasowe oraz substancja amorficzna.

2.4. Charakterystyka popiołów

Popioły powstałe w wyniku spalania flotokonzentratu oraz mułów węglowych przebadano pod kątem zawartości niespalonej materii organicznej oraz składu mineralnego.

2.4.1. Analiza petrograficzna

Niezależnie od rodzaju spalonego materiału wyjściowego próbki popiołów wykazują zbliżony skład form morfologicznych. We wszystkich badanych zglądach występuje zdecydowana przewaga fazy mineralnej nad niespaloną materią organiczną. Procentowa zawartość mineroidów w próbkach popiołów powstałych po spalaniu flotokonzentratów mieści się w przedziale od 76,4 do 81,2% (tab. 5); dla popiołów powstałych po spalaniu mułów węglowych zakres ten jest wyższy i wynosi od 87,4 do 96,6% (tab. 6).

2.4.2. Analiza składu mineralnego

Analiza rentgenowska wykazała, że zidentyfikowane fazy mineralne stanowią typowy dla tego rodzaju materiału, jakim są popioły lotne, skład chemiczny. Związki obecne w badanych popiołach stanowią produkty przemian chemicznych i termicznych składników mineralnych obecnych w paliwie wsadowym, zachodzących podczas jego spalania w kotle. Skład chemiczny popiołów jest więc związany ze składem chemicznym spalanego flotokonzentratu i mułu węglowego.

Obecny w popiołach hematyt jest wynikiem m.in. reakcji utleniania pirytu. Anhydryt jest produktem rozkładu gipsu bądź też może pochodzić z łączenia się CaO (pochodzącego z rozkładu węglanów) z SO_2 (z rozkładu pirytu oraz siarczanów). Obie fazy tworzą się w temperaturze około 500°C , dlatego mogą występować zarówno w odpadach pochodzących z kotłów centralnego ogrzewania, jak i kotłów fluidalnych, czy też pyłowych.

TABELA 5. Wyniki analizy petrograficznej dla popiołów powstałych w wyniku spalania flotokonzentratów

TABLE 5. The results of the petrographic analysis for ashes occurs due to the combustion of floto-concentrates

Kopalnia	Nr próbki	Niespalona materia organiczna występująca w popiołach w formie niedopalaných ziarenek			Mineroidy [%]
		Witrynit [%]	Liptynit [%]	Inertynit [%]	
KWK Krupiński	F-1Kr	2,8	0,0	17,4	79,8
KWK Krupiński	F-2Kr	2,0	0,0	16,8	81,2
KWK Krupiński	F-3Kr	3,8	0,0	19,8	76,4
KWK Knurów-Szczygłowice Ruch Knurów	F-4Kn	1,7	0,0	19,5	78,8
KWK Knurów-Szczygłowice Ruch Knurów	F-5Kn	2,4	0,2	18,1	79,3
KWK Knurów-Szczygłowice Ruch Knurów	F-6Kn	2,2	0,2	19,8	77,8
KWK Knurów-Szczygłowice Ruch Szczygłowice	F-7Sz	5,0	0,0	17,6	77,4
KWK Knurów-Szczygłowice Ruch Szczygłowice	F-8Sz	4,2	0,0	16,6	79,2
KWK Knurów-Szczygłowice Ruch Szczygłowice	F-9Sz	1,8	0,4	16,8	81,0

TABELA 6. Wyniki analizy petrograficznej dla popiołów powstałych w wyniku spalania mułów węglowych

TABLE 6. The results of the petrographic analysis for ashes occurs due to the combustion of coal slurries

Kopalnia	Nr próbki	Niespalona materia organiczna występująca w popiołach w formie niedopalaných ziarenek			Mineroidy [%]
		Witrynit [%]	Liptynit [%]	Inertynit [%]	
ZG Janina	M-1J	1,0	0,0	8,8	90,2
ZG Janina	M-2J	4,4	0,0	8,2	87,4
ZG Janina	M-3J	0,4	0,0	4,8	94,8
ZG Sobieski	M-4S	0,8	0,0	5,0	94,2
ZG Sobieski	M-5S	2,0	0,2	5,0	92,8
ZG Sobieski	M-6S	0,6	0,0	5,8	93,6
KWK Knurów-Szczygłowice Ruch Knurów	M-7K	1,2	0,0	3,0	95,8
KWK Knurów-Szczygłowice Ruch Knurów	M-8K	0,8	0,0	6,4	92,8
KWK Knurów-Szczygłowice Ruch Knurów	M-9K	1,2	0,0	2,2	96,6

Rozkład węglanów (kalcyt, dolomit, ankeryt, syderyt) i siarczanów prowadzi do powstania tlenków: wapnia, magnezu i żelaza. Natomiast obecność samych węglanów (głównie kalcytu) może stanowić produkt wtórnej karbonizacji CaO czy MgO.

