

Aleksander LUTYŃSKI, Jan SZPYRKA
Politechnika Śląska, Gliwice

ANALIZA JAKOŚCI MUŁÓW WĘGLA KAMIENNEGO ZDEPONOWANYCH W OSADNIKACH ZIEMNYCH

Streszczenie. W artykule zostały przedstawione zagadnienia, dotyczące jakości mułów węglowych zdeponowanych na różnej głębokości w stawach osadowych. Zaprezentowano wyniki analizy jakości tych mułów dla pięciu stawów osadowych o głębokości od 4,0 do 7,6 m.

QUALITY ASSESSMENT OF HARD COAL SLURRIES DEPOSITED IN IMPOUNDMENTS

Summary. The article presents issues related to quality of coal slurries deposited in various depths of impoundments. Quality assessment analysis of these slurries in five impoundments with depths of 4,0 to 7,6 m were presented.

1. Wprowadzenie

W odpadach powstałych przy wydobywaniu węgla kamiennego ok. 94% stanowią odpady przeróbcze, które są materiałem skalnym wydobytym w urobku surowym. Materiał ten w procesach wzbogacania kopaliny, a więc w procesach przeróbczych, zostaje wydzielony. W wyniku wzbogacania węgla powstają odpady przeróbcze gruboziarniste (200 – 20 mm), drobnoziarniste (20 – 0,5 mm) i odpady mułowe oraz poflotacyjne o ziarnach <1 (0,5) mm. Zaznaczyć również należy, że do czasów przemysłowego opanowania flotacji węgla koksowych, a więc do lat trzydziestych ubiegłego wieku, znanymi metodami przeróbczymi nie można było z urobku usunąć czystego kamienia, który wydatnie pogarszał właściwości koksu. Wobec powyższego ziarna poniżej 1 mm były traktowane jako odpad. Również w przypadku węgla energetycznych ziarna najdrobniejsze uznawano za odpad,

ponieważ spalanie ich w kotłach rusztowych było niemożliwe. Z tego względu wymienione odpady deponowano w środowisku, na ogół w stawach osadowych. W stawach takich deponowano także w okresie późniejszym odpady powstałe w procesach flotacji.

Cechami charakteryzującymi odpady najdrobniejsze są [3]:

- bardzo drobne ziarna,
- wysoka zawartość siarki całkowitej,
- wysoki poziom zawartości wilgoci (pow 20 %),
- wysoki poziom zawartości substancji węglowej,

a w przypadku odpadów poflotacyjnych dodatkowo:

- pozostałości procesu flotacji – odczynniki flotacyjne,
- pozostałości procesu sedymentacji – flokulanty.

Charakterystyka mineralogiczno-petrograficzna odpadów najdrobniejszych jest związana przede wszystkim z miejscem zalegania i eksploatacji złoża węgla kamiennego.

Wieloletnia praktyka wykazała, że drobnoziarniste odpadowe klasy powęglowe mogą być wykorzystane jako [1], [3], [4]:

- komponenty mieszanek węglowych i paliw energetycznych,
- komponenty koncentratów węglowych,
- komponenty lub surowiec podstawowy paliw specjalnych (suspensje węglowo-wodne, brykiety itp.),
- samodzielne paliwo energetyczne i technologiczne dla określonych procesów,
- paliwo do regulowania procesów spalania w palenisku (zmiany kaloryczności lub emisyjności paliw podstawowych),
- materiały zabezpieczające przed samozagrzewaniem, zawilgoceniem i pyleniem zwałowisk węgla,
- materiały do uszczelniania gruntów i górotworu,
- materiały do melioracji gleb lekkich,
- komponenty materiałów ceramiki budowlanej,
- surowiec pozyskiwania związków żelaza,
- surowiec do pozyskiwania reduktorów stosowanych w odzysku miedzi z odpadów hutniczych.

Najczęściej odpady są wykorzystywane do produkcji mieszanek węglowych i paliw energetycznych oraz do produkcji koncentratów węglowych.

