ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 2000
Seria: GÓRNICTWO z. 245 Nr kol. 1479

Witold WAWRZYNKIEWICZ, Jerzy SABLIK
Główny Instytut Górnictwa, Katowice

PRAWIDŁOWOŚCI CHARAKTERYZUJĄCE WYSTĘPOWANIE SIARKI ORGANICZNEJ W WĘGLACH GZW

Streszczenie. Przedstawiono wyniki badań występowania siarki organicznej w węglu GZW. Przebadano 600 próbek węgla z 52 kopalń. Stwierdzono, że zawartość siarki organicznej w węglu zależy od warstwy stratygraficznej, uwęglenia oraz geograficznego usytuowania na obszarze GZW. Największą średnią zawartość siarki organicznej stwierdzono w warstwach najmłodszych (ok. 0.85%) oraz najstarszych (ok. 0.5%). Najmniejsze średnie zawartości siarki organicznej stwierdzono w warstwach pośrednich. W przypadku węgli najmłodszych wraz ze wzrostem uwęglenia zawartość siarki organicznej maleje. Kiedy zawartość węgla (C^{daf}) przekroczy 82%, wzrost uwęglenia nie powoduje już dalszego zmniejszania średniej zawartości siarki organicznej. Najczęściej zawartość siarki organicznej w węglu wynosi 0,5%. Wzrostowi zawartości siarki całkowitej towarzyszy w każdym przypadku wzrost zawartości siarki organicznej. Udział siarki organicznej w siarce całkowitej jest mniejszy w przypadku węgli młodszych (<50%) oraz większy w przypadku węgli starszych (>50%).

REGULARITIES CHARACTERIZING THE ORGANIC SULPHUR APPEARENCE IN THE UPPER SILESIAN COALS

Summary. The organic sulphur content was for different coals of the Upper Silesian Coal Basin different and depended on the stratigraphical layer the coal was situated in. For coals with C^{daf} content lower than 82% the organic sulphur content decreased when the coalification grade increased. For coals with the C^{daf} content higher then 82% the organic sulphur content did not depend on coalification grade. For all tested coals the organic sulphur content was proportional to the total sulphur content.

1. Wstęp

Siarka, mimo stosunkowo małej zawartości, stanowi jeden z najbardziej znaczących elementów węgla charakteryzujących jego jakość. Występuje w węglu bądź w postaci związków nieorganicznych, głównie jako piryt, bądź jako siarka organiczna. Siarka organiczna jest elementem struktury makromolekuł substancji węglowej [Wiser, 1978]. Jej

obecność w węglu uwarunkowana jest częściowo zawartością tego pierwiastka w wyjściowym materiale roślinnym, z którego utworzyły się pokłady węgla. Ta część siarki w węglu to siarka organiczna pierwotna. Wykazano także [Jurkowskij 1948, Tsai 1982], że w złożonych i sprzyjających warunkach geochemicznych i mikrobiologicznych siarka nieorganiczna może przechodzić w połączenia organiczne. Ten rodzaj siarki określa się jako siarkę organiczną wtórną. Zawartość siarki organicznej w substancji węglowej jest różna, w zależności od tego gdzie i kiedy powstawał pokład węgla oraz jakie warunki towarzyszyły jego diagenezie, katagenezie i metamorfizmowi. W niektórych węglach australijskich zawartość siarki całkowitej wynosi ok. 0,2% i jest to prawdopodobnie siarka organiczna. W niektórych węglach indyjskich zawartość siarki sięga kilkunastu procent i jest to prawie wyłącznie siarka organiczna [Clarence Karr, 1978]. Znane są również przypadki, kiedy w jednym pokładzie występuje znaczna rozpiętość zawartości siarki organicznej (0,3% - 3,0%) [Roga et al., 1955]

Siarka organiczna w węglu występuje pod postacią alifatycznych lub aromatycznych tioli siarczków i dwusiarczków oraz połączeń heterocyklicznych, jak tiofen lub dwubenzotiofen [Gryglewicz, Jasieńko 1988].Wykazano także, że w węglach o niższym uwęgleniu siarka organiczna występuje przede wszystkim pod postacią połączeń tioeterowych, zaś w węglach o wyższym stopniu uwęglenia głównie w połączeniach heterocyklicznych [Gryglewicz, Jasieńko 1988, Wnękowska 1963]. W procesie uwęglenia zmienia się zatem sposób wiązania siarki z substancją organiczną węgla.

