

9

ZMIENNOŚĆ ZAWARTOŚCI SIARKI ORAZ STOPIEŃ MINERALIZACJI SIARCZKAMI SKŁADNIKÓW PETROGRAFICZNYCH WĘGLA W WYBRANYCH POKŁADACH Z WARSTW POREŃSKICH (620) I ZAŁĘSKICH (405)

9.1 WPROWADZENIE

Zawartość siarki w węglu jest jednym z zasadniczych parametrów jakości węgla energetycznego i koksowego. Siarka w węglu występuje głównie w postaci siarczków żelaza (pirytu, markasytu, rzadziej melnikowitu) oraz jako siarka organiczna i siarczanowa przeważnie wykazująca niski udział [1, 7, 10].

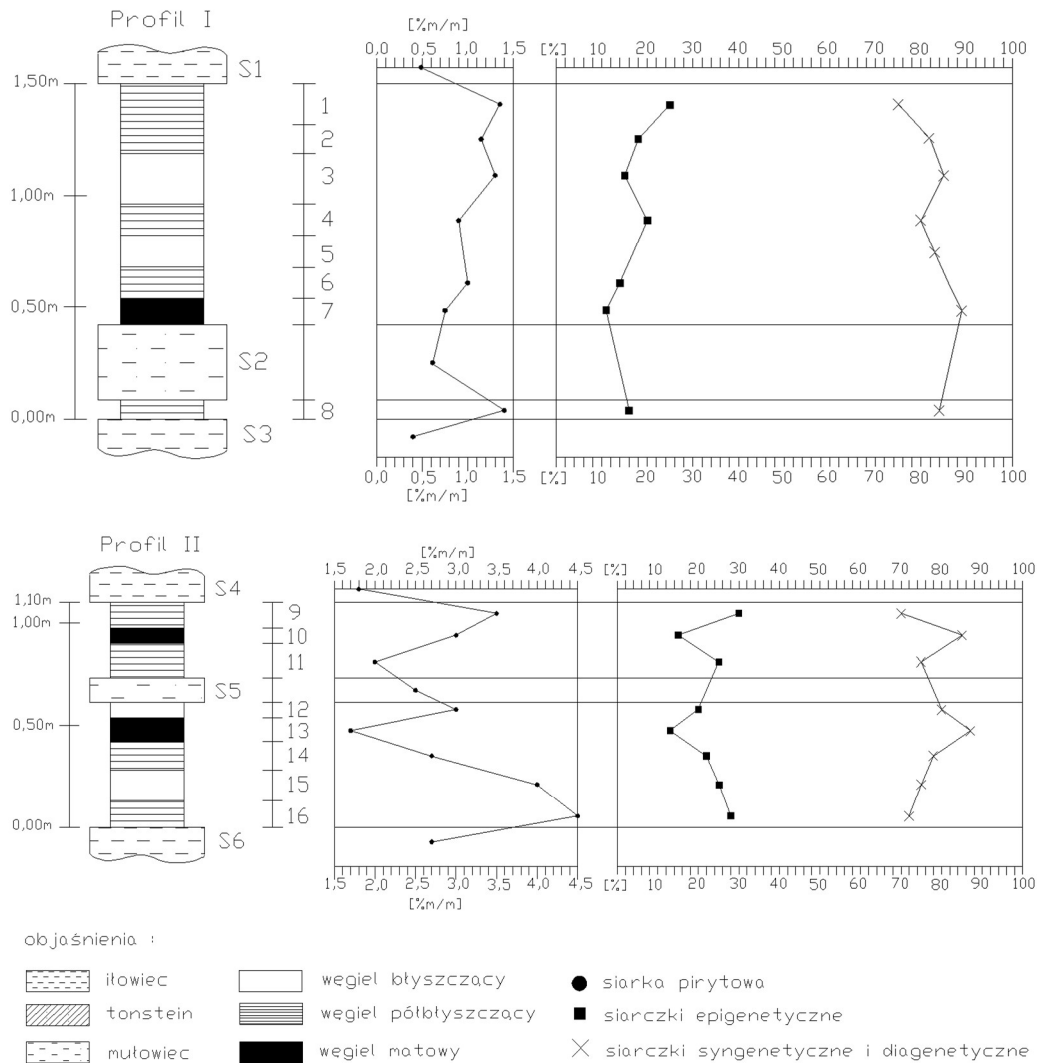
W procesie spalania węgla większość siarki w nim zawartej (70-95%) przechodzi do gazów spalinowych w postaci tlenków siarki, głównie ditlenku siarki SO_2 [3]. Ditlenek siarki stanowi obecnie jedno z największych zagrożeń dla środowiska. Z uwagi na to elektrownie i elektrociepłownie wyposażone są w instalacje do odsiarczania spalin. Największa część emisji SO_2 do atmosfery jest wynikiem spalania węgla kamiennego przeznaczonego na tzw. zużycie bezpośrednie: w przemyśle oraz do celów komunalno-bytowych w paleniskach, które nie zostały wyposażone w instalacje do odsiarczania spalin. Stale prowadzone są badania nad obniżeniem zawartości siarki w węglu kierowanym do spalania a tym samym nad racjonalnym odsiarczaniem węgla i spalin.