Oszacowanie dokładnej ilości mułów węglowych i odpadów poflotacyjnych zdeponowanych i pozostających do dyspozycji, z możliwością ich wykorzystania, jest

ogromnie trudne. Prezentowane dane wykazują istotne różnice. Przykładowo, oszacowana na podstawie własnej metodyki wielkość tych odpadów za okres od 1945 do 1989 roku wyniosła wg [5] 120 mln ton. Z tego względu aktualna identyfikacja ilości i jakości zdeponowanych w środowisku mułów węgla kamiennego wydaje się ze wszech miar wskazana. Jest ona wykonywana w ramach Projektu Rozwojowego Nr N R009 006 06/2009 pn. „Identyfikacja potencjału energetycznego mułów węglowych w bilansie paliwowym kraju oraz strategii rozwoju technologicznego w zakresie ich wykorzystania”, który realizuje Instytut Mechanizacji Budownictwa i Górnictwa Skalnego w Warszawie przy współudziale Katedry Przeróbki Kopalini i Utylizacji Odpadów Politechniki Śląskiej.

Z punktu widzenia ewentualnej eksploatacji mułów węglowych w celu ich przemysłowego wykorzystania istotna jest dobra znajomość właściwości fizykochemicznych zdeponowanych mułów w poszczególnych warstwach ich zalegania. Stawy osadowe powstawały bowiem w długim okresie czasu, w którym zmieniały się: technologia wzbogacania, dbałość o jakość wzbogacanego surowca i jakość odpadów oraz górnictwo-geologiczne warunki eksploatacji węgla.

2. Metodyka i zakres przeprowadzonej analizy jakości mułów węglowych

Parametry fizykochemiczne mułów zdeponowanych w stawach osadowych wyznaczano mając za podstawę próby pobrane z różnych miejsc i różnych głębokości. Wykonywano badania składu chemicznego mułów oraz badania chemiczne ekstraktu wodnego, oznaczając jego wybrane parametry podstawowe oraz zawartość wytypowanych metali. Były to oznaczenia sześćdziesięciu czterech parametrów. Ponadto, wykonano podstawową analizę jakościową mułów, polegającą na oznaczeniu:

- zawartości wilgoci przemijającej W_{ex} i higroskopijnej W_h ,
- zawartości popiołu w stanie analitycznym A^a , roboczym A^r i suchym A^d ,
- zawartości siarki w stanie analitycznym S_t^a , roboczym S_t^r i suchym S_t^d ,
- zawartości części lotnych w stanie analitycznym V^a , roboczym V^r i suchym V^d ,
- wartości opałowej w stanie analitycznym Q^a , roboczym Q^r i suchym Q^d .

Oznaczenia wykonano zgodnie z obowiązującymi normami, co pokazuje tabela 1.

Tabela 1

Metody oznaczeń parametrów jakościowych mułów węglowych

Lp.	Rodzaj oznaczenia	Metoda
1	Przygotowanie próby do analizy	PN-90/G-04502
2	Zawartość wilgoci przemijającej	PN-80/G-04511
3	Zawartość wilgoci całkowitej	PN-80/G-04511
4	Zawartość wilgoci analitycznej	PN-G-04560:1998 PN-80/G-04511
5	Oznaczenie zawartości popiołu	PN-G-04560:1998 PN-80/G-04512
6	Ciepło spalania (wartość opałowa)	PN-81/G-04513
7	Zawartość części lotnych	PN-G-04516:1998 PN-G-04560:1998 PN-ISO 562:2000
8	Zawartość siarki całkowitej analizatorem LECO	PN-90/G-04514/16

Przykładowe parametry jakościowe mułów jednego z analizowanych stawów osadowych zaprezentowano w tabeli 2.

W analizie jakości mułów węglowych, prowadzonej pod kątem znalezienia różnic wynikających z głębokości zalegania mułów w stawie osadowym, brano pod uwagę takie parametry jakościowe, jak: wilgoć przemijającą, zawartość popiołu w stanie analitycznym i wartość opałową w stanie analitycznym. Parametry te wydają się najistotniejsze dla eksploatujących muły w celu ich przemysłowego wykorzystania. Istnieje bowiem przekonanie, że w osadnikach, napełnianych na przestrzeni lat, dolne warstwy mułów charakteryzują się znacznie lepszymi parametrami jakościowymi. Zawartość popiołu w mułach osiąga w głębiej zalegających warstwach mułów niższe wartości, odwrotnie jak wartość opałowa mułów.