Należy zaznaczyć, że właściwie większa część substancji mineralnej paliwa podczas procesów spalania ulega stopieniu i tworzy bezpostaciowe szkliwa o różnym udziale fazy szklistej oraz krystalicznej, co negatywnie wpływa na czytelność dyfraktogramów (prawdopodobnie powoduje drobne przesunięcia refleksów) i uniemożliwia jednoznaczną identyfikację substancji mineralnej. Jednym z przykładów może być mika i illit, których refleksy niemal pokrywają się ze sobą, przez co nie można jednoznacznie stwierdzić, która faza znajduje się w badanej próbce.

Podsumowanie i wnioski

Badania przeprowadzone na potrzeby niniejszej pracy pozwoliły na poznanie parametrów i cech badanego materiału oraz ocenę efektywności procesu spalania. W celu określenia cech produktów paleniskowych otrzymanych w wyniku spalania – przede wszystkim flotokonzentratów, ale również mułów węglowych – należało przeprowadzić analizy nie tylko samych produktów spalania, ale również surowców wsadowych. Skład paliwa bowiem ma ścisły związek ze składem popiołów powstałych w wyniku procesu spalania.

Na podstawie uzyskanych wyników analiz, ich interpretacji wspartej danymi literaturowymi można stwierdzić, że powstałe popioły nadają się do gospodarczego wykorzystania. Należy uściślić, że są to jedynie proponowane rozwiązania, których wybór opiera się wyłącznie na wynikach przeprowadzonych analiz i uwzględnia jedynie niektóre cechy badanego materiału. W celu zastosowania konkretnego kierunku zagospodarowania na szeroką skalę, konieczne jest przeprowadzenie dalszych, specyficznych badań, uwzględniających przede wszystkim bezpieczeństwo ich zastosowania dla środowiska.

Wnioski płynące z przeprowadzonych badań przedstawiają się następująco:

Według klasyfikacji polskiej PN-82/G-97002 na podstawie wyników analizy technicznej i refleksyjności wityryny można stwierdzić, że flotokonzentrat z KWK Krupiński to typ 31, kolejno flotokonzentrat z KWK Knurów-Szczygłowice Ruch Knurów i KWK Knurów-Szczygłowice Ruch Szczygłowice. Muły węglowe z KWK Knurów-Szczygłowice Ruch Knurów to typ 33. Muły z ZG Janina i ZG Sobieski to typ 31 według klasyfikacji polskiej, natomiast zważywszy na bardzo niską refleksyjność wityryny oraz ciepło spalania według międzynarodowej klasyfikacji węgla ECE (1995) należy powyższe muły węglowe zaliczyć do niskouwęglonych w przedziale C.

Spalany flotokonzentrat oraz muły węglowe wykazują podobieństwo cech petrograficznych i jakościowych. Muły węglowe wykazują niższą zawartość wityryny oraz wyższą zawartość materii mineralnej w stosunku do flotokonzentratów, co w procesie spalania objawia się niższą wartością opałową oraz wyższą zawartością popiołu.

Podwyższona zawartość inertynitu we flotokonzentracie oraz w mułach węglowych przekłada się na parametry jakościowe, takie jak zawartość popiołu, wartość opałowa, zasiarczenie.

Niski udział materii organicznej w popiołach powstałych w wyniku spalania flotokonzentratu i mułów węglowych pozwala na wykorzystanie ich w prewencji przeciwpożarowej na hałdach i innych składowiskach odpadowych, charakteryzujących się kwaśnym odczynem.

Zawartość minerałów ilastych w popiołach pozwala na zastosowanie tych odpadów w górnictwie podziemnym, w pracach uszczelniających typu zabezpieczanie starych, nieczynnych wyrobisk.

Zawartość w popiołach amorficznej krzemionki, faz typu portlandyt, CaO, anhydryt, czyli związków wykazujących właściwości pucolanowe, umożliwia wykorzystanie tych materiałów w przemyśle budowlanym.