Celem badań było rozpoznanie genezy i form występowania siarki w węglu z pokładów 620 i 405, co pomoże określić skuteczność jego odsiarczania podczas mechanicznego wzbogacania [2, 5, 6, 11].

9.2 PRZEDMIOT I ZAKRES BADAŃ

Próbki do badań pobrane zostały z kopalni „Sońnica-Makoszowy” z pokładów 620 i 405. Z obu pokładów po uprzednim sprofilowaniu pobrano próbki bruzdowe (4 próbki) oraz próbki kawałkowe (48 próbek) wyróżnionych w profilach odmian petrograficznych węgla. Odmiany petrograficzne węgla nazwano odpowiednio do dominującego w nich litotypu węglem pasemkowym: błyszczącym, półbłyszczącym lub

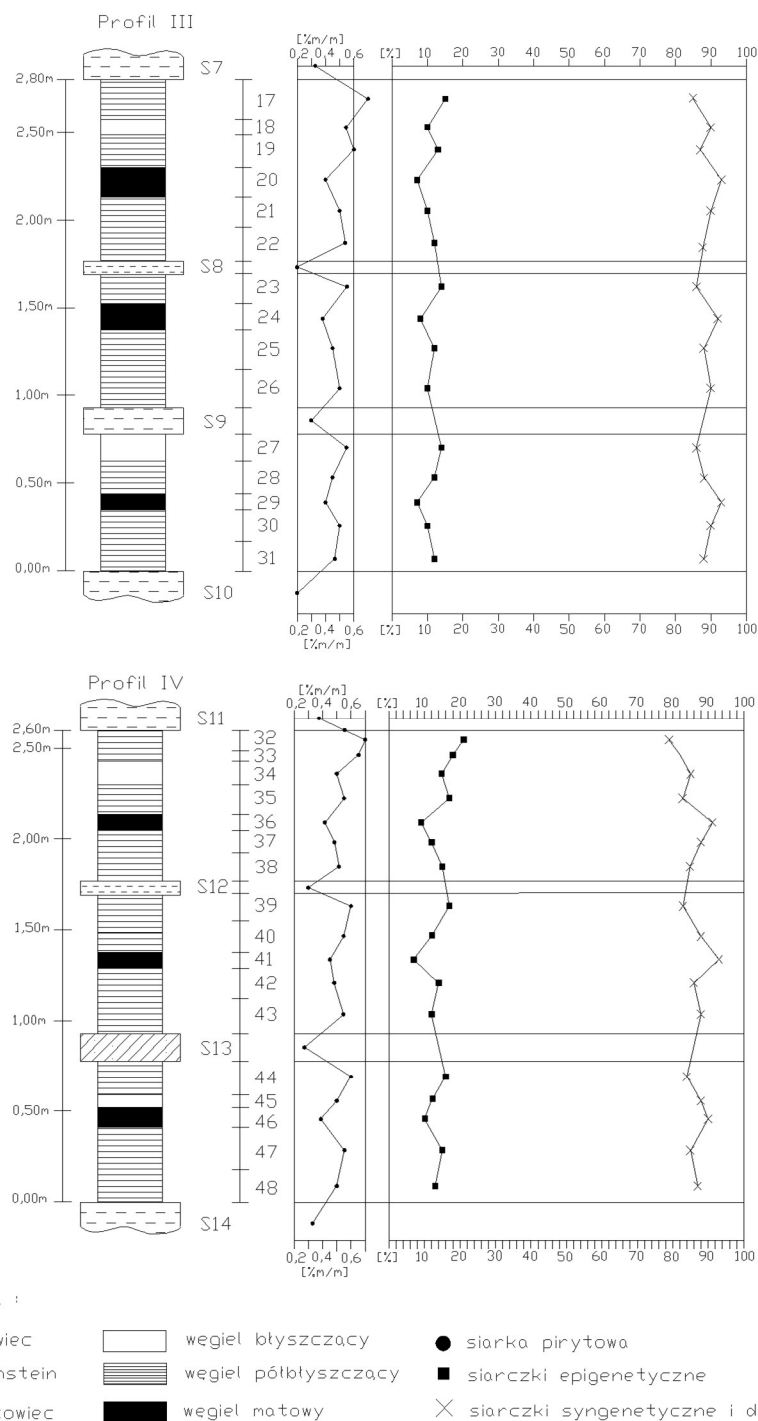
matowym (rys. 9.1, 9.2) [4]. Pobrane do badań zostały także próbki skał (stropy, przerosty i spągi) (próbki s1-s14).