Do opisywanej analizy posłużono się znanym w statystyce matematycznej testem korelacji rangowej Spearmana [2]. Analizowano wzajemne korelacje pomiędzy dwoma ciągami liczb, opisującymi: głębokość warstwy zalegania mułów (wartość średnia z głębokości warstwy pokazanej w tabeli 1) oraz zawartość wilgoci przemijającej W_{ex} w danej warstwie, zawartości popiołu w stanie analitycznym A^a w danej warstwie i wartości opałowej w stanie analitycznym Q^a w danej warstwie.

Tabela 2

Przykładowe parametry jakościowe mułów zdeponowanych w stawie osadowym

Opis próby: nr otworu (głębokość warstwy)	Wilgoć przem. [%]	Wilgoć higr. [%]	Zawartość popiołu [%]			Zawartość siarki całkowitej [%]			Zawartość części lotnych [%]			Wartość opałowa [kJ/kg]		
	W _{ex}	W _h	A ^a	A ^r	A ^d	S _t ^a	S _t ^r	S _t ^d	V ^a	V ^r	V ^d	Q ^a	Q ^r	Q ^d
1 (gł.0,0 - 1,5 m)	16,72	3,67	61,91	53,83	64,27	0,67	0,58	0,70	14,50	12,61	15,05	9029	7851	9373
1 (gł.1,5 - 2,8 m)	23,29	6,34	36,06	29,95	38,50	1,03	0,86	1,10	22,22	18,45	23,72	15045	12495	16063
2 (gł.0,0 - 1,8 m)	21,35	4,1	61,39	50,80	64,01	0,58	0,48	0,60	15,35	12,70	16,01	8849	7322	9227
2 (gł.1,8 - 3,2 m)	20,99	4,02	61,41	50,99	63,98	0,63	0,52	0,66	15,22	12,64	15,86	9002	7475	9379
3 (gł.0,0 - 1,7 m)	20,84	3,54	65,50	54,17	67,90	0,51	0,42	0,53	13,81	11,42	14,32	7346	6075	7616
3 (gł.1,8 - 3,2 m)	20,85	2,88	65,81	53,98	67,76	0,50	0,41	0,51	13,94	11,43	14,35	6902	5662	7107
4 (gł.0,0 - 1,3 m)	18,85	4,54	60,42	51,77	63,29	0,71	0,61	0,74	15,68	13,44	16,43	8574	7347	8982
4 (gł.1,3 - 2,6 m)	22,39	3,92	61,47	50,12	63,98	0,58	0,47	0,60	15,48	12,62	16,11	8508	6937	8855
4 (gł.2,6 - 3,0 m)	19,93	2,87	70,24	58,26	72,32	0,48	0,40	0,49	12,61	10,46	12,98	10240	8493	10543
5 (gł.0,0 - 1,6 m)	21,61	4,39	62,71	51,91	65,59	0,57	0,47	0,60	14,17	11,73	14,82	7848	6497	8208
5 (gł.1,6 - 3,2 m)	22,67	3,56	67,27	54,42	69,75	0,44	0,36	0,46	13,11	10,61	13,59	11942	9660	12383
5 (gł.3,2 - 4,0 m)	22,91	3,01	69,32	55,53	71,47	0,40	0,32	0,41	13,33	10,68	13,74	9904	7933	10211
6 (gł.0,0 - 1,4 m)	20,55	3,99	66,99	55,90	69,77	0,47	0,39	0,49	13,19	11,01	13,74	9902	8262	10314
6 (gł.1,4 - 2,8 m)	20,64	2,92	71,25	58,63	73,39	0,41	0,34	0,42	12,46	10,25	12,83	9523	7836	9809
6 (gł.2,8 - 3,8 m)	16,71	2,25	77,59	66,37	79,38	0,61	0,52	0,62	10,68	9,14	10,93	7268	6217	7435
Wartość średnia	20,7	3,73	63,96	53,11	65,36	0,57	0,48	0,59	14,38	11,94	14,96	9325	7737	9700
Odchyl. standard.	1,99	0,97	9,06	7,60	8,93	0,16	0,14	0,17	2,55	2,14	2,83	2052	1673	2222

Zgodnie z wymaganiami testu ciągom liczb przypisano rangi. W przypadku głębokości warstwy, zawartości wilgoci i wartości opałowej rangi tworzyły ciąg liczb rosnących. W przypadku zawartości popiołu rangi tworzyły ciąg liczb malejących. W przypadku wystąpienia liczb jednakowych przypisano im rangi równe średniej arytmetycznej ich numerów.