Konieczność produkcji czystego węgla dla energetyki spowodowała wzrost zainteresowania zawartością siarki organicznej w węglu. Zrealizowane do tej pory prace badawcze [Sablik, Wawrzynkiewicz 1997, 1988] uwzględniały przede wszystkim aspekt utylitarny obecności siarki organicznej w węglu kamiennym. Umożliwiło to wyznaczenie wskaźników potencjalnej emisji dwutlenku siarki do atmosfery jako skutek spalania węgla o określonej zawartości siarki organicznej.

Celem opracowania jest charakterystyka ilościowa i przedstawienie prawidłowości związanych z występowaniem siarki organicznej w węglach warstw stratygraficznych Górnośląskiego Zagłębia Węglowego. Przedstawiono wyniki badań stosunkowo dużej liczby próbek pochodzących z pokładów różnych warstw stratygraficznych z 52 kopalń i uogólnienia, które można sformułować po dokonaniu analizy tych wyników.

2. Program i materiały do badań

Program badań przewidywał pobranie próbek węgli pokładowych z pokładów warstw stratygraficznych eksploatowanych w GZW i wykonanie niezbędnych analiz umożliwiających charakterystykę węgli z punktu widzenia zawartości w nich siarki organicznej. Ogółem zgromadzono i przebadano 600 próbek węgla. Oznaczono zawartość różnych form siarki, zawartość pierwiastka C i zawartość popiołu. Oznaczenia wykonano zgodnie z obowiązującymi normami i procedurami stosowanymi w Laboratorium Oceny i Prognoz Jakości Węgla Głównego Instytutu Górnictwa akredytowanym przez Polskie Centrum Badań i Certyfikacji oraz Lloyd's Register Quality Assurance. Wyniki oznaczeń gromadzono w komputerowym banku danych złożonym z szeregu baz o formacie dBase. Dane w banku gromadzono w stanie analitycznym, a w razie potrzeby przeliczano na inne stany wykorzystując aplikacje dostępu do danych Query oraz arkusz kalkulacyjny Excel.

Wykorzystując wyniki analiz wyznaczono:
- zależność zawartości siarki organicznej od stopnia uwęglenia substancji węglowej ($S_o^{daf}=f(C_o^{daf})$),
- częstości występowania określonej zawartości siarki organicznej (S_o) w badanych węglach,
- zależność zawartości siarki organicznej (S_o^d) od zawartości siarki całkowitej (S_t^d) [$S_o^d=f(S_t^d)$],
- częstości występowania określonej zawartości siarki organicznej (S_o^d) w siarce całkowitej (S_t^d).

Scharakteryzowano także występowanie siarki organicznej w poszczególnych warstwach stratygraficznych i w zależności od położenia geograficznego na obszarze GZW.

Uzyskane wyniki oceniono metodami statystycznymi [Czermiński et al. 1970, Volk 1973] wyznaczając równania regresji [$S_o^{daf}=f(C_o^{daf})$, $S_o^d=f(S_t^d)$], wyliczając współczynniki korelacji oraz określając istotność korelacji danych zmiennych.

