



Wpływ siarki organicznej na jakość węgla energetycznych

The influence of organic sulphur content on steam coals quality

Jerzy SABLİK¹⁾, Witold WAWRZYNKIEWICZ²⁾

¹⁾ Prof. dr hab.; Główny Instytut Górnictwa, Zakład Oceny Jakości i Wzbogacania Kopalni;
Pl. Gwarków 1, 40-166 Katowice; tel.: (+ 48-32) 259-22-85, faks: (+ 48-32) 259-65-33, e-mail: buxjs@gig.katowice.pl

²⁾ Dr; Główny Instytut Górnictwa, Zakład Oceny Jakości i Wzbogacania Kopalni;
Pl. Gwarków 1, 40-166 Katowice; tel.: (+ 48-32) 259-26-09, faks: (+ 48-32) 259-65-33, e-mail: swxww@gig.katowice.pl

RECENZENCI: dr hab. Stanisława SANAK-RYDLEWSKA, prof. AGH; dr inż. Zofia BLASCHKE

Streszczenie

Zawartość siarki organicznej w węglu energetycznym jest parametrem, który między innymi decyduje o jego jakości. Siarki organicznej nie można usunąć z węgla w procesach wzbogacania. Podczas spalania węgla siarka ta tworzy dwutlenek siarki. Przedstawiono wyniki badań zawartości siarki całkowitej i organicznej w węglach z różnych pokładów i kopalni. Obliczono wielkość potencjalnej emisji dwutlenku siarki do atmosfery w zależności od zawartości siarki organicznej w węglu. Biorąc pod uwagę wiedzę o zawartości siarki organicznej w węglu decydować można o sposobie odsiarczania.

Summary

Organic sulphur content in power coal determines among other factors the quality of coal. Organic sulphur cannot be removed from coal by upgrading processes. Coal, when combusted forms therefor sulphur dioxide. Results of investigation of total and organic sulphur content in coal from different coal beds and mines are presented. In dependence of organic sulphur content the potential sulphur dioxide emission into atmosphere is calculated. Taking this in consideration, the method of desulphurisations can be selected.

1. Wstęp.

Jednym z podstawowych pierwiastków występujących w węglu kamiennym obok węgla pierwiastkowego, wodoru, tlenu i azotu jest siarka. Może ona występować w węglu głównie pod postacią siarczoków (piryt, markasyt) lub w postaci połączeń organicznych w makromolekułach stanowiących elementy organicznej substancji węgla (rys. 1) [1], [2].

Odsiarczanie jest jednym z zasadniczych procesów czyniących z węgla źródło energii bardziej przyjazne dla środowiska. Odsiarczanie węgla może być prowadzone przed jego spalaniem, w trakcie spalania lub poprzez odsiarczanie spalin [3]. Przed spalaniem w procesach wzbogacania węgla usunąć można znaczną część związków nieorganicznych siarki stanowiących 50-70% siarki całkowitej. Siarki organicznej nie można usunąć z węgla metodami przeróbki. Zawartość siarki organicznej stanowi zatem poziom, poniżej którego nie można zejść odsiarczając węgiel przed jego spalaniem.

Aktualnie obowiązujące normy emisji SO₂ do atmosfery przewidują, że w przypadku zakładów energetycznych starszych, zbudowanych przed 1994 r. dozwolona emisja wynosi 870g/GJ, zaś zakładów nowszych wynosi 200g/GJ. Poziom emisji spowodowany zawartością siarki organicznej w węglu może być wyższy od określonego normą jako dopuszczal-

1. Introduction

Sulphur is one of the basic elements occurring in hard coal, besides carbon, hydrogen, oxygen, and nitrogen. It may occur in coal deposits mainly in the form of sulfide (pyrite, marcasite), or in organic couplings in macromolecules which constitute the organic matter of coal (Fig. 1) [1], [2].

Desulphurization is one of the major processes rendering coal a more environment friendly source of energy. Desulphurization of coal may be carried out before its combustion, during combustion, or through desulphurization of flue gas [3]. Before combustion, in preparation processes, a substantial portion of inorganic matter containing sulphur may be removed, which comprise 50 – 70% of total sulphur. Organic sulphur may not be removed from coal by processing methods. Therefore, the organic sulphur content constitutes a certain 'floor' level beyond which it is impossible to reach by desulphurizing coal before its combustion.

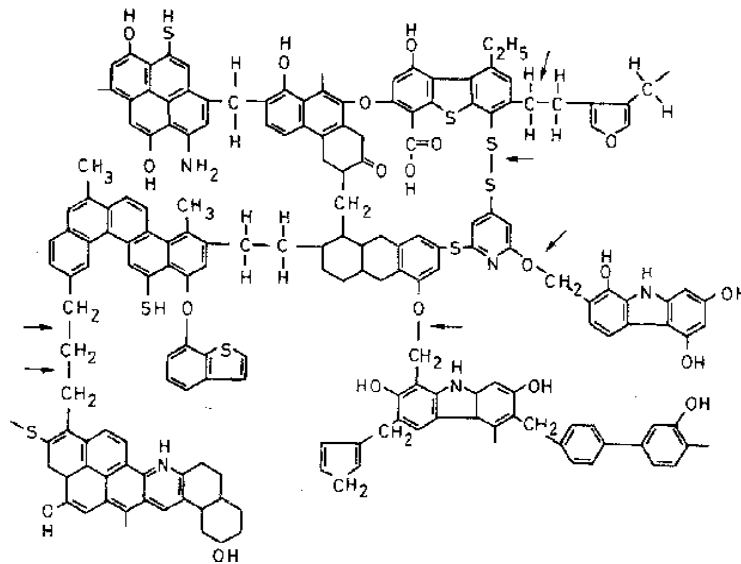
The present standards of sulphur dioxide emission to the atmosphere state that in case of older power plants, constructed before 1994, the permissible emission is 870g/GJ, while for newer ones it is 200g/GJ. The level of emission resulting from organic sulphur content in coal may be higher than what the standard states as permissible. This arises

ny. Powoduje to wzrost zainteresowania zawartością siarki organicznej w węglu, zwłaszcza energetycznym.

