

Sławomira PUSZ

Polska Akademia Nauk, Gliwice

## SKŁAD CHEMICZNY WYSOKOTEMPERATUROWYCH POPIOŁÓW WĘGLOWYCH Z WĘGLI WARSTW ŁAZISKICH GÓRNOŚLĄSKIEGO ZAGŁĘBIA WĘGLOWEGO (GZW)

**Streszczenie.** Zbadano skład chemiczny popiołów węglowych z wybranych pokładów węgla warstw łaziskich GZW w celu określenia asocjacji i wzajemnych zależności pomiędzy głównymi pierwiastkami nieorganicznymi, takimi jak: Si, Al, Ti, Fe, Ca, Mg, Mn, K i Na. Dodatkowo oznaczono ilość siarki całkowitej, pirytovej i siarczanowej w badanych węglach. Zaobserwowano istnienie zależności pomiędzy zawartością Si, Al, K i Ti a ilością popiołu w węglach, a także wyraźne związki pomiędzy ilościami poszczególnych pierwiastków w popiołach węglowych. Uzyskane wyniki analizowano w odniesieniu do, określonego wcześniej, składu mineralnego nieorganicznej części węgla.

## CHEMICAL COMPOSITION OF HIGH TEMPERATURE COAL ASHES FROM ŁAZISKA BEDS IN THE UPPER SILESIAN COAL BASIN (USCB)

**Summary.** Chemical analyses of high-temperature coal ashes were used to establish the association and relationship between major inorganic elements such as: Si, Al, Ti, Fe, Ca, Mg, Mn, K and Na in some Łaziska Beds coal seams of the USCB. The amount of total, pyritic and sulphatic sulphur were also determined for studied coals.

It was revealed that the concentration levels of Si, Al, Ti, K and Na elements in coals increase with the increasing of ash contents. The relationship between some element contents in studied coal ashes were also observed.

The distribution of major elements in coals appears to be related to the amount of mineral matter occurring in coal (determined as ash yield) and its mineral composition.

### 1. Wstęp

Węgiel jako osad organiczny zawsze zawiera pewną ilość substancji mineralnej, która w większości przypadków postrzegana jest jako zanieczyszczenie. Rozwój nowych technologii użytkowania węgla wymaga lepszego zrozumienia chemicznej natury węgla, zarówno

organicznej, jak i nieorganicznej jego części. Poza oznaczeniem ilościowym ważne jest również określenie dystrybucji i współwystępowania pierwiastków w węglu, form ich występowania, wzajemnych proporcji i oddziaływań, ich reaktywności, własności katalitycznych oraz wpływu na środowisko naturalne.

Analiza składu chemicznego wysokotemperaturowych popiołów węglowych pozwala przynajmniej częściowo, wyjaśnić wymienione zagadnienia.