Rys. 9.1 Zmienność zawartości siarki pirytowej oraz udziału siarczków syngenetycznych, diagenetycznych i epigenetycznych w profilu petrograficznym pokładu 620 (poz. 750m)

W próbkach pokładowych (bruzdowych), zgodnie z normami [9], oznaczono zawartość siarki całkowitej S_t^d , siarki pirytowej S_p^t i siarki siarczanowej $S_{so_4}^d$. Wyliczono także zawartość siarki organicznej S_o^d . W próbkach kawałkowych jak i próbkach skał towarzyszących oznaczono zawartość siarki pirytowej S_p^t .

W toku badań mikroskopowych w próbkach pokładowych oznaczono zawartość macerałów i minerałów oraz mikrolitotypów, karbominerytu i składników płonnych (minerytów). Zbadano także udział ziaren zmineralizowanych siarczkami w formie rozproszonej, żyłek, skupień krystalicznych lub ich kombinacji.



Rys. 9.2 Zmienność zawartości siarki pirytowej oraz udziału siarczków syngenetycznych, diagenetycznych i epigenetycznych w profilu petrograficznym pokładu 405 (poz. 600m)

Na podstawie tych analiz określono przybliżony udział w próbkach siarczków pochodzenia syn- i diagenetycznego oraz epigenetycznego. Badania mikropetrograficzne przeprowadzono w mikroskopie polaryzacyjnym do światła odbitego Axioskop, firmy Opton o powiększeniu 500x z obiektywem immersyjnym i stolikiem przedmiotowym z planimetrem o skoku 0,5 mm. Analizę mikroskopową

udziału form siarczków z pominięciem substancji organicznej wykonano na próbkach kawałkowych węgla przy zmniejszonym skoku planimetru stolika do 0,2 mm.

9.3 ZAWARTOŚĆ SIARKI W PRÓBKACH BRUZDOWYCH Z PROFILI POKŁADÓW 620 I 405

Analizy chemiczne zawartości siarki, tak całkowitej (S_t^d) jak i jej składowych, tj. pirytowej (S_p^d), organicznej (S_o^d) i siarczanowej (S_{so4}^d) w próbkach bruzdowych wykazują wyraźne zróżnicowanie w obu pokładach (tabela 9.1).

W pokładzie 620 na uwagę zasługuje silnie podwyższony i zróżnicowany udział siarki w próbce nr II, co być może związane jest z występującymi tam zaburzeniami tektonicznymi gdyż próbka ta została pobrana w pobliżu uskoku „Kłodnickiego”. Zawartość siarki w tej próbce przekracza trzykrotnie średnią wartość przyjmowaną dla warstw porębskich – 1,19% [1].

W pozostałych próbkach bruzdowych oznaczone udziały siarki całkowitej mieściły się w zakresach podawanych przez kopalnię (Dokumentacja Geologiczna).

Wraz ze wzrostem zawartości siarki całkowitej zauważa się także wzrost udziału siarki pirytowej (S_p^d) i organicznej (S_o^d).