W artykule przedstawiono wyniki badań zawartości siarki organicznej w pokładach węglowych Górnośląskiego Zagłębia Węglowego. Przedstawiono także obliczoną z wykorzystaniem tych wyników potencjalną emisję SO₂ do atmosfery spowodowaną obecnością siarki organicznej w węglu. Umożliwia to ocenę wpływu tej formy siarki na produkcję czystego węgla.

more interest in organic sulphur content in coal, especially steam coal.

The article presents results of research on organic sulphur content in coal beds of the Upper Silesian Coal Basin (USCB). It also presents the potential emission of sulphur dioxide to the atmosphere as a consequence of organic sulphur occurring in coal, using those results. Consequently, it allows to assess the influence of that form of sulphur on production of clean coal.



Rys.1
Prawdopodobne usytuowanie atomów siarki w strukturze makromolekuły substancji węglowej (wg Wisera [1])

Fig.1
The probable sulphur atoms localization in the macromolecular structure of coal organic matter (acc. to Wisier [1])

2. Zawartość siarki organicznej w pokładach GZW.

Zebrane informacje na temat zawartości różnych form siarki, pierwiastka C dla węgla z GZW zestawiono osobno dla każdej serii litostratygraficznej i przedstawiono w tablicy 1.

Obliczone wartości średnie przedstawiono w stanie analitycznym. Siarkę organiczną, zawartość pierwiastka C przeliczono także na stan suchy bezpopiołowy aby otrzymać rzeczywisty udział procentowy siarki i węgla w czystej substancji węglowej. Zestawione w tablicy 1 wyniki mogą stanowić układ odniesienia dla pogłębionych rozważań nad zawartością siarki organicznej w węglach poszczególnych pokładów. Średnia zawartość siarki całkowitej w węglach GZW maleje od warstw libiąskich (1,84%) do warstw siodłowych (0,66%), a w warstwach porębskich i gruszowskich ponownie wzrasta i przekracza wartość 0,90%. Te dwie ostatnie grupy warstw oddzielają warstwy jakłowieckie, w których średnia zawartość siarki jest najniższa na terenie GZW i wynosi 0,64%. Wyraźny spadek zawartości

2. Organic sulphur content in USCB coal beds

The information gathered, regarding the content of various forms of sulphur, as well as carbon for coal beds from USCB have been listed separately for each lithostratigraphic series, and presented in Table 1.

The averaged values calculated have been presented in analytic basis. Organic sulphur and carbon content have also been converted into dry ash-free basis, in order to obtain the real percentage of sulphur and carbon in dry coal. The results gathered in Table 1 may be reference system for more profound considerations relating to organic sulphur content in coal from specific beds. Average total sulphur content in USCB coals decreases from "libiąskie" strata (1.84%) to "siodłowe" strata (0.66%) yet in "porębskie" and "gruszowskie" strata, in which the average sulphur content is among the lowest in USCB area, amounting to 0.64%. A considerable drop in total sulphur content in coals belonging to "libiąskie" strata to the "siodłowe" area results from

siarki całkowitej w węglach warstw od libiąskich do siodłowych jest spowodowana tym, że maleje zawartość dwóch składowych siarki całkowitej tj. siarki pirytovej (od 1,38% w warstwach libiąskich do 0,36% w warstwach siodłowych) i siarki organicznej (od 0,43% w libiąskich, a nawet 0,66% w łaziskich do 0,28% w siodłowych). W węglach warstw porębskich, jakłowieckich i gruszowskich następuje ponowny wzrost zawartości siarki całkowitej. Główną tego przyczyną jest siarka organiczna, której zawartość w przeliczeniu na stan analityczny dla węgla z warstw porębskich i gruszowskich przekracza wartość 0,50%. Największe średnie zawartości siarki organicznej w przeliczeniu na stan suchy bezpopiołowy stwierdzono także w pokładach łaziskich (0,85% S_o^{daf}), a najmniejsze w pokładach siodłowych (0,30% S_o^{daf}).

the drop in the content of two constituents of total sulphur, namely pyritic sulphur (from 1.38% in “libiąskie” strata to 0.36% in “siodłowe” strata), and organic sulphur (from 0.43% in “libiąskie” strata, and even 0.66% in “łaziskie” strata, to 0.28% in “siodłowe” strata). In coals from “porębskie”, “jakłowieckie” and “gruszowskie” strata, the total sulphur content increases again. The main reason for that is organic sulphur, the content of which, converted into analytic basis, exceeds 0.50% for coals of the “porębskie” and “gruszowskie” strata. The highest average content of organic sulphur, converted into dry ash-free basis, has also been found in the “łaziskie” bed (0.85% S_o^{daf}), while the lowest has been noted for the “siodłowe” beds (0.30% S_o^{daf}).

Tablica 1
Średnie zawartości różnych form siarki i pierwiastka C węgla z GZW

Table 1
Mean content of different kinds of sulphur compounds and carbon in coals of the Upper Silesian Coal Beds

Warstwy litostratygraficzne Stratigraphical layer	Wartość Value	S_r^a	S_p^a	S_{So^a}	S_o^a	S_o^{daf}	C_o^a	C_o^{daf}
		[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
Libiąskie	Min	1,13	0,77	0,01	0,32	0,38	57,51	75,18
	Max	3,09	2,49	0,04	0,56	0,73	65,81	78,48
	Śr	1,84	1,38	0,03	0,43	0,54	61,95	77,33
Łaziskie	Min	0,58	0,17	0,00	0,24	0,30	45,33	72,06
	Max	4,30	3,36	0,56	1,68	2,62	71,65	81,43
	Śr	1,69	0,98	0,05	0,66	0,85	61,89	77,79
Orzeskie	Min	0,61	0,19	0,00	0,20	0,25	50,75	73,83
	Max	5,31	4,30	0,06	1,60	2,11	82,70	88,64
	Śr	1,57	0,99	0,03	0,55	0,69	64,78	79,56
Zaleskie	Min	0,29	0,01	0,01	0,18	0,20	43,65	76,29
	Max	1,88	1,23	0,11	0,70	0,78	86,10	91,58
	Śr	0,80	0,38	0,03	0,39	0,45	73,00	84,18
Rudzkie	Min	0,40	0,02	0,01	0,15	0,16	0,00	69,89
	Max	1,45	0,99	0,13	0,79	0,90	88,37	92,35
	Śr	0,79	0,34	0,03	0,42	0,50	72,35	84,24
Siodłowe	Min	0,21	0,01	0,00	0,11	0,12	63,68	79,14
	Max	1,66	1,37	0,10	0,76	0,98	88,51	93,09
	Śr	0,66	0,36	0,03	0,28	0,30	76,87	84,46
Porębskie	Min	0,36	0,02	0,01	0,25	0,33	60,54	77,97
	Max	2,09	1,45	0,08	0,87	0,83	83,97	89,67
	Śr	0,98	0,42	0,03	0,52	0,59	74,92	84,22
Jakłowieckie	Min	0,28	0,02	0,01	0,24	0,26	64,77	83,73
	Max	1,14	0,67	0,04	0,55	0,61	82,08	87,30
	Śr	0,64	0,23	0,02	0,40	0,45	76,75	85,70
Gruszowskie	Min	0,64	0,19	0,01	0,42	0,49	71,94	80,62
	Max	1,50	0,92	0,03	0,63	0,69	84,00	90,33
	Śr	0,94	0,39	0,02	0,52	0,57	77,85	86,08