## 2. Przedmiot i wyniki badań

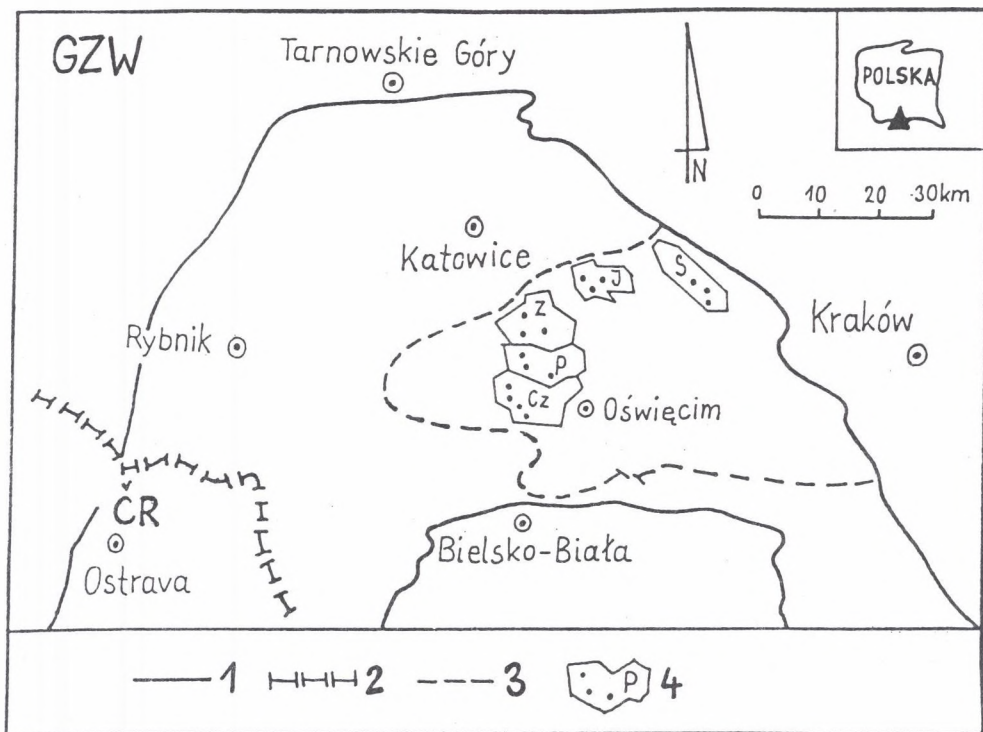
Prezentowana praca przedstawia interpretację składu chemicznego popiołów węgla kamiennych z wybranych pokładów warstw łazickich Górnośląskiego Zagłębia Węglowego. Węgłe te stanowią ważną bazę surowcową dla polskiego przemysłu energetycznego i potencjalnie dla chemicznego przetwórstwa węgla, a są bardzo zróżnicowane pod względem ilości i jakości występującej w nich substancji mineralnej [1]. Wydaje się zatem, że bliższe poznanie charakteru nieorganicznej części tych węgla może być interesujące zarówno z przyczyn poznawczych, jak i użytkowych.

Próbki bruzdowe węgla pobrano w kopalniach „Siersza”, „Jaworzno”, „Ziemowit”, „Piast” i „Czeczott” z pokładów 207, 208 i 209, będących wiązką przewodnią warstw łazickich. Lokalizację miejsc pobrania prób przedstawia rys. 1.

Analizę chemiczną wykonano dla prób wysokotemperaturowych popiołów węglowych uzyskanych w temperaturze 815°C i kalcynowanych w temperaturze 1050°C. Stwierdzono, że badane węgle zawierają od 6.36 do 26.45% wag. popiołu (tab.2). W popiołach oznaczono zawartości następujących pierwiastków: Si, Ti, Al, Fe, Ca, Mg, Mn, Na i K. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 1.

Dodatkowo wykonano oznaczenia zawartości siarki całkowitej, pirytovej i siarczanowej oraz obliczono zawartość siarki organicznej w badanych węglach (tab.2).

Otrzymane wyniki pokazują, że głównymi pierwiastkami badanych popiołów węglowych są krzem i glin. Zawartość krzemu w popiołach (w przeliczeniu na tlenki) wynosi od 18.02 - 44.93, a zawartość glinu od 8.51 - 37.56% wag. Zaobserwowano, że ilość glinu w popiołach wzrasta proporcjonalnie do zawartości krzemu (rys.3a) i że stosunek ilościowy  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  jest dla wszystkich badanych prób słabo zróżnicowany i waha się w granicach od 1.07 do 2,48.



Rys. 1. Lokalizacja miejsc pobrania prób do badań: 1 - granica GZW, 2 - granica państwa, 3 - zasięg warstw łaziskich, 4 - miejsca pobrania prób w obszarach górniczych kopalń: S - Siersza, J - Jaworzno, Z - Ziemowit, P - Piast, Cz - Czczott

Fig. 1. Localization of the sampled mines within the Upper Silesian Coal Basin (USCB): 1 - the border of the USCB, 2 - the border of the country, 3 - the border of Laziska Beds, 4 - outlines of the sampled mine areas: S - Siersza, J - Jaworzno, Z - Ziemowit, P - Piast, Cz - Czczott

Wartość  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  bliska 1 oznacza, że cały krzem i glin związane są w postaci glino-krzemianów. Wzrost tej wartości wskazuje, że pewna część krzemu występuje jako kwarc [2].

Stwierdzono, że zawartości Si, Al, Ti, K i Na wzrastają wraz ze wzrostem ilości popiołu w węglu (rys.2). Związków takich nie wykazują natomiast żelazo, wapń, magnez, mangan i siarka.