3. Ogólna charakterystyka stratygraficzna GZW

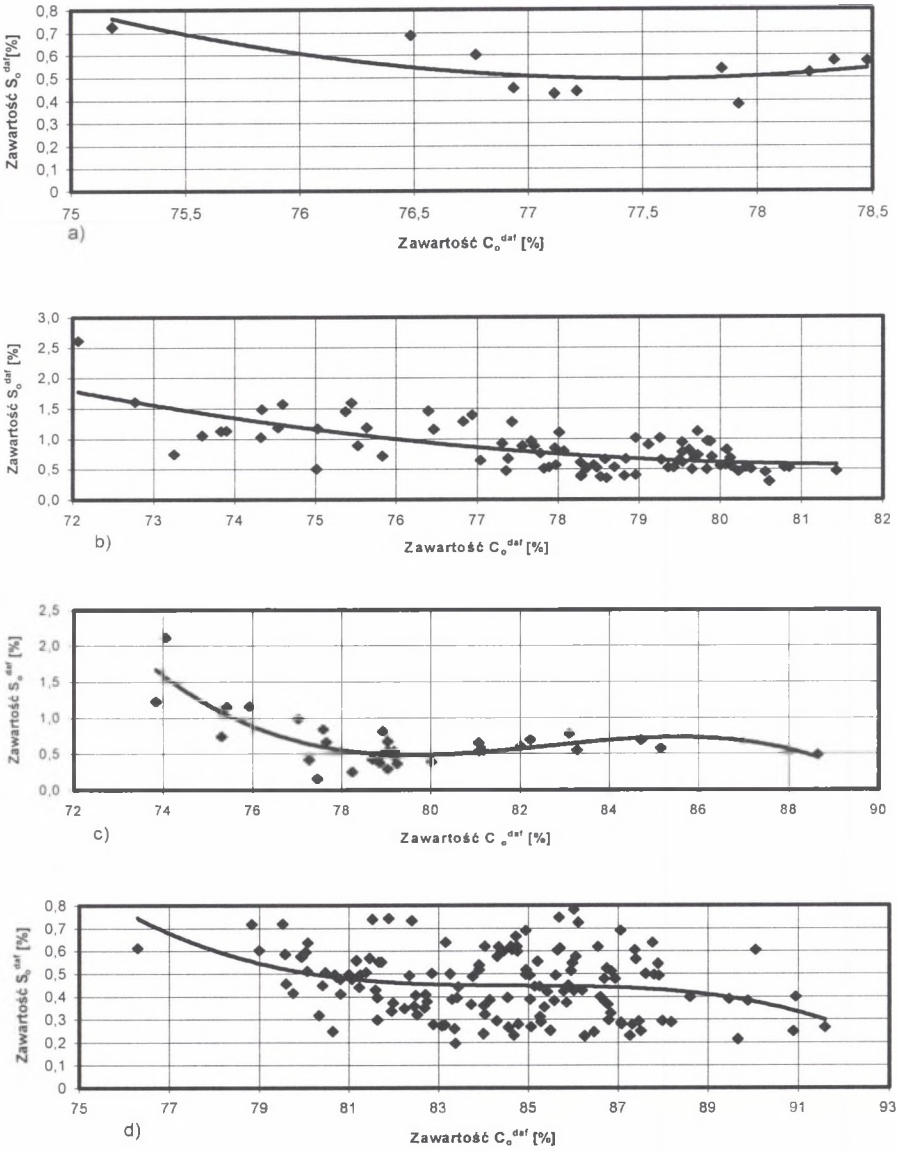
Podział stratygraficzny GZW przedstawiono w tablicy 1 [Dembowski 1973, Kruszewska, Dyboska-Jachowicz 1997].

Tablica 1

Podział stratygraficzny Górnośląskiego Zagłębia Węglowego

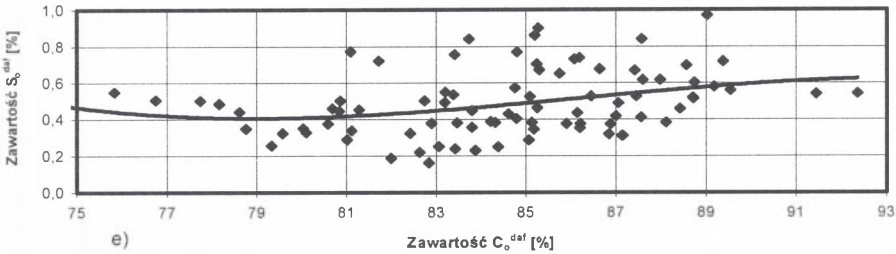
Heerlen 1935		Serie litostratygraficzne	Ogniwa litostratygraficzne = Warstwy	Poziomy graniczne
W E S T F A L	D	Krakowska	Warstwy libiąskie	Pokład 119
	C	Seria Piaskowcowa	Warstwy łaziskie	Pokład 202 Pokład 218
	B		Warstwy orzeskie	Pokład 303
	A	Seria Mułowcowa	Warstwy załęskie	Pokład326 Pokład 406
N A M U R	C	Górnośląska	Warstwy rudzkie	Pokład 407
	B	Seria Piaskowcowa	Warstwy siodłowe	Pokład 501 Pokład 510
	A	Seria Paraliczna	Warstwy porębskie	Pokład 601 Pokład 630
			Warstwy jaklowieckie	Pokład 701 Pokład 723
			Warstwy gruszowskie	Pokład 801 Pokład 848
			Warstwy pietrzkowskie	Pokład 901