Zawartość pierwiastka C (stopień uwęglenia) rośnie od warstw libiąskich ($C_o^{daf} = 77,33\%$) do warstw gruszowskich ($C_o^{daf} = 86,08\%$). Warstwy

The content of carbon (rank of coal) increases from “libiąskie” strata ($C_o^{daf} = 77.33\%$) to the “gruszowskie” strata ($C_o^{daf} = 86.08\%$). Older strata, in

starsze, w których występują węgle bardziej uwęglone (silniej zmetamorfizowane) znajdują się w zachodniej części zagłębia.

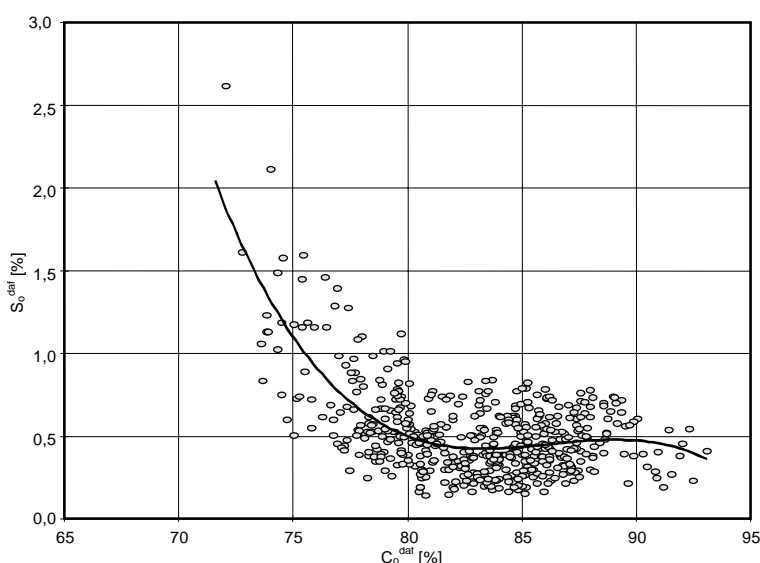
Stwierdzono, że istnieje wyraźna zależność pomiędzy uwęgleniem substancji węglowej (zawartość pierwiastka C) a zawartością siarki organicznej. W węglach z pokładów warstw stratygraficznie młodszych (libiąskie, łaziskie, załęskie) wraz ze wzrostem stopnia uwęglenia maleje zawartość siarki organicznej. Natomiast w węglach z pokładów warstw stratygraficznie starszych, występujących w zachodniej części zagłębia, w strefie silniej działającego metamorfizmu, wzrost stopnia uwęglenia nie powoduje praktycznie spadku średniej zawartości siarki organicznej w substancji węglowej. Badania Wnękowskiej [4], Gryglewicz i Jasieński [5] dowodzą, że w procesie uwęglenia następują zmiany udziałów poszczególnych form siarki organicznej w węglu. W węglach niskouwęglonych siarkę organiczną stanowią przede wszystkim związki słabiej związanej z substancją węglową siarki tioeterowej, a w węglach wysokouwęglonych występuje głównie silnie związana z substancją węglową siarka tiofenowa. Można przypuszczać, że spadek zawartości siarki organicznej wraz ze wzrostem stopnia uwęglenia jest spowodowany rozkładem słabo związanej z węglem siarki tioeterowej. Siarka tioeterowa jest w miarę uwęglania uwalniana z substancji węglowej, ale może także w pewnych warunkach przechodzić w siarkę tiofenową. W węglach o stosunkowo wysokim uwęgleniu proces przemian, którym podlegają związki siarki jest zakończony.

Zmianę zawartości siarki organicznej w substancji węglowej w funkcji stopnia uwęglenia w węglach Górnośląskiego Zagłębia Węglowego przedstawiono na rys. 2 [6].

which higher rank of coal occur (more metamorphic coal) are located in the western part of the coal basin.

It has been found that there is a considerable dependence between rank of coal (content of carbon) and the content of organic sulphur. In coals from coal beds with stratigraphically younger strata ("libiąskie", "łaziskie", "załęskie"), when the rank of coal increases, the content of organic sulphur drops. On the other hand, in coals from stratigraphically older strata, located in the western part of the coal basin where coal is more metamorphosed, increased rank of coal does not practically result in decrease of average organic sulphur content in coal matter. The investigations by Wnękowska [4], Gryglewicz and Jasieński [5] prove that in the process of coalification changes in participation of different forms of organic sulphur in coal take place. In low-rank coal organic sulphur is present mainly in the form of thioether sulphur compounds, less strongly bound with the coal, while in high-rank coal thiophene sulphur is mainly present, being strongly bound with coal substance. One may assume that the decrease of organic sulphur content with the increase of coalification is due to decomposition of thioether sulphur, weakly coupled with coal. Thioether is released from coal matter as coalification progresses, but may also in certain conditions be transformed into thiophene sulphur. In relatively high-rank coal the process of transformations, which sulphur compounds are subject to, is completed.