Obserwowane korelacje świadczą o tym, że pierwotna ilość Si, Al, Ti, K i Na związana jest z wczesnymi warunkami sedymentacji złoża, które miały decydujący wpływ na zawartość popiołu w węglu. Słabszy, w porównaniu z Si, Al, Ti i K, związek pomiędzy zawartością popiołu a ilością sodu w węglach wskazuje na postsedymentacyjną migrację i redystrybucję tego pierwiastka w badanym złożu. W etapie konsolidacji i diagenety do osadu zostały

Tabela 1

Skład chemiczny wysokotemperaturowych popiołów węglowych [%wag.]

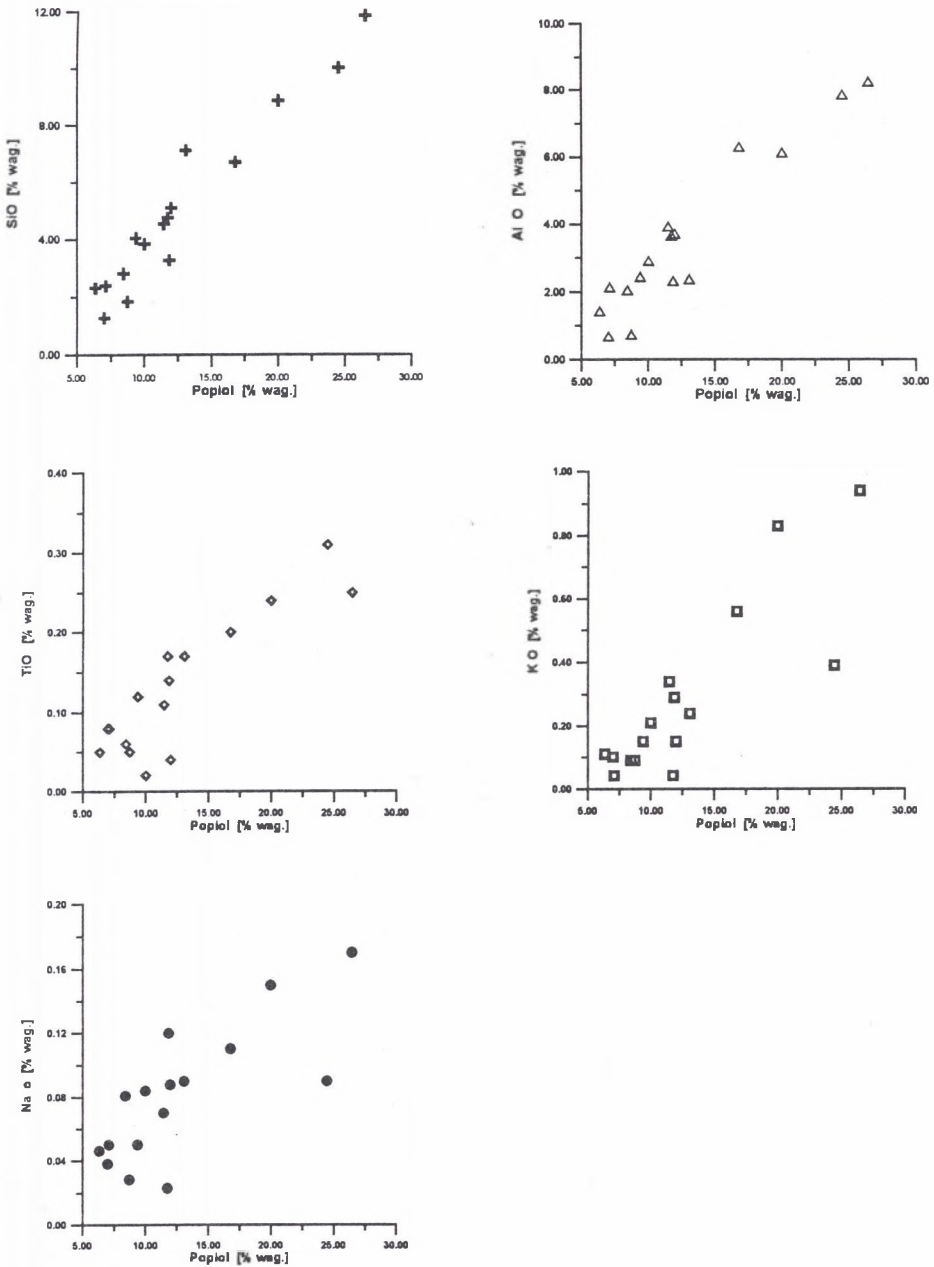
Symbol próbki	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Straty prażenia
S207	44.93	0.93	31.22	8.04	0.50	1.44	0.03	3.55	0.65	8.14
S208	41.03	1.27	32.13	13.87	0.45	1.79	0.02	1.60	0.36	7.90
S209	18.02	1.10	9.85	16.02	19.25	7.99	0.19	1.37	0.54	25.45
J207	21.12	0.55	8.51	43.40	8.25	2.40	0.02	0.98	0.32	13.92
J208	39.55	0.93	34.27	11.08	1.16	1.59	0.02	2.99	0.61	7.82
J209	40.51	1.45	31.27	16.87	0.56	1.49	0.00	0.36	0.20	7.05
Z207	27.64	1.17	19.68	18.16	7.03	6.30	0.38	2.41	1.02	15.11
Z208	44.35	1.20	30.71	6.01	2.64	4.05	0.23	4.13	0.74	5.71
Z209	38.47	0.17	29.13	9.00	2.64	4.78	0.19	2.18	0.84	12.62
P207	42.40	0.37	30.97	12.15	1.64	3.30	0.13	1.26	0.73	6.32
P208	36.46	0.73	22.68	18.02	1.74	5.09	0.53	1.66	0.73	11.78
P209	33.46	0.73	24.35	14.30	3.47	6.30	0.31	1.02	0.96	17.71
C207	33.76	1.10	30.07	16.02	1.64	6.78	0.27	0.51	0.67	8.54
C2091	43.21	1.30	26.13	11.15	2.03	5.09	0.18	1.55	0.48	9.88
C2092	40.00	1.20	37.56	9.20	0.22	2.70	0.13	3.44	0.57	4.98
C2093	40.38	1.27	31.97	10.00	0.27	3.20	0.20	1.83	0.67	9.75