Zadaniem badania przy użyciu testu korelacji rangowej Spearmana była weryfikacja następujących hipotez statystycznych:

- nie istnieje związek pomiędzy głębokością zalegania mułu w osadniku a zawartością wilgoci przemijającej. Hipoteza $H_0 : \rho = 0$, wobec hipotezy alternatywnej $H_1 : \rho \neq 1$,
- nie istnieje związek pomiędzy głębokością zalegania mułu w osadniku a zawartością popiołu w stanie analitycznym. Hipoteza $H_0 : \rho = 0$, wobec hipotezy alternatywnej $H_1 : \rho \neq 1$,
- nie istnieje związek pomiędzy głębokością zalegania mułu w osadniku a wartością opałową mułu w stanie analitycznym. Hipoteza $H_0 : \rho = 0$, wobec hipotezy alternatywnej $H_1 : \rho \neq 1$.

Dla tak sformułowanych hipotez została obliczona wartość statystyki będącej współczynnikiem korelacji rang Spearmana:

$$r = 1 - \frac{6 \cdot \sum_{i=1}^n (Rx_i - Ry_i)^2}{n \cdot (n^2 - 1)} \quad (1)$$

gdzie:

Rx_i – ranga ciągu liczb charakteryzujących głębokość zalegania warstwy,

Ry_i – ranga ciągu liczb charakteryzujących odpowiednio: zawartość wilgoci przemijającej, zawartość popiołu, wartość opałową mułu, na danej głębokości zalegania.

Współczynnik korelacji rang Spearmana przyjmuje wartości z przedziału $< -1, 1 >$. Im bliższy jest on liczbie 1 lub -1, tym silniejsza jest analizowana zależność.

Dla współczynnika tego wyznacza się wartości krytyczne r_{kr} , mając za podstawę licznosc badanej próby i założony poziom istotności α [2]. Przyjmuje się, że dla danej licznosci próby i założonego poziomu istotności α nie ma podstaw do odrzucenia hipotezy $H_0 : \rho = 0$ o braku związku pomiędzy badanymi zmiennymi, jeżeli spełniony jest warunek:

$$r \leq r_{kr;\alpha}(n) \quad (2)$$

gdzie:

$r_{kr;\alpha}(n)$ – wartość krytyczna współczynnika korelacji rang Spearmana, dla przyjętego poziomu istotności α i danej liczności próby n .

3. Wyniki analizy jakości mułów węglowych

Analizę jakości mułów węglowych, prowadzoną pod kątem znalezienia różnic wynikających z głębokości zalegania mułów w stawie osadowym, wykonano dla pięciu losowo wybranych spośród czterdziestu stawów. Głębokości wybranych stawów osadowych wahały się od 4,0 do 7,6 m. Liczności badanych prób w poszczególnych stawach wynosiły: 15, 8, 12, 22 i 24.

Wartości wyznaczonych z zależności (1) współczynników korelacji rang Spearmana dla badanych zmiennych wraz z wartościami krytycznymi tego współczynnika dla przyjętego w badaniach poziomu istotności $\alpha = 0,05$ zamieszczono w tabeli 3.

Tabela 3

Wartości współczynników korelacji rang Spearmana dla przeprowadzonych badań związków pomiędzy głębokością zalegania mułów a zawartością wilgoci przemijającej, zawartością popiołu w stanie analitycznym i wartością opałową mułu w stanie analitycznym

Nr stawu osadowego	Liczność próby	Zawartość wilgoci	Zawartość popiołu	Wartość opałowa	Wartość krytyczna
1	15	0,28	0,55	0,12	0,4464
2	8	- 0,57	- 0,26	- 0,31	0,6428
3	12	0,05	- 0,02	0,04	0,4464
4	22	0,70	- 0,27	0,06	0,3608
5	24	0,17	- 0,06	0,08	0,3443

Wyniki przedstawione w tabeli 3 pozwalają na stwierdzenie, że w trzynastu przypadkach na analizowanych piętnaście nie ma podstaw do odrzucenia hipotezy $H_0 : \rho = 0$, a więc głoszącej, że nie istnieje związek pomiędzy głębokością zalegania mułu w osadniku a zawartością wilgoci przemijającej, zawartością popiołu w stanie analitycznym i wartością opałową mułu w stanie analitycznym.