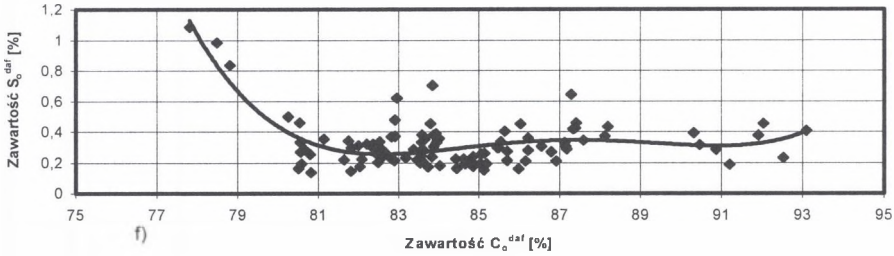
Skały produktywne górnego karbonu GZW zawierają cztery serie litologiczne o grubości 8500 m, rozwinięte w strefie największego osiadania nieckowego. Serie te charakteryzują się stopniowym zmniejszaniem grubości w kierunku wschodnim i południowo-wschodnim. Widoczna jest wyraźna dwudzielność osadów. Dolna część zawiera osady charakteryzujące się wyraźnym wpływem okresowych zalewań przez morze (serie paraliczne) odpowiadające

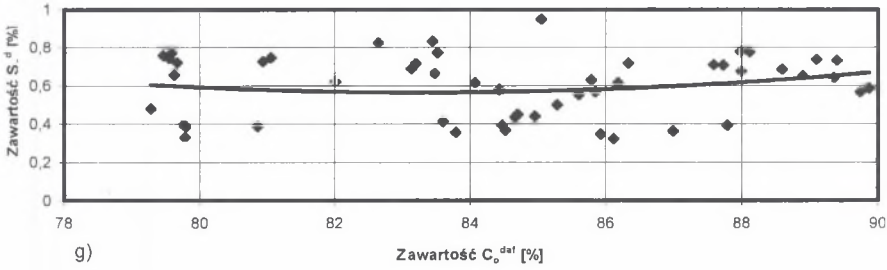


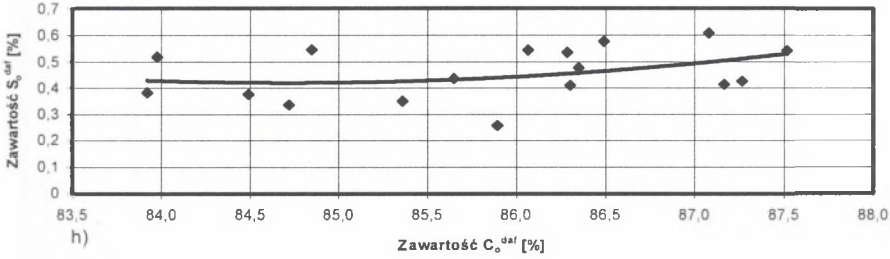
Rys.1. Zależność zawartości siarki organicznej (S_o^{daf}) od uwęglenia substancji węglowej (C_o^{daf}) w pokładach warstw stratygraficznych GZW: a) libiąskie, b) łaziskie, c) orzeskie, d) załęskie, e) rudzkie, f) siodłowe, g) porębskie, h) jaklowieckie