Tabela 2

Zawartość popiołu i różnych form siarki w badanych węglach [% wag.]

Symbol próbki	A <sup>d</sup>	S <sup>d</sup> <sub>t</sub>	S <sup>d</sup> <sub>pir</sub>	S <sup>d</sup> <sub>so</sub>	S <sup>d</sup> <sub>org</sub>
S207	26.45	2.07	1.51	0.30	0.37
S208	24.48	3.44	2.88	0.53	0.03
S209	7.01	1.73	0.73	0.14	0.86
J207	8.75	3.33	2.86	0.38	0.09
J208	11.47	1.86	0.76	0.65	0.45
J209	11.75	2.28	1.53	0.22	0.53
Z207	11.86	2.23	1.39	0.09	0.75
Z208	19.99	0.82	0.44	0.05	0.33
Z209	10.01	1.10	0.47	0.07	0.56
P207	12.00	1.20	0.87	0.09	0.24
P208	6.36	0.87	0.37	0.03	0.47
P209	8.44	1.36	0.65	0.09	0.62
Cz207	7.11	1.24	0.48	0.03	0.37
Cz209/1	9.38	0.73	0.39	0.04	0.30
Cz209/2	16.77	1.13	0.54	0.04	0.55
Cz209/3	13.08	1.02	0.49	0.06	0.47

A<sup>d</sup> - popiół, S<sup>d</sup><sub>t</sub> - siarka całkowita, S<sup>d</sup><sub>pir</sub> - siarka pirytowa, S<sup>d</sup><sub>so</sub> - siarka siarczanowa, S<sup>d</sup><sub>org</sub> - siarka organiczna