Changes in the sulphur content in coal organic matter as a function of coalification of coals from the Upper Silesian Coal Basin, taking into consideration some 600 samples, are presented in Figure 2 [6].



Rys.2
Krzywa regresji zawartości siarki organicznej (S_o^{daf})
w węglu GZW w funkcji zawartości pierwiastka C (C_o^{daf})

Fig.2
Regression curve of organic sulphur content (S_o^{daf}) as a
function of carbon content (C_o^{daf}) in Upper Silesian Coal

Zgromadzone dane układają się zgodnie z krzywą regresji, którą można opisać równaniem:

$$S_o^{daf} = -0,0006 (C_o^{daf})^3 + 0,143 (C_o^{daf})^2 + 12,348 C_o^{daf} + 252,72$$

Współczynnik korelacji zmiennych wynosi $R = -0,658$ i przy poziomie istotności $\alpha = 0,001$ korelacja jest wysoce istotna.

Zawartość siarki organicznej w substancji węglowej maleje wraz ze wzrostem stopnia uwęglenia do punktu, w którym zawartość pierwiastka C wynosi około 82%. Dalszy wzrost uwęglenia nie pociąga za sobą spadku zawartości siarki organicznej i w miarę uwęglenia zależność pomiędzy S_o i C przyjmuje charakter funkcji stałej w której teoretyczna wartość $(y_i - \bar{y})$ równa się zeru (dla funkcji stałej $R = 0$), tzn. kierunek przebiegu krzywej regresji zaczyna być zbliżony do równoległej do osi odciętych.

Badanie częstości występowania określonej zawartości siarki organicznej w węglach GZW wykazały, że najczęściej występują węgle z zawartością siarki organicznej ok. 0,50%. Odstępstwem od tej reguły są węgle z pokładów warstw siodłowych, w których najczęściej zawartość S_o wynosi około 0,20% i węgle warstw porębskich z najczęściej występującą zawartością siarki organicznej ok. 0,70%. Natomiast badanie częstości występowania siarki organicznej w siarce całkowitej wykazuje, że w pokładach warstw młodszych (libiąskie, łaziskie, orzeskie) występują węgle w których udział siarki organicznej w siarce całkowitej rzadko jest większy od 50%. Dominującą formą siarki jest siarka pirytową. Natomiast w pokładach warstw starszych udział siarki organicznej w siarce całkowitej stopniowo wzrasta i w warstwach porębskich i jakłowieckich dla większości zbadanych węgli udział ten przekracza 50%. W węglach warstw porębskich, jakłowieckich i gruszowskich siarka organiczna staje się dominującą formą siarki.

3. Potencjalna emisja SO_2 do atmosfery jako skutek zawartości siarki organicznej w węglu.

Dla oceny emisji SO_2 do atmosfery wynikającej z zawartości siarki organicznej w węglu wykorzystano zależności [7]:

$$E_{SO_2} = \frac{M_{SO_2}}{Q_i} \quad (1)$$

$$M_{SO_2} = S_i^r \cdot 20000 \cdot u \quad (2)$$

gdzie:

M_{SO_2} – ilość SO_2 powstająca w wyniku spalania 1 kg węgla [g/kg],

The data gathered make up a regression curve which can be described by the following equation:

The correlation coefficient of variables amounts to $R = -0.658$, and the significance level of $\alpha = 0.001$ the correlation is highly significant.

The content of organic sulphur in coal organic matter decreases with the increase of coalification degree, to the point in which the content of carbon amounts to some 82%. And further increase of coalification does not entail a drop in organic sulphur content, and as coalification progresses, the dependence between S_o and C becomes a constant function, in which the theoretical value of $(y_i - \bar{y})$ equals zero (for constant function $R = 0$), that is the course of regression curve becomes close to parallel to the ordinate axis.

The investigations of the frequency of occurrence of a definite organic sulphur content in coals from Upper Silesian Coal Basin (USCB) proved that the most frequently occurring is the coal with some 0.50% of organic sulphur. A deviation from that rule takes place for coals from "siodłowe" beds, in which most often the S_o content amounts to some 0.20% and coals from the "porębskie" strata where the organic sulphur content is usually some 0.70%. On the other hand, the investigation of organic sulphur content in total sulphur shows that in beds from younger strata ("libiąskie", "łaziskie", "orzeskie") there are coals in which the share of organic sulphur in total sulphur rarely does exceed 50%. Pyritic sulphur is the dominating form of sulphur. In beds of older strata, however, the share of organic sulphur in total sulphur increases gradually and, in "porębskie" and "jakłowieckie" strata, exceeds 50% for most coals examined. In coals from "porębskie", "jakłowieckie", and "gruszowskie" strata organic sulphur becomes dominating form of sulphur.

3. Potential emission of SO_2 to the atmosphere as a consequence of organic sulphur content in coal

For assessment of emission of SO_2 to the atmosphere, resulting from the organic sulphur content in coal, the relationships [7] have been used:

where:

M_{SO_2} – amount of SO_2 produced as a result of burning one kilogram of coal [g/kg],

Q_i^r – wartość opałowa w stanie roboczym [MJ/kg],
 S_i^r – siarka całkowita w stanie roboczym [%],
 u – ilość siarki palnej w siarce całkowitej [%]
20000 – współczynnik przeliczeniowy.

Siarka palna jest wyliczana z różnicy siarki całkowitej i popiołowej. Siarka popiołowa jest to ta część siarki która po spalaniu węgla pozostaje w popiele. Jest to przeważnie siarka siarczanowa oraz część pierwotnej siarki pirytovej lub organicznej. Wydzielany w procesie spalania SO_2 i SO_3 mogą wchodzić w reakcje chemiczne z tlenkami wapnia i magnezu powstającymi przez termiczny rozkład soli tych metali, głównie węglanów, tworząc siarczany wapnia i magnezu. Proces ten zachodzi w temperaturach niskich rzędu 850 – 900°C. W temperaturach wyższych ponad 1000°C siarczany ulegają rozpadowi na tlenki metali i SO_3 . Podczas przemysłowego spalania węgla w wysokich temperaturach prawie cała siarka zawarta w węglu przechodzi do gazów spalinowych (ok. 95% zawartości siarki całkowitej w węglu) [8].