Tabela 9.1 Wyniki zawartość siarki w próbkach bruzdowych węgla z pokładów 620 i 405

Pokład	Numer próbki	Miejsce opróbowania	S_t^d [m/m]		S_p^d [m/m]	S_{so4}^d [m/m]	S_o^d [m/m]
			dane z kopalni	wyniki własne			
620	I	KWK „Sośnica-Makoszowy” poz. 750m	0,99 – 2,00	1,30	1,02	0,08	0,20
	II			3,94	3,39	0,16	0,39
405	III	KWK „Sośnica-Makoszowy” poz. 600m	0,55 – 1,50	0,77	0,56	0,05	0,16
	IV			0,85	0,60	0,08	0,17

9.4 STOPNIEN I SPOSÓB MINERALIZACJI SIARCZKAMI SKŁADNIKÓW PETROGRAFICZNYCH WĘGLA

Podczas analiz mikropetrograficznych, w próbkach bruzdowych, oznaczono zawartość macerałów, minerałów, mikrolitotypów, karbominerytów i składników płonnych (tabela 9.2 i 9.3).

Tabela 9.2 Udział macerałów i minerałów w próbkach bruzdowych węgla z pokładów 620 i 405

Numer próbki	Składnik [% obj.]					
	Witrynit	Liptynit	Inertynit	Siarczki	Węglany	Min. ilaste i kwarc
Pokład 620						
I	60	11	20	5	2	2
II	64	9	15	9	1	2
Pokład 405						
III	71	16	9	1	1	2
IV	72	13	8	3	2	2

Tabela 9.3 Udział mikrolitotypów, karbominerytów i minerytów w próbkach brzdowych węgla pokładów 620 i 405

Nr Pr.	Mikrolitotypy [% obj.]							Karbomineryt [% obj.]					Mineryt [% obj.]			Σc
	V	I	V+L	V+I	L+I	V+I+L	Σ	kpir.	kank.	karg.	kpol.	Σ	S+pir	S	Σ	
Pokład 620																
I	49	5	12	3	śl.	17	86	4	2	2	2	10	3	1	4	100
II	47	4	14	2	śl.	16	83	8	2	3	2	15	2	0	2	100
Pokład 405																
III	46	4	19	3	śl.	21	93	1	1	2	2	6	0	śl.	1	100
IV	44	3	21	4	śl.	19	91	2	2	3	1	8	1	0	1	100

Objaśnienia:

V - wityryt, I - inerty, V+L - klaryt, V+I - wityryneryt, L+I - duryt, V+I+L - trimaceryt, kpir. - karbopiryty, kank. - karbankeryt, karg. - karbargilit, kpol. - karbopolimneryt, S+pir - skała z pirytem, S - skała, Σ - suma składników [% obj.]

Badania wykazały zróżnicowaną zawartość macerałów przy dominującym udziale wityrynytu i zmiennym udziale liptynytu i inertynyty. Z pośród minerałów dominujący udział wykazały siarczki w pokładzie 620. Wyliczony udział w próbkach brzdowych, siarczków w substancji mineralnej węgla wynosi od 17% do 25% w pokładzie 405 i od 42% do 75% w pokładzie 620.

Skład mikrolitotypów charakteryzuje się najwyższym udziałem wityrytu, następnie klarytu (wityrynowego i sporowego) oraz trimacerytu (duroklarytu) (tabela 9.3). Są to główne składniki węgla półbłyszczącego i błyszczącego. Łączny udział tych składników w analizowanych próbkach jest wysoki i waha się od ok. 77% do 84%. Oznacza to, że stopień ich zasiarczenia (w tym głównie zawartość piryty) może wpływać decydująco na zawartość siarki w pokładach.

Wśród składników karbominerytu w próbkach z pokładu 620 przeważa karbopiryty, natomiast w próbkach z pokładu 405 stwierdzono jego niższą zawartość.

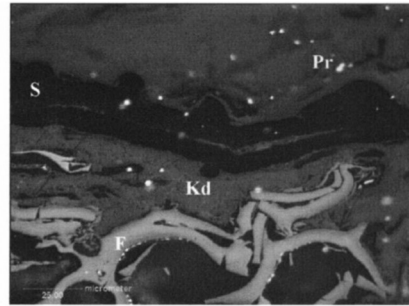
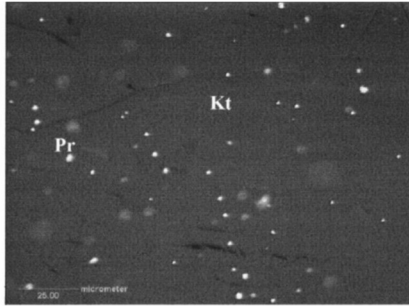
Badane węgle wykazują zmienny udział składników płonnych (głównie siarczków), których zawartość dochodziła do 4%. W celu określenia stopnia zasiarczenia węgla, w toku analizy mikroskopowej, w próbkach wydzielono ziarna o różnej zawartości siarczków, a mianowicie:

- „czyste” mikrolitotypy, zawierające do 5% obj. siarczków,
- karbopiryty, zawierający od 5% obj. do 20% obj. siarczków,
- składniki płonne, przedstawiające zrosty mikrolitotypów i powyżej 20% obj. siarczków, bądź skałę zawierającą siarczki.

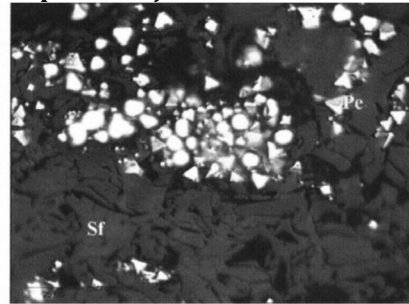
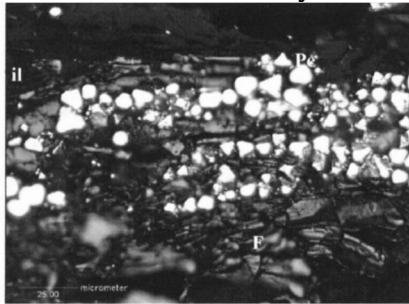
Analizowano także udział ziaren zawierających zróżnicowane formy siarczków: rozproszone bądź w formie skupień krystalicznych, dendrytyczne, żyłkowe lub złożone z dwóch lub kilku wymienionych form (tabela 9.4, rys. 9.3).

Tabela 9.4 Udział w próbkach węgla ziaren o różnym stopniu mineralizacji siarczkami

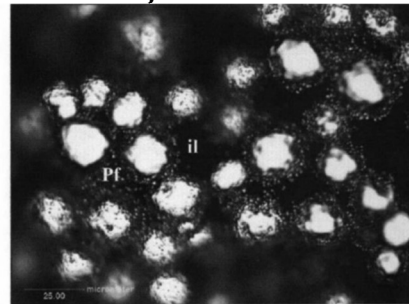
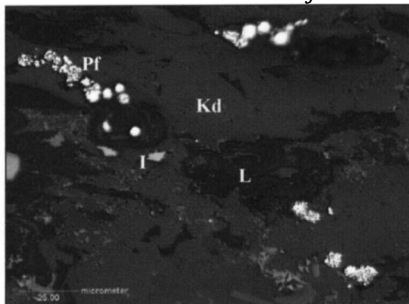
Nr pr.	Udział ziaren o stopniu mineralizacji siarczkami																					
	< 5%obj. siarczków (mikrolitotypy)							Σ	5%obj. - 20%obj. siarczków (karbomineryty)						Σ	> 20%obj. siarczków (mineryty)						Σ
	n.z	x	■	f	*	•	Δ		x	■	f	*	•	Δ		x	■	f	*	•	Δ	
Pokład 620																						
I	9,8	48,0	2,6	1,0	0,0	6,8	20,3	88,5	4,3	0,5	0,0	0,0	1,1	2,7	8,6	1,5	0,2	0,0	0,0	0,03	1,2	2,9
II	0,0	20,3	13,7	16,0	3,5	19,3	10,0	82,8	4,0	2,2	3,0	0,1	3,0	2,9	15,2	0,4	0,5	0,3	0,02	0,5	0,3	2,0
Pokład 405																						
III	22,4	51,1	2,1	0,0	0,0	1,5	13,7	90,8	6,2	0,3	0,0	0,0	0,2	1,1	7,8	0,7	0,1	0,0	0,0	0,1	0,5	1,4
IV	16,8	46,3	3,9	0,0	0,0	3,2	16,4	86,6	8,1	0,7	0,0	0,0	0,6	1,7	11,1	0,9	0,3	0,0	0,0	0,2	0,9	2,3