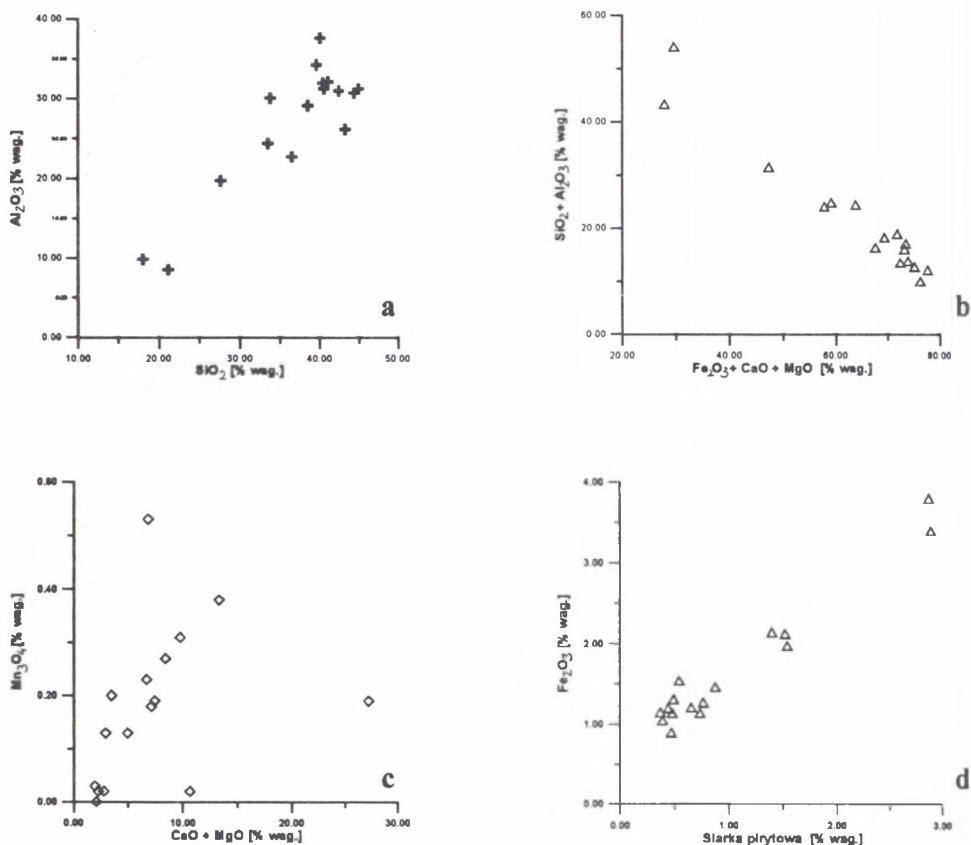


Rys.2. Zależność pomiędzy zawartością popiołu a zawartościami pierwiastków: Si, Al, K, Na i Ti w badanych węglach

Fig.2. Relationship between ash yield (wt.%) and Si, Al, K, Na and Ti content in coals studied

doprowadzone dodatkowe pierwiastki jak Ca, Mg i Mn oraz Fe i S. Nie wpłynęło to istotnie na zmianę ilości popiołu w węglu, ale spowodowało wyraźne zmiany w jego składzie chemicznym.

Zaobserwowano również istnienie pewnych związków pomiędzy zawartościami poszczególnych pierwiastków w popiołach węglowych. Jak już wcześniej wspomniano, ilość glinu w popiele wzrasta proporcjonalnie do ilości krzemu, a zmniejszenie zawartości krzemu i glinu jest kompensowane przez wzrost ilości żelaza, wapnia i magnezu w popiele (rys.3b). Ilość manganu w popiele wykazuje wyraźny związek z ilością Ca i Mg (rys.3c), jak i samego Mg.



Rys.3. a - Zależność pomiędzy zawartością  $Al_2O_3$  a zawartością  $SiO_2$  w popiołach.

b - Zależność pomiędzy zawartością  $Al_2O_3$  i  $SiO_2$  a zawartością CaO, MgO i  $Fe_2O_3$  w popiołach.

c - Zależność pomiędzy zawartością  $Mn_3O_4$  a zawartością CaO + MgO w popiołach.

d - Zależność pomiędzy zawartością siarki piritowej a ilością  $Fe_2O_3$  w węglach

Fig.3. a - Relationship between  $Al_2O_3$  and  $SiO_2$  in coal ashes.

b - Relationship between  $Al_2O_3 + SiO_2$  and  $CaO + MgO + Fe_2O_3$  in coal ashes.

c - Relationship between  $Mn_3O_4$  and  $CaO + MgO$  content in coal ashes.

d - Relationship between pyritic sulphur and  $Fe_2O_3$  content in coals studied

Istnieje również niewielkie powiązanie ilości magnezu z ilością żelaza i z ilością wapnia. Zawartość żelaza w badanych węglach jest bardzo zróżnicowana (6.01 - 43.4% wag.) i wyraźnie koreluje z zawartością siarki pirytowej (rys.3d). Oznacza to, że żelazo występuje głównie w postaci pirytu. Pozostała ilość Fe związana jest w formie siarczanów (jarosyt, butleryt) lub wchodzi w struktury węglanów i glinokrzemianów, co zostało potwierdzone metodą spektroskopii mössbauerowskiej [3].