W dwóch przypadkach natomiast istnieją podstawy do odrzucenia hipotezy $H_0 : \rho = 0$ na rzecz hipotezy alternatywnej $H_1 : \rho \neq 0$, głoszącej, że istnieje związek pomiędzy głębokością zalegania mułu w osadniku a zawartością wilgoci przemijającej (osadnik oznaczony numerem 4) oraz istnieje związek pomiędzy głębokością zalegania mułu w osadniku a zawartością popiołu w stanie analitycznym (osadnik oznaczony numerem 1).

4. Podsumowanie

Przeprowadzona analiza jakości mułów węglowych w pięciu stawach osadowych o głębokości od 4,0 do 7,6 m wykazała, że jakość ta, charakteryzowana zawartością wilgoci przemijającej, zawartością popiołu w stanie analitycznym i wartością opałową mułu w stanie analitycznym w przeważającej części przypadków nie zależy od głębokości zalegania mułów. Tylko w dwóch przypadkach na analizowanych piętnaście znaleziono podstawy do przypuszczenia, że wraz z głębokością zalegania mułu w osadniku wzrasta zawartość wilgoci przemijającej i maleje zawartość popiołu w stanie analitycznym. Tym samym nie znaleziono potwierdzenia istniejącego przekonania, że w osadnikach, napełnianych na przestrzeni długich lat eksploatacji kopalń, dolne warstwy mułów charakteryzują się znacznie lepszymi parametrami jakościowymi, szczególnie w odniesieniu do zawartości popiołu i wartości opałowej. Nie znalazło też potwierdzenia istniejące przekonanie, że na większych głębokościach zalegania muły zawierają więcej wilgoci. Jest to cenna wskazówka dla zainteresowanych w eksploatacji osadników mułowych, którzy dostosować powinni technologię wzbogacania tych mułów do ich właściwości i do wymagań odbiorców produktu. W każdym jednak przypadku konieczne jest, przed podjęciem decyzji o stosowanej technologii wykorzystania mułów, wykonanie szczegółowych badań właściwości zagospodarowywanego materiału.

BIBLIOGRAFIA

1. Gawlik L.: Prawne aspekty wykorzystania mułów węglowych zdeponowanych w osadach. VII Konferencja Naukowa "Kompleksowe i szczegółowe problemy inżynierii środowiska", Politechnika Koszalińska, Koszalin - Ustronie Morskie 2005.
2. Józwiak J., Podgórski J.: Statystyka od podstaw. Polskie Wydawnictwo Ekonomiczne, Wydanie VI, Warszawa 2006.

3. Lutyński A., Blaschke W.: Aktualne kierunki zagospodarowania odpadów przerobczyc węgla kamiennego. Przegląd Górniczy 10/2009, s.33-35.
4. Lutyński A., Szpyrka J.: Zagospodarowanie drobnoziarnistych odpadów ze wzbogacania węgla kamiennego. Kwartalnik Górnictwo i Geologia. Akademia Górniczo-Hutnicza, Zeszyt 4/1. Kraków 2010.
5. Sobko W., Baic I.: Inwentaryzacja i identyfikacja ilościowa depozytów mułów węglowych. Przegląd Górniczy 5/2011.

Recenzent: Dr hab. inż. Barbara Tora

Abstract

The article presents issues related to quality of coal slurries deposited in various depths of impoundments. Quality assessment analysis of these slurries in five impoundments with depths of 4,0 to 7,6 m were presented. Performed analysis shown that the quality which is described by total moisture content, analytical ash content and analytical calorific value in most of the cases is not dependant on the depth of slurries. Only two cases among 15 analyzed shown that with depths total moisture content increases while analytical ash content decreases. With these findings a conviction that a better quality slurries (regarding ash content and calorific value) in old impoundments are located in lower layers. A conviction that with deeper depth slurries have a higher moisture content was also not proved. These findings are a valuable hint for the ones who are interested in re-using these slurries and are trying to adjust a beneficiation method in order to get a market product.