Fig. 1. Dependence of organic sulphur content (S_o^{daf}) on the rank of coal matter (C_o^{daf}) in seams of Upper Silesian stratigraphical layers: a) „libiąskie layers", b) „łaziskie layers", c) „orzeskie layers", d) „załęskie layers", e) „rudzkie layers", f) „siodłowe layers", g) „porębskie layers", h) „jaklowieckie layers"


Zawartość S_o^{daf} [%]
1,0
0,8
0,6
0,4
0,2
0,0
75
77
79
81
83
85
87
89
91
93
e)
Zawartość C_o^{daf} [%]


Zawartość S_o^{daf} [%]
1,2
1
0,8
0,6
0,4
0,2
0
75
77
79
81
83
85
87
89
91
93
95
f)
Zawartość C_o^{daf} [%]


Zawartość S_o^{d} [%]
1
0,8
0,6
0,4
0,2
0
78
80
82
84
86
88
90
g)
Zawartość C_o^{daf} [%]


Zawartość S_o^{daf} [%]
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0
83,5
84,0
84,5
85,0
85,5
86,0
86,5
87,0
87,5
88,0
h)
Zawartość C_o^{daf} [%]

cd.rys.1

namurowi A. Jest ona oddzielona przerwą sedymentacyjną od leżących wyżej trzech serii limnicznych (górnośląska seria piaskowcowa, seria mułowcowa i krakowska seria piaskowcowa). Produktywne warstwy węglowe kończą się właściwie warstwami libiąskimi odpowiadającymi westwalowi D.

Przeciętna grubość pokładów waha się od kilkudziesięciu centymetrów do 2-3 m i tylko w warstwach siodłowych, rudzkich i łaziskich osiąga grubość od 3 do 10 metrów. Największą grubość przekraczającą 10 metrów ma pokład 510 (Reden).

4. Wyniki badań i ich omówienie

Wyniki badań przedstawiono na rys. 1-6 oraz w tablicy 2.

Na rys. 1 przedstawiono zawartość siarki organicznej w stanie suchym bezpopiołowym w badanych węglach jako funkcję uwęglenia [$S_o^{daf}=f(C_o^{daf})$] oraz w zależności od warstwy stratygraficznej, z której próbki zostały pobrane. Analiza wyników dowodzi, że istnieje wyraźna zależność między stopniem uwęglenia substancji węglowej (określonej zawartością pierwiastka C) a zawartością siarki organicznej w węglu. W węglach pokładów warstw stratygraficznych młodszych (libiąskie, łaziskie, orzeskie, załęskie) wraz ze wzrostem stopnia uwęglenia wyraźnie maleje zawartość siarki organicznej. Natomiast w węglach z pokładów warstw stratygraficznie starszych (porębskie, jaklowieckie), występujących w zachodniej części zagłębia, w strefie silniej zaznaczającej się katagenezy, a nawet metamorfizmu, wzrost stopnia uwęglenia nie powoduje praktycznie spadku średniej zawartości siarki organicznej w substancji węglowej. Badania Wnękowskiej [1963], Gryglewicz i Jasieńki [1988] dowodzą, że w procesie uwęglania następują zmiany udziałów poszczególnych form siarki organicznej w węglu. W węglach niskouwęglonych siarkę organiczną stanowią przede wsystkim związki słabiej związanej z substancją węglową siarki tioeterowej. Stosunek siarki tioeterowej do tiofenowej wynosi 3:1 i stopniowo wraz ze wzrostem stopnia uwęglenia zmienia się na korzyść siarki tiofenowej. W węglach wysokouwęglonych występuje głównie silnie związana z substancją węglową siarka tiofenowa. W tym przypadku stosunek siarki tioeterowej do tiofenowej wynosi 1:6. 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. W pewnych warunkach siarka tioeterowa może przechodzić w siarkę tiofenową [Jurowskij 1948, Tsai 1982]. Należy sądzić, że w węglach o stosunkowo wysokim stopniu uwęglenia proces przemian, którym podlegają związki siarki, jest zakończony.