### 3. Interpretacja wyników badań

Ilość, współwystępowanie i wzajemne proporcje pierwiastków w popiołach węglowych pozwalają wnioskować, że dominującą grupą minerałów w badanych węglach są glinokrzemiany, a dokładniej minerały ilaste. W ich strukturze związana jest większa część krzemu, glinu i potasu. Brak związku pomiędzy ilością K a ilością Si i Al wskazuje na istnienie innego jeszcze źródła potasu, na przykład jarosytów potasowych, których obecność stwierdzono wcześniej w węglach warstw łaziskich [4]. Nadmiar krzemionki nie związany w glinokrzemianach występuje w postaci kwarcu.

Słaby związek pomiędzy zawartościami Ca i Mg pozwala przypuszczać, że obydwa te pierwiastki wchodzi w skład innych jeszcze minerałów poza dolomitem. Natomiast istnienie pewnego związku pomiędzy ilością żelaza i magnezu w popiołach wskazuje, że obecny w węglach dolomit zawiera w swym składzie żelazo i że może to być ankeryt. Korelacje pomiędzy zawartościami Mg, Ca i Mn sugerują, że mangan związany jest w minerałach wapniowo-magnezowych. Obecność żelaza i manganu w węglanach wapniowo - magnezowych potwierdzona została metodą SEM/WDX [5].

Wysoka zawartość siarki siarczanowej i wapnia w niektórych węglach wskazuje, że wapń występuje w nich również w postaci siarczanów (gips, anhydryt). Nadmiar magnezu w porównaniu z wapniem oraz zbyt wysoka w stosunku do zawartości Ca i Fe ilość siarki siarczanowej w innych próbach sugerują natomiast obecność w nich siarczanów magnezowych.

Niewielkie ilości sodu obecne w popiołach badanych węgli mogą pochodzić z domieszek tego pierwiastka w strukturze montmorillonitu. Jednakże brak związku pomiędzy ilością sodu a ilością krzemu i glinu w popiołach wskazuje, że pochodzi on raczej z innego źródła. Wysoka

zawartość chloru stwierdzona przez A. Rózkowską [6] w węglach z warstw łaziskich sugeruje, że źródłem sodu może być w nich halit.

#### 4. Wnioski

Złożony skład mineralny [1] nie pozwala ustalić, na podstawie składu chemicznego popiołów, dokładnych udziałów poszczególnych faz mineralnych w węglach. Można natomiast stwierdzić, że minerały ilaste stanowią ponad połowę całej ich substancji nieorganicznej. W mniejszych ilościach występują: piryt, kwarc, węglany oraz siarczany wapnia i żelaza. Od powyższego schematu odbiegają 3 próby, w których wyraźnie wyższa jest zawartość pirytu (próbka J207), oraz minerałów wapnia i magnezu (próbki S209 i Z207). Próby te pochodzą z różnych miejsc badanego obszaru i różnią się wyraźnie pomiędzy sobą. Można przypuszczać, że skład chemiczny popiołów uzyskanych z wyżej wymienionych prób jest efektem lokalnej zmiany warunków fizykochemicznych w złożu i odzwierciedla charakter substancji nieorganicznej węgla dokładnie w miejscu pobrania tych prób, natomiast może nie być reprezentatywny dla węgla z obszarów przyległych.

Skład chemiczny popiołów węglowych związany bezpośrednio z charakterem składników mineralnych występujących w węglach wpływa m.in. na charakter termiczny popiołów, oraz na wiskozę powstających z nich żuzli. Oddziałuje to w istotny sposób na przebieg procesów przetwórczych węgla, decydując np. o wyborze rodzaju pieca i technologii spalania lub determinując metodę zgazowania węgla.

W procesie spalania węgla obecność składników mineralnych odgrywa jednoznacznie niekorzystną rolę. Większa zawartość składników mineralnych, szczególnie sodu, powoduje powstawanie narostów i nalepów na powierzchniach kotłów oraz korozję instalacji grzewczych. Część substancji mineralnej wydostaje się z pieców w postaci lotnych pyłów będących źródłem zanieczyszczeń powietrza [9].