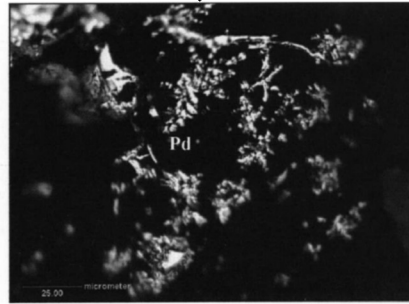
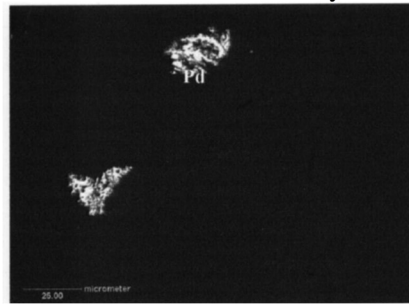
Piryty w formie rozproszonej



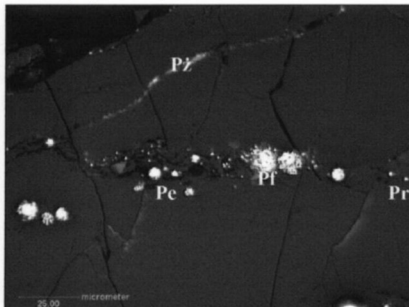
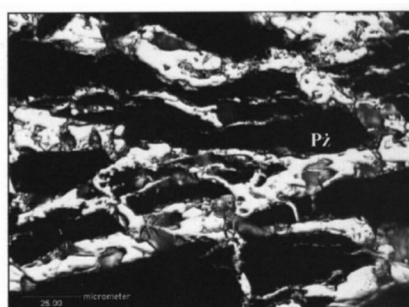
Piryty w formie euhedralnej



Piryty w formie framboidalnej



Piryty w formie dendrytycznej



Piryty w formie żyłkowej

Piryty w formie złożonej

Objaśnienia: Pr – piryty w formie rozproszonej, Pe – piryty w formie euhedralnej, Pf – piryty w formie framboidalnej, Pd – piryty w formie dendrytycznej, Kt – telokolinit, Kd – desmokolinit, S – sporynit, F – fuzynit, Sf – semifuzynit, il – minerały ilaste, I – inertynit, L – liptynit

Rys. 9.3 Formy mineralizacji siarczkami w pokładach 620 i 405

Stopień mineralizacji określona formą siarczków, wyliczono jako procentowy udział ziaren zawierających tę formę w całkowitej zawartości w próbce bruzdowej, ziaren danego mikrolitotypu, karbominerytu bądź skały, przyjmowanej jako 100%.

Podczas badań mikroskopowych zaobserwowano, że mineralizację siarczkami wykazuje co najmniej 90% ziaren w próbkach pochodzących z pokładu 620, natomiast w próbkach z pokładu 405 ok. 75% ziaren.

Dominującą formą siarczków w mikrolitotypach były drobne ziarenka pirytu o wielkości do kilku mikrometrów, rozproszone wśród substancji organicznej. W składzie petrograficznym próbek węgla udział mikrolitotypów zawierających rozproszone formy siarczków był wysoki (46,3-51,1%). Wyjątek stanowiła próbka (II), w której zawartość mikrolitotypów z tą formą siarczków wynosiła 20%, przy większym udziale ziaren z formą euhedralną, framboidalną, dendrytyczną i żyłkową. Pozostałe próbki (I, III i IV) wykazały większą zawartość mikrolitotypów z formą złożoną siarczków, obejmującą często formę rozproszoną i euhedralną, przy niższym udziale ziaren z siarczkami euhedralnymi i żyłowymi.

Udział ziaren karbominerytów w próbkach, w porównaniu z ziarnami mikrolitotypów, był znacznie niższy, chociaż stopień ich mineralizacji różnymi formami siarczków był również zmienny. Najwyższy udział wykazywały ziarna zawierające formy rozproszone (4,0-8,1%). We wszystkich próbkach stale obecne były ziarna z formami złożonymi siarczków (1,1-2,9%), oraz ziarna z formami euhedralnymi i żyłowymi (wykazujące wyższą zawartość w próbce I i II). W próbce nr II stwierdzono dodatkowo występowanie ziaren z formami framboidalnymi i dendrytycznymi.

Ziarna minerytów wykazały najniższy udział w badanych próbkach. Podobnie jak ziarna mikrolitotypów i karbominerytów zawierały głównie siarczki w formie rozproszonej. Udział ziaren z pozostałymi formami siarczków był niski lub nie występował.