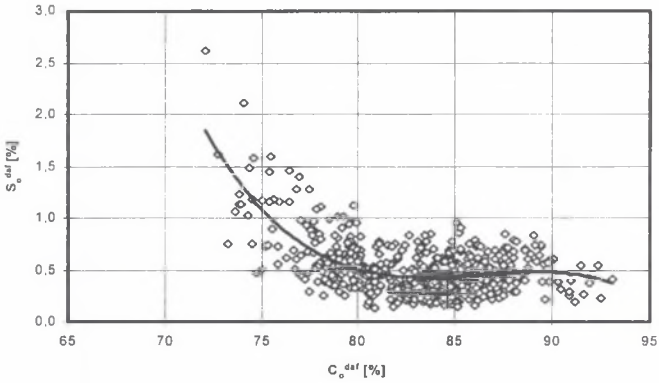
Zmiany zawartości siarki organicznej w substancji węglowej jako skutek wzrostu uwęglenia w węglach całego GZW przedstawiono na rys.2 Zależność tę można opisać równaniem regresji

$$S_o^{daf}=-0.006(C^{daf})^3+O.143(C^{daf})^2+12.348C^{daf}+252.72$$

gdzie

S_o^{daf} – zawartość siarki organicznej w węglu (stan suchy bezpopiołowy),

C^{daf} – zawartość pierwiastka C w badanym węglu (stan suchy bezpopiołowy).