Zawartość siarki organicznej jest zróżnicowana i zależna od uwęglenia i warstw stratygraficznych. W tabelicy 2 przedstawiono zawartość siarki całkowitej i siarki organicznej oraz wartość opałową dla węgla wybranych kopalń Górnośląskiego Zagłębia Węglowego, a na rysunkach, 3, 4, 5 i 6 wyliczono potencjalną emisję SO_2 do atmosfery mogącą być wynikiem utylizacji tych węgla. Na przykładzie tych kopalń (od 1 do 7) ukazano stopień zróżnicowania tej emisji. Analiza wyników zamieszczonych w tabelicy 1 oraz na rysunkach pozwala ocenić wpływ jaki na potencjalną emisję SO_2 do atmosfery ma zawartość siarki, w tym siarki organicznej oraz stopień uwęglenia substancji węglowej, który odzwierciedla wartość opałową.

Kopalnia numer „1” prowadzi eksploatację węgla w warstwach załęskich, rudzkich, siodłowych i porębskich (rys. 3). Największą średnią potencjalną emisją SO_2 dla tej kopalni charakteryzują się węgle z pokładów warstw rudzkich (747g/GJ). Natomiast emisja spowodowana obecnością siarki organicznej w tych węglach wynosi 432g/GJ. Węgle te mogą spełnić normy emisji jedynie dla starych instalacji energetycznych. Na terenie kopalni „1” najlepsze jakościowo węgle występują w pokładach warstw siodłowych. Dla węgla tych średnia wyliczona emisja spowodowana obecnością siarki całkowitej wynosi 307g/GJ, obecnością siarki organicznej 168g/GJ. Niska potencjalna emisja jest spowodowana niskimi zawartościami siarki całkowitej (0,50%) i organicznej (0,28%), oraz stosunkowo wysoką wartością opałową (31 294 kJ/kg). Niska zawartość siarki organicznej powoduje, że węgle te po odsiarczeniu

Q_i^r – net calorific value at work basis [MJ/kg],
 S_i^r – total sulphur at work basis [%],
 u – amount of flammable sulphur in total sulphur [%],
20000 – recalculation coefficient.

The amount of flammable sulphur is calculated from the difference between total sulphur and ash sulphur. Ash sulphur is that part of sulphur which remains in the ash after burning the coal. It is mainly sulfate sulphur and part of the initial pyritic or organic sulphur. SO_2 and SO_3 emitted in the combustion process may enter various chemical reactions with calcium and magnesium oxides, formed by thermic decomposition of salts of these metals, mainly carbonates, resulting in production of calcium and magnesium sulfates. That process takes place in relatively low temperatures, in the range of 850 – 900°C. In higher temperatures, exceeding 1000°C, the sulfates undergo decomposition into metal oxides and SO_3 . During industrial combustion of coal in high temperatures almost all sulphur that is contained coal passes to flue gas (some 95% of total sulphur contained in coal) [8].

The content of organic sulphur differs and depends upon coalification and stratigraphic strata. Table 2 presents the total sulphur content, organic sulphur content, and net calorific value for coals from selected coal mines of the Upper Silesian Coal Basin (USCB), while Figures 3, 4, 5, and 6 list the potential emission of SO_2 to the atmosphere that may result from the utilization of those coals. On the example of those coal mines (from 1 to 7) the degree of difference between those emissions have been shown. The analysis of results contained in Table 2 and Figures allows to assess the influence which the sulphur content has upon the potential emission of SO_2 to the atmosphere, including organic sulphur, and the coalification degree of coal matter reflected in the net calorific value.

Coal mine No ‘1’ digs for coal in “załęskie”, “rudzkie”, “siodłowe”, and “porębskie” strata (Fig. 3). The highest average potential emission of SO_2 for that coal mine is for coal from “rudzkie” strata (747 g/GJ). On the other hand, the emission due to the presence of organic sulphur in that coal amounts to 432 g/GJ. Such coal may comply only with emission standards for old power plants installations. In coal mine ‘1’ the best quality coal is in “siodłowe” bed strata. For such coal, the average calculated emission resulting from total sulphur content amounts to 307g/GJ. While that resulting from organic sulphur content amounts to 168g/GJ. A low potential emission results from low content of total sulphur (0.50%) and organic sulphur (0.28%), and a relatively high calorific value (31 294 kJ/kg).

metodami przeróbki będą spełniały normy emisji dla nowych instalacji energetycznych.

A low content of organic sulphur accounts for the fact that such coal, after desulphurization by preparation, shall comply with the emission standards for new power plants installations.

Tablica 2

Zawartość siarki (S_i^a , S_o^a , S_o^{daf}) i węgla (C_o^a , C_o^{daf}) oraz wartość opałowa (Q_i^{daf}) węgla z wybranych kopalń i warstw stratygraficznych

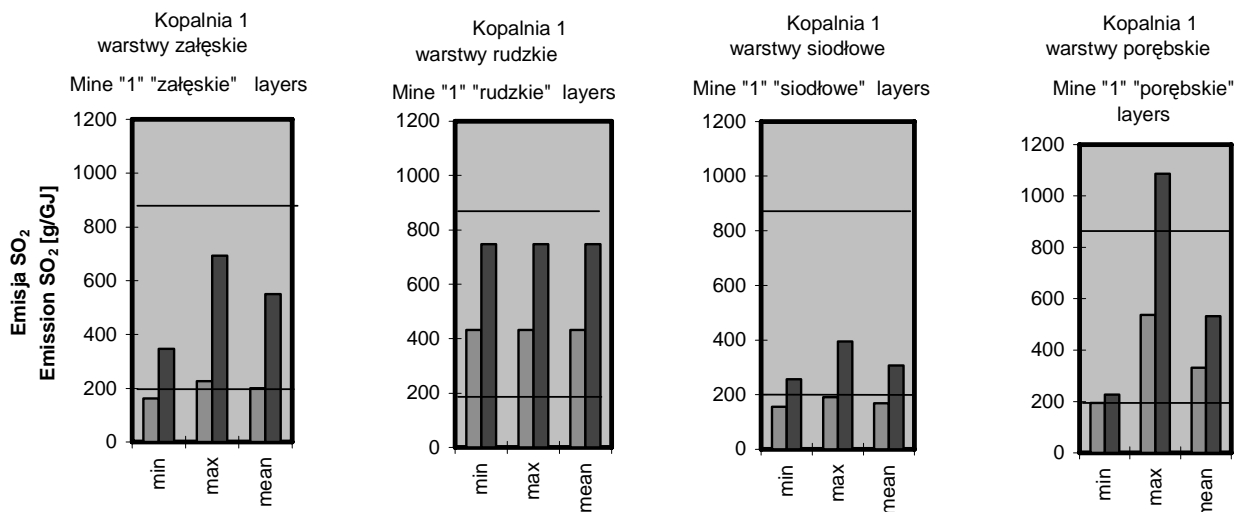
Table 2

Content of sulphur (S_i^a , S_o^a , S_o^{daf}) and carbon (C_o^a , C_o^{daf}) and calorific value (Q_i^{daf}) for coals of selected mines and stratigraphic layers