Literatura

- Blaşchke, W. 2009. *Przeróbka węgla kamiennego – wzbogacanie grawitacyjne*. Kraków: Wyd. IGSMiE PAN.
- Góralczyk, S. i Baic I. 2009. Odpady z górnictwa węgla kamiennego i możliwości ich gospodarczego wykorzystania. *Polityka Energetyczna – Energy Policy Journal* t. 12, z. 2/2, s. 145–157.
- Grudziński, Z. 2005. Analiza porównawcza jakości mułów węgla kamiennego pochodzących z bieżącej produkcji i zdeponowanych w osadnikach ziemnych. [W:] *Kompleksowe i szczegółowe problemy inżynierii środowiska*. Mat. Konf., Koszalin, s. 671–679.
- ICCP (International Committee for Coal and Organic Petrology), 1998a. The new vitrinite classification (ICCP System 1994). *Fuel* 77, s. 349–358.
- ICCP (International Committee for Coal and Organic Petrology), 2001. The new inertinite classification (ICCP System 1994). *Fuel* 80, s. 459–471.
- Jelonek i in. 2010 – Jelonek, I., Mirkowski, Z. i Iwanek, P. 2010. Analiza własności fizykochemicznych i petrograficznych mułów węglowych w aspekcie ich wykorzystania jako paliwa na przykładzie wybranego obiektu PKE S.A. *Przegląd Górniczy*, 66, 10, s. 156–160.
- Jelonek, I. i Mirkowski, Z. 2015. Petrographic and geochemical investigation of coal slurries and of the products resulting from their combustion. *International Journal of Coal Geology*, 139, 1, s. 228–236.
- Kowalczyk, J. i Strzelec, G. 2004. Jastrzębska Spółka Węglowa SA – jakość produkcji i technologia wzbogacania węgla. *Inżynieria Mineralna* R. 5, nr 2, s. 28–44.
- Kugiel, M. i Piekło, R. 2012. Kierunki zagospodarowanie odpadów wydobywczych w HALDEX S.A. *Górnictwo i Geologia* t. 7, z. 1, s. 133–145.
- Kurczabiński, L. i Łój, R. 2004. Przeróbka mechaniczna węgla w kopalniach Katowickiego Holdingu Węglowego S.A. *Inżynieria Mineralna* R. 5, nr 2, s. 20–27.
- Lutyński, A. i Szpyrka, J. 2010. Zagospodarowanie drobnoziarnistych odpadów ze wzbogacania węgla kamiennego. *Górnictwo i Geoinżynieria* R. 34, z. 4/1, s. 155–164.
- Nycz, R. i Zieleźny, A. 2004. Kompania Węglowa S.A. – technologia wzbogacania węgla i jakość produkcji. *Inżynieria Mineralna* r. 5, z. 2, s. 2–19.
- PN-ISO 7404-2:2005 – Metody analizy petrograficznej węgla kamiennego (bitumicznego) i antracytu. Część 2: Metoda przygotowania próbek węgla.
- PN-ISO 7404-5:2002 – Metody analizy petrograficznej węgla kamiennego (bitumicznego) i antracytu. Część 5: Metoda mikroskopowa oznaczania refleksyjności wityritu.
- PN-ISO 7404-3:2001 – Metody analizy petrograficznej węgla kamiennego (bitumicznego) i antracytu. Metoda oznaczania składu grup macerałów.
- Poznański, Cz. 2004. Wzbogacanie węgla w zakładach przerobczych należących do Południowego Koncernu Węglowego. *Inżynieria Mineralna* R. 5, z. 2, s. 65–74.
- Probiez, K. i Wasilczyk, A. 2014. Zmiany wartości parametrów jakościowych węgla koksowego w procesie przerobczym (SW część GZW). *Przegląd Górniczy* 12, s. 20–26.
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 grudnia 2014 r. w sprawie katalogu odpadów. Dz.U. 2014 poz. 1923
- Wróbel i in. 2013 – Wróbel, J., Fraś, A., Przysaś, R., Hycnar, J. i Tora, B. 2013. Uboczne produkty wzbogacania węgla źródłem paliw i kruszyw. Gospodarka odpadami poprodukcyjnymi w kopalniach Południowego Koncernu Węglowego SA. *Karbo* 3, s. 200–208.

Źródła internetowe:

www.jsw.pl [Dostęp: 02.08.2016].

www.pgg.pl [Dostęp: 02.08.2016].