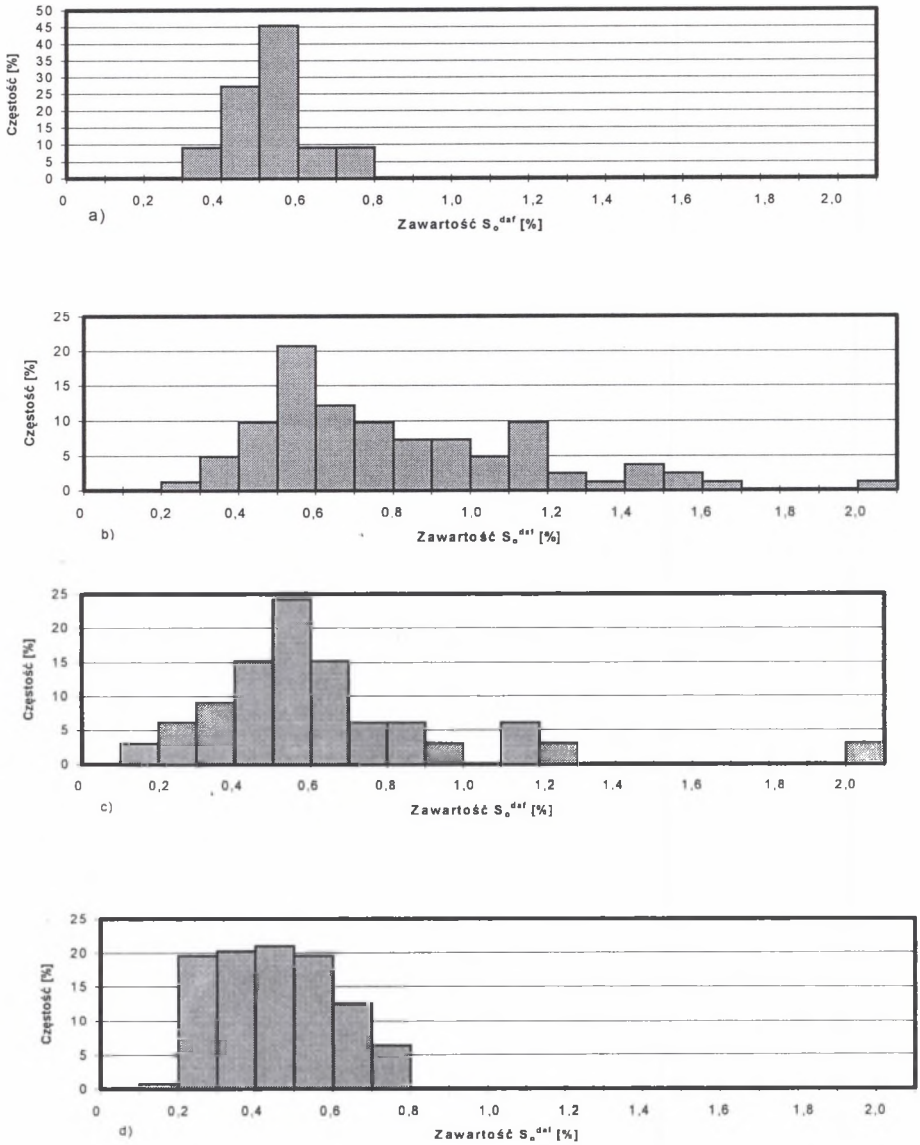


Rys.2. Krzywa regresji zawartości siarki organicznej (S_o^{daf}) w węglu GZW w funkcji zawartości pierwiastka C (C_o^{daf})

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

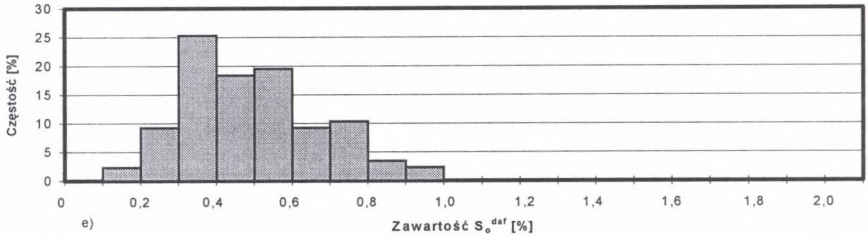
Współczynnik korelacji zmiennych R wynosi w tym przypadku – 0.658 i zgodnie z przyjętym sposobem waloryzacji [Czermiński J. et al., 1970] korelacja na poziomie istotności α= 0.001 jest wysoce istotna. Zawartość siarki organicznej w substancji węglowej maleje wraz ze stopniem uwęglenia do punktu, w którym zawartość pierwiastka C wynosi około 82%. Dalszy wzrost uwęglenia nie powoduje już spadku zawartości siarki organicznej. Kierunek przebiegu krzywej regresji jest zbliżony do równoległej do osi odciętych.

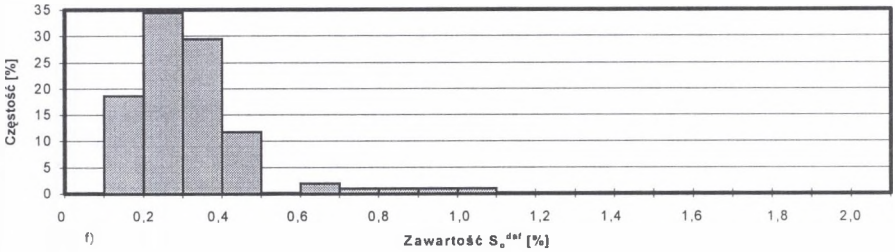
Badania częstości występowania określonej zawartości siarki organicznej w węglach GZW (rys.3) wykazały, że najczęściej występują węgle z zawartością siarki organicznej ok. 0.50%. Odstępstwem od tej reguły są węgle z pokładów warstw siodłowych, w których najczęściej zawartość S_o wynosi około 0.20% i węgle warstw porębskich z najczęściej występującą zawartością siarki organicznej ok. 0.70%. Zawartość siarki organicznej wykazuje zatem tendencje malejące od warstw łaziskich do siodłowych, by następnie w warstwach porębskich, jaklowieckich i gruszowskich wykazać ponowny wzrost. Geograficznie największe zawartości siarki organicznej stwierdzono w pokładach węglowych młodszych warstw stratygraficznych (łaziskie), które występują we wschodniej i północno–wschodniej części GZW. Zwłaszcza wysokie koncentracje tej formy siarki związane są z rejonem byłej kopalni Siersza. W centralnej części złoża GZW obserwuje się zmniejszenie zawartości siarki organicznej w węglu. Jednak w miarę wzrastania wieku warstw stratygraficznych ich występowanie przesuwa się w kierunku zachodnim i w węglach tych koncentracja siarki, w tym także siarki organicznej, wzrasta i dla warstw siodłowych jest największa w rejonie kopalni Sośnica (GSW), a dla warstw porębskich w rejonie Spółek Węglowych Jastrzębskiej i Rybnickiej.