Określono także orientacyjny udział form siarczków pochodzenia syn- i diagenetycznego oraz epigenetycznego. Podczas tej analizy do syn- i diagenetycznych zaliczano siarczki występujące w formie: rozproszonej, euhedralnej, framboidalnej i dendrytycznej a do epigenetycznych w formie żyłkowej i masywnych skupień [8, 12]. Wykazany w ten sposób łączny udział w próbkach węgla, z pokładu 620, form syn – i diagenetycznych waha się od 70% do 89% a epigenetycznych od 11% do 30% (rys. 9.1). Natomiast w przypadku próbek z pokładu 405 łączny udział form syn – i diagenetycznych waha się od 79% do 93%, a epigenetycznych od 7% do 21% (rys. 9.2).

9.5 PODSUMOWANIE

Przeprowadzone badania wykazały zróżnicowaną zawartość wszystkich rodzajów siarki (całkowitej S_t^d , pirytovej S_p^d , organicznej S_o^d i siarczanowej S_{so4}^d) w próbkach z obu pokładów (620 i 405). Najwyższe udziały siarki stwierdzono w profilach pokładu 620.

Wysokie koncentracje siarki pirytovej w węglu obserwowano pod stropem pokładu, co może być związane z przejawem mineralizacji epigenetycznej. Natomiast podwyższona mineralizacja siarczkowa pod przerostami sugeruje, że może być ona następstwem wzmożonego dopływu wód zasobnych w siarczany w okresach silnej subsydencji obszaru paleotorfowiska.

Wyniki analiz mikroskopowych wykazały, że duży wpływ na zasiarczenie mają warunki w jakich powstają mikrolitotypy najczęściej występujące i jednocześnie charakteryzujące się najwyższym stopniem mineralizacji. Zaliczają się do nich: witryt, klaryt i duroklaryt oraz karbomineryt.

Obserwowano, że zawartość siarki pirytovej S_p^d , związana jest bardziej z węglem pasemkowym, półbłyszczącym i błyszczącym, natomiast obniżone jej udziały stwierdzano w węglu pasemkowym matowym.

Węgle z pokładu 620 i 405 zawierają ziarna z różnymi formami występowania siarczków. Za najbardziej niekorzystną formę mineralizacji siarczkami dla węgla należałoby uznać dominującą formę syngenetyczną w postaci rozproszonej. W pokładzie 620 stwierdzono także wyższy udział form siarczków w postaci żyłek, które łatwo da się usunąć z węgla w procesie mechanicznego wzbogacania.

Analizując udział form syn- i diagenetycznych, oraz epigenetycznych siarczków w poszczególnych próbkach zauważa się podwyższoną zawartość form żyłowych w węglu pod stropami pokładów, co potwierdza, że na podwyższony udział siarki bezpośrednio pod nim wpływ ma mineralizacja epigenetyczna.

LITERATURA

1. A. Chmura, Z. Nowak. „Występowanie siarki w polskich węglach kamiennych,” Zbiór referatów na XII naukowo-przemysłowe seminarium nt. Siarka w węglu i jej wydzielanie, Katowice-Rydułtowy, 1990.
2. T. Demchuk. „Epigenetic pyrite in low-sulphur, subbituminous coal from the central Alberta Plains.” *International Journal of Coal Geology*, vol. 21, pp. 187-196, 1993.
3. B. Dębski i in. „Krajowy Bilans Emisji SO_2 , NO_x , CO, NH_3 , NMLZO, pyłów, metali ciężkich i TZO w układzie klasyfikacji SNAP i NFR raport podstawowy.” Instytut Ochrony Środowiska – Państwowy Instytut Badawczy, Krajowy Ośrodek Bilansowania i Zarządzania Emisjami, 2015.
4. Internet:
http://www.kobize.pl/uploads/materialy/Inwentaryzacje_krajowe/2015/Bilans%20emisji%20-%20raport%20podstawowy_2013.pdf [02.2017]
5. F.C.K. Diessel. *Coal – Bearing Depositional Systems*. Ed. Springer-Verlag, 1992.
6. L. Górską. „Formy występowania siarki w polskich węglach.” *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, t. 3, z. 1, pp. 99-103, 1987.
7. B. Hanak, M. Kokowska-Pawłowska. „Wpływ stopnia mineralizacji siarczkami składników petrograficznych węgla wybranych pokładów warstw porębskich na możliwość mechanicznego odsiarczania.” *Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, s. Górnictwo*, z. 254, pp. 61-71, 2002.
8. S. Jasieńko (Ed). *Chemia i fizyka węgla*. Wrocław: Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, 1995.