Kopalnia Mine	Warstwy litostratygraficzne Stratigraphical layer	Wartość Value	S_i^a [%]	S_o^a [%]	C_o^a [%]	Q_i^a [kJ/kg]	S_o^{daf} [%]	C_o^{daf} [%]	Q_i^{daf} [kJ/kg]
1	"załęskie"	min	0,56	0,26	66,23	25 787	0,27	82,23	32 018
		max	1,04	0,34	78,76	30 699	0,39	83,29	32 459
		mean	0,81	0,30	72,24	28 193	0,34	82,78	32 306
	"rudzkie"	min	1,09	0,63	71,36	27 744	0,72	81,71	31 769
		max	1,09	0,63	71,36	27 744	0,72	81,71	31 769
		mean	1,09	0,63	71,36	27 744	0,72	81,71	31 769
	"siodłowe"	min	0,42	0,26	79,27	30 889	0,27	85,54	33 332
		max	0,64	0,31	81,57	31 820	0,33	86,21	33 428
		mean	0,50	0,28	80,42	31 294	0,30	85,81	33 394
	"porębskie"	min	0,36	0,31	76,77	30 272	0,35	85,05	33 600
		max	1,76	0,87	83,76	33 358	0,65	87,00	34 647
		mean	0,88	0,55	80,09	31 753	0,50	86,08	34 125
2	"siodłowe"	min	0,24	0,13	73,54	28 319	0,14	81,81	31 504
		max	0,37	0,18	73,67	28 521	0,20	82,49	31 935
		mean	0,31	0,16	73,61	28 420	0,17	82,15	31 719
3	"siodłowe"	min	0,30	0,26	83,25	31 560	0,28	90,46	34 473
		max	0,54	0,30	86,83	33 368	0,31	90,87	34 816
		mean	0,42	0,28	85,04	32 464	0,30	90,66	34 645
4	"załęskie"	min	0,47	0,17	41,22	15 773	0,23	79,14	30 509
		max	1,75	0,70	83,32	31 967	0,84	87,59	34 563
		mean	0,93	0,43	73,53	29 017	0,50	85,23	33 513
5	"porębskie"	min	0,67	0,46	65,03	25 531	0,50	82,40	32 445
		max	1,61	0,77	78,31	30 655	0,83	85,08	33 386
		mean	1,04	0,61	72,92	28 678	0,70	83,37	32 873
6	"libiąskie"	min	1,13	0,32	57,51	21 627	0,38	75,18	28 572
		max	3,09	0,56	65,81	24 993	0,73	78,48	29 890
		mean	1,84	0,43	61,95	23 470	0,54	77,33	29 295
7	"łaziskie"	min	0,61	0,34	45,33	16 670	0,41	72,06	26 827
		max	5,31	1,68	64,38	25 201	2,62	78,02	30 521
		mean	2,70	0,87	56,42	21 563	1,22	75,24	28 723

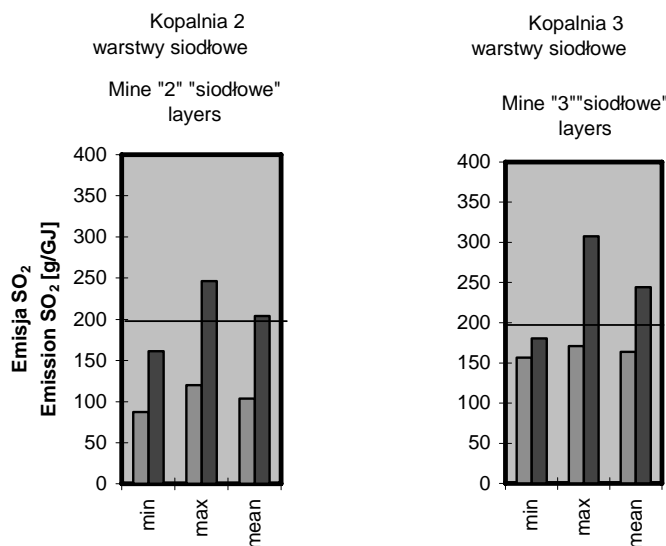
Niską emisję SO_2 do atmosfery mogą powodować węgle eksploatowane w kopalniach „2” i „3” (rys. 4). Emisja spowodowana obecnością siarki organicznej wyliczona dla węgla z tych kopalń (pokłady warstw siodłowych) jest niższa od 200g/GJ, dlatego węgle te po wzbogaceniu mogą spełnić normy emisji obowiązujących nowe zakłady energetyczne. Węgle z kopalni „2” charakteryzują się wprawdzie niższą wartością opałową (średnia $Q_i^a = 28 420$ kJ/kg), ale bardzo niska zawartość siarki zwłaszcza organicznej powoduje, że są one jednymi z najmniejszych emiterów SO_2 w GZW.

A low emission of SO_2 to the atmosphere may be a fact for coal dug in coal mines '2' and '3' (Fig. 4). Emission resulting from organic sulphur content calculated for the coal from those mines ("siodłowe" strata beds) is lower than 200g/GJ, that is why that coal after coal cleaning may comply with emission standards for new power plants. Coals from mine '2', although having a lower calorific value (average $Q_i^a = 28 420$ kJ/kg), yet the very low sulphur content, particularly organic sulphur content puts it among the lowest emitters of SO_2 in the USCB.