W procesie zgazowania węgla składniki mineralne, poza znaczeniem technicznym - wybór metody zgazowania, mogą wykazywać własności katalityczne. Stwierdzono np. katalityczny wpływ żelaza na przebieg procesu gazyfikacji [7], a istnieją również przesłanki dotyczące katalitycznych własności innych składników mineralnych [8,9].



Można założyć, że poza dostarczaniem informacji o znaczeniu geologicznym, wyniki badań składu chemicznego wysokotemperaturowych popiołów węglowych mogą być wykorzystane do oceny jakości węgla, ich przydatności w procesach przetwórczych, oraz do prognozowania ekologicznych skutków ich utylizacji.

## LITERATURA

1. Kwiecińska K.B., Pusz S.: *Mineralogia Polonica*, vol.25, No 2, s. 33-50, 1994.
2. Shibaoka M.: *Fuel*, vol.51, No 10, s. 278-283, 1972.
3. Popiel E.S., Komraus J.L., Pusz S.: *Koks Smoła Gaz*, vol. 35, nr 6, s.131-134, 1990.
4. Kubisz J.: *Prace Geologiczne* 22, WG, Warszawa 1964.
5. Pusz S., Pawłowski M.: *Przeł.Geol.* nr 5, s. 286-290, 1992.
6. Rózkowska A.: *Kwart.Geol.* t.31, nr 1, s.57-68, 1987.
7. Huttinger K.J., Krauss W.: *Fuel*, vol. 61, nr 2, s. 291-297, 1982.
8. Gorbaty M.L., Larsen J.W. and Wender J. (ed.): „Coal Science”, Acad. Press 1983.
9. Renton J.J.: „Mineral Matter in Coal” w: „Coal Structure” R.A. Meyer (ed.), Academic Press, New York, s. 283-326, 1982.

Recenzent: Dr hab. inż. Marek Pozzi

Wpłynęło do Redakcji 8.07.1997 r.

## Abstract

Chemical composition of high temperature coal ashes (HTA) is related to distribution and composition of mineral matter of coals; affects thermal properties of ashes and has genetic and ecological importance [8,9].

This paper presents geochemical interpretation of chemical composition of HTAs from some coal seams of Laziska Beds in the Upper Silesian Coal Basin (USCB) (fig. 1).

Chemical analyses of 16 HTAs were carried out to establish the association and relationship between major inorganic elements such as: Si, AL, Ti, Fe, Ca, Mg, Mn, K and Na (tab.1). The amount of total, pyritic and sulphatic sulphur were also determined for studied coals (tab.2).

It was revealed that silicon and aluminium are the most abundant in HTAs. The amount of Al increases proportionally to Si contents (fig.3a) and the percentage ratio of silicon and aluminium ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) is similar for all coals studied (1.07 - 2.48).

Concentrations of Si, Al, Ti, K and Na increase with the increase of ash contents in coals (fig.2). This suggests that the concentration levels of these elements in coals were controlled by sedimentary agents and are related to syngenetic stage of the coalification process. No relationship between Ca, Mg, Fe, Mn and total sulphur contents and ash yield of coals was found. It means that their present distribution patterns are the results of elements migration and redistribution in diagenetic stage of the coalification process. It could change chemical composition of coal ashes, but did not alter ash contents.

The relationships between some element contents in studied coal ashes were also observed. Lower concentration levels of silicon and aluminium are usually accompanied by an increase of iron, calcium and magnesium (fig.3b). The amount of Mg is slightly related to Ca and Fe contents and strongly depends on Mn content. Iron amount in studied samples is related strongly to pyritic sulphur (fig.3d) and slightly to sulphatic sulphur contents

Chemical composition of studied coal ashes shows that aluminosilicates are the most abundant in initial coals. They assimilate the most part of silicon, aluminium and potassium in their structures. Overabundance of silica occurs as quartz. The main carbonate in coals is ankerite which contains manganese in its structure. It was confirmed by SEM/WDX method [5]. Besides carbonates calcium occurs as sulphates (gypsum, anhydrite) and magnesium probably as Mg-sulphates. Previous study of coal samples by Mossbauer spectroscopy has shown that iron generally occurs as pyrite, but is also contained in the structure of carbonates, clays and sulphates [3].

It seems that the results of chemical analyses of high temperature coal ashes could be used for evaluation of coals for their processing and to predict ecological effects of their utilization.