9. J. Kortenski, I. Kostova. „Occurrence and morphology of pyrite in Bulgarian coals.” *International Journal of Coal Geology*, vol. 29, no. 4, pp. 273-290, 1996.
10. „Paliwa stałe. Oznaczenie zawartości siarki. Oznaczenie zawartości siarki siarczanowej w węglu kamiennym i brunatnym.” PN-77/G-04514/09.
11. J. Sablik, W. Wawrzyczek. „Siarka organiczna w węglach pokładów Górnośląskiego Zagłębia Węglowego.” *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, t. 13, zeszyt specjalny, pp. 49-63, 1997.
12. E. Strzałkowska. „Wpływ form występowania i wielkości ziarn pirytu na rozkład zawartości siarki w poszczególnych klasach ziarnowych węgla energetycznych z kopalni Jan Kanty.” *Przegląd Górniczy*, nr 2, pp. 17-21, 1993.
13. G.H. Taylor, M. Teichmuller, A. Davis, C.F.K. Diessel, R. Littke, P. Robert. *Organic Petrology*. Berlin-Stuttgart: Gebruder Borntraeger, 1998.

Data przesłania artykułu do Redakcji: 10.2016

Data akceptacji artykułu przez Redakcję: 03.2017

dr inż. Magdalena Kokowska-Pawłowska

Politechnika Śląska,

Wydział Górnictwa i Geologii

Instytut Geologii Stosowanej

ul. Akademicka 2, 44-100 Gliwice, Polska

e-mail: magdalena.kokowska-pawlowska@polsl.pl

**ZMIENNOŚĆ ZAWARTOŚCI SIARKI ORAZ STOPIEŃ MINERALIZACJI SIARCZKAMI
SKŁADNIKÓW PETROGRAFICZNYCH WĘGLA W WYBRANYCH
POKŁADACH Z WARSTW PORĘBSKICH (620) I ZAŁĘSKICH (405)**

Streszczenie: W opracowaniu przedstawiono wyniki badań zmienności zawartości siarki (całkowitej, pirytovej, siarczanowej i organicznej) w próbkach węgla z pokładów 620 i 405 (KWK „Sośnica-Makoszowy”). Określono formy mineralizacji siarczkowej (piryt) składników mikropetrograficznych: mikrolitotypów, karbominerytów i minerytów w próbkach bruzdowych oraz wyliczono procentowy udział tych form w próbkach kawałkowych litotypów. Stwierdzono zróżnicowany stopień mineralizacji składników mikropetrograficznych siarczkami pochodzenia syn- i diagenetycznego oraz epigenetycznego. W próbkach litotypów węgla z obu pokładów, wśród badanych składników mikropetrograficznych, najwyższy udział wykazywały ziarna mikrolitotypów z siarczkami w formie rozproszonej, co stanowić będzie problem w procesie mechanicznego wzbogacania.

Słowa kluczowe: zawartość siarki, składniki mikropetrograficzne, mineralizacja siarczkowa, siarczki syngenetyczne, diagenetyczne i epigenetyczne

**VARIABILITY OF SULFUR CONTENT AND SULFIDE MINERALIZATION
OF COAL PETROGRAPHIC COMPONENTS IN SELECTED COAL
SEAMS PORUBA (620) AND ZALESKIE BEDS (405)**

Abstract: The paper presents the results of investigations on variability of sulphur (total, pirytic, sulfatic, organic) content in coal samples of the 620 and 405 seams (“Sośnica-Makoszowy” coal mine). Varied degree of sulphide mineralization (piryite) of the investigated constituents: microlithotypes, carbominerites and minerites were observed. The percentage content of these forms in lump samples lithotypes was calculated. Varying degrees of sulphides mineralization of micropetrographic constituents syngenetic, diagenetic and epigenetic in origin were found. In lithotype samples from both coal seams, the highest quantities of microlithotypes grain with sulphides dispersed forms were observed in the analyzed micropetrographic constituents. These compoments could be a problem during the mechanical processes of coal enriching.

Key words: sulphur content, micropetrographic constituents, sulphide mineralization, syngenetic, diagenetic and epigenetic sulphide