Rys.3
Zróżnicowanie potencjalnej emisji SO₂ w wyniku utylizacji węgla z różnych warstw stratygraficznych (węgiel z kopalni 1)

Fig.3
Differentiation of the potential SO₂ emission in consequence of coals from different stratigraphic layers utilization (coal from No 1 mine)



Rys.4
Potencjalna emisja SO₂ w wyniku spalania węgla z kopalni „2” i „3” (węgle o małej potencjalnej emisji)

Fig.4
Potential SO₂ emission in consequence of No “2” and “3” mines coal utilization (coals of low potential emission).

Węgle z kopalni numer „4” (warstwy załęskie) i „5” (warstwy porębskie) wybrane zostały jako przykład węgla o średniej potencjalnej emisji SO₂ do atmosfery (rys. 5). Niektóre z tych węgla nawet przed wzbogaceniem spełniają normy emisji dla starych instalacji energetycznych, jednak po wzbogaceniu ze względu na wysoką zawartość siarki organicznej w dalszym ciągu nie spełnią norm emisji dla nowych instalacji energetycznych.

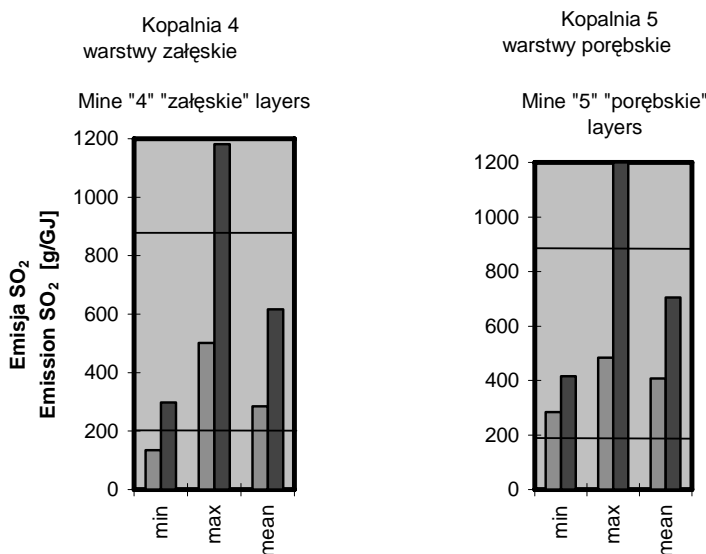
Na terenie GZW występują także węgle o bardzo wysokiej potencjalnej emisji SO₂ do atmosfery (rys.6). Jako przykład przedstawiono węgle z kopalni „6” (warstwy libiąskie) i kopalni „7” (warstwy

Coal from coal mines No. ‘4’ (“załęskie” strata) and ‘5’ have been selected to illustrate coal of average potential emission of SO₂ to the atmosphere (Fig. 5). Some of that coal, even before cleaning, comply with emission standards for old power plants, but after cleaning, due to the high content of organic sulphur, still do not comply with emission standards for new power plants.

In USCB there is also coal with very high potential emission of SO₂ to the atmosphere (Fig. 6). As example, coal from mine No. ‘6’ (“libiąskie” strata) and No. ‘7’ (“łaziskie” strata) has been provided. That coal, only after desulphurization, may

łaziskie). Węgle te dopiero po odsiarczeniu metodami przeróbki spełnić mogą normy emisji dla instalacji starych, jednak nigdy nie będą spełniać norm emisji dla instalacji nowych. Wysoka zawartość siarki organicznej w węglach kopalni 7 powoduje, jak wskazują współczynniki potencjalnej emisji (rys 6), że mimo odsiarczenia metodami przeróbki nie spełnią one w dalszym ciągu norm emisji dla starych instalacji energetycznych. Wysokie potencjalne współczynniki emisji dla tych kopalń spowodowane są wysoką zawartością siarki w tym siarki organicznej (dla węgla z kopalni 7 $S_o^{daf} = 1,22$) i niską wartością opałową (kopalnia 1 — $Q_i^a = 23\ 470$ kJ/kg, kopalnia 7 — $Q_i^a = 21\ 563$ kJ/kg).

comply with emission standards for old plants, but will never comply with emission standards for new installations. A high content of organic sulphur in coal from mine '7' results, as indicated by potential emission coefficients (Fig. 6), in the fact that despite desulphurization by processing methods, that coal will fail comply with emission standards for old power plants. High indices of potential emission for those mines are due to high sulphur content, including organic sulphur (for coal from mine '7' $S_o^{daf} = 1.22\%$), and low calorific value (coal mine '1' $Q_i^a = 23\ 470$ kJ/kg, coal mine No '7' $Q_i^a = 21\ 563$ kJ/kg).



Rys.5
Potencjalna emisja SO₂ w wyniku spalania węgla z kopalń „4” i „5” (węgle o średniej potencjalnej emisji)

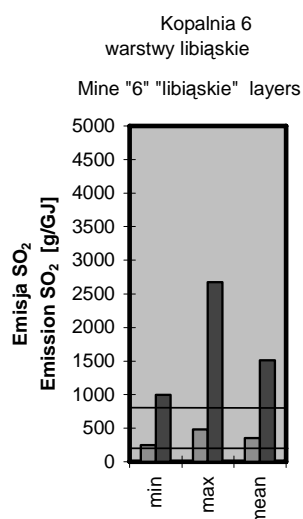
Fig.5
Potential SO₂ emission in consequence of No “4” and “5” mines coal utilization (coals of mean potential emission).

Przeprowadzone badania wykazują, że najwięcej węgla eksploatowanych w GZW można zaliczyć do węgla o średnich potencjalnych współczynnikach emisji SO₂ do atmosfery takich jakie wyliczono dla kopalni „4” i „5”, tzn że odsiarczanie metodami fizycznymi przyczyni się do znacznego obniżenia emisji SO₂ do atmosfery jednak nie na tyle aby spełniały one normy emisji obowiązujące obecnie w Polsce dla nowych instalacji energetycznych.

W pokładach warstw siodłowych eksploatowanych w centralnej i północnej części GZW, występują węgle o niskiej zawartości siarki organicznej i stosunkowo wysokiej wartości opałowej, dlatego wyliczone dla tej formy siarki współczynniki emisji są niższe od 200g/GJ i wskazują, że praktycznie jako jedyne z całego zagłębia węgle te po odsiarczeniu metodami fizycznymi mogą spełnić normy emisji dla nowych instalacji energetycznych. Przykładem są węgle kopalń „2” i „3”.

The research carried out shows that most of the coal dug in the USCB may be included in the category with average potential indices of emission of SO₂ to the atmosphere, such as have been calculated for coal mines '4' and '5', which implies that desulphurization by physical methods will result in considerable reduction of emission of SO₂ to the atmosphere, yet not sufficient to comply with emission standards valid in Poland now for new power plants.

In “siodłowe” strata beds, exploited in central and northern part of the USCB, there is coal with low content of organic sulphur, and relatively high calorific value, that is why emission indices calculated for that form of sulphur do not exceed 200g/GJ and indicate that, practically, only that coal in the whole basin may, after desulphurization by physical methods, comply with the emission standards for new power plants. Examples of that coal come from mines '2' and '3'.



Rys.6
Potencjalna emisja SO₂ w wyniku spalania węgla z kopalni „6” i „7” (węgle o dużej potencjalnej emisji)

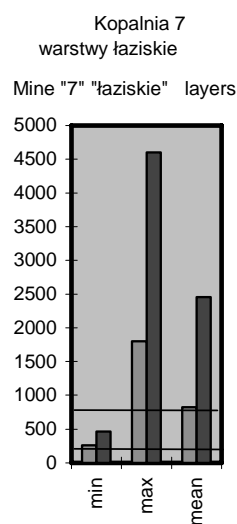


Fig.6
Potential SO₂ emission in consequence of No “6” and “7” mines coal utilization (coals of high potential emission).

Współczynniki emisji dla węgla z południo-zachodniej części GZW są stosunkowo niskie (średnio około 400g/GJ) jednak fakt że, dominującą formą siarki w tych węglach jest siarka organiczna powoduje że odsiarczanie metodami fizycznymi spowoduje nieznaczny spadek emisji podczas utylizacji tych węgla

Duża zawartość siarki całkowitej i organicznej i stosunkowo niski stopień uwęglania powoduje, że węgle eksploatowane w pokładach warstw młodszych (libiąskich, łaziskich) eksploatowanych we wschodniej i północno wschodniej części GZW zaliczyć można do potencjalnie największych emiterów SO₂ do atmosfery, średnie współczynniki emisji spowodowane obecnością siarki całkowitej wynoszą dla tych węgla około 1500 g/GJ, a siarki organicznej około 500g/GJ. Przykładem mogą być węgle z kopalni „6” i „7”.

4. Wniosek

Z przeprowadzonych i przedstawionych wyżej badań wynika, że jakość produkowanego przez kopalnie węgla może w znacznym stopniu zależeć od zawartej w nim siarki organicznej. Jak już zaznaczono, ta forma siarki nie może być usunięta z węgla w procesach wzbogacania. Duże zawartości siarki organicznej w węglu wpływają zatem istotnie na możliwość produkcji czystego węgla i w konsekwencji na poziom emisji SO₂ do atmosfery. Wiedza o zawartości siarki organicznej w węglu oraz możliwości jego wzbogacania wskazuje, które węgle powinny być utylizowane w zakładach energetycznych dysponujących możliwością odsiarczania węgla w czasie spalania lub odsiarczania spalin.

Emission indices for coal from the south – west part of the USCB are relatively low (some 400g/GJ on the average), yet because the dominating form of sulphur in that coal is organic sulphur, desulphurization by physical methods results in insignificant drop of emission when using that coal.

High content of total and organic sulphur and a relatively low level of coalification results in the fact that coal dug in younger strata beds (“libiąskie”, “łaziskie”) in the eastern and north – eastern part of the USCB is among the biggest SO₂ emitters to the atmosphere: while the average emission indices due to total sulphur content amount to some 1500 g/GJ, and those due to organic sulphur content to some 500g/GJ. Examples come from coal mines ‘6’ and ‘7’.

4. Conclusion

The investigations carried out and the presented above results indicate that the quality of coal produced by coal mines may, to a large extent, depend upon the content of organic sulphur. As has been pointed out, that form of sulphur cannot be removed from coal by preparation. High content of organic sulphur in coal thus significantly influences the possibility of producing clean coal and, as a consequence, the emission level of SO₂ to the atmosphere. The knowledge of organic sulphur content in coal, and the possibilities of its cleaning indicates which coals may be utilized in power plants that have the possibilities of coal desulphurization during combustion or desulphurization of flue gas.

5. Literatura — References

1. Wisler W.H., *Chemistry of coal liquefaction: status and requirements*. W: *Scientific Problems of Coal Utylization, Technical Information Center U.S., Department of Energy*, ss. 219-236, 1978 r.
2. Wawrzynkiewicz W. *Występowanie siarki organicznej w substancji węglowej*. *Przegląd Górniczy*, 7–8. 1997. ss. 46–56.
3. Mokrzycki E. *Technologia czystego węgla na etapie przeróbki i przygotowania węgla do procesu użytkowania*, *Studia i Rozprawy 35*, Wydawnictwo CPPGSMiE PAN, Kraków 1994 r.
4. Wnękowska L. *Badania nad grupami siarkowymi w paliwach stałych*, *Prace GIG 1963 r.*
5. Gryglewicz G. Jasieńko S. *Związki siarki w różnych typach węgla kamiennych*, *Chemia stosowana XXXII*, ss. 395-407, 1988 r.
6. Wawrzynkiewicz W. Sablik J *Prawidłowości charakteryzujące występowanie siarki organicznej w węglach GZW*. *Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, Seria Górnictwo z. 245*, Gliwice 2000 r.
7. Gostomczyk M.A. Lemański J. Majchrzyk K. *Koszty ograniczenia emisji SO₂*, *Symposium – Ograniczenie zanieczyszczeń z urządzeń energetycznych*, Poznań 1995 r.
8. Chmura A. Nowak Z. Romańczyk E. Szczęśniak H. *Ocena emisji siarki w wyniku użytkowania węgla kamiennych*, *SGGW-AR*, Warszawa 1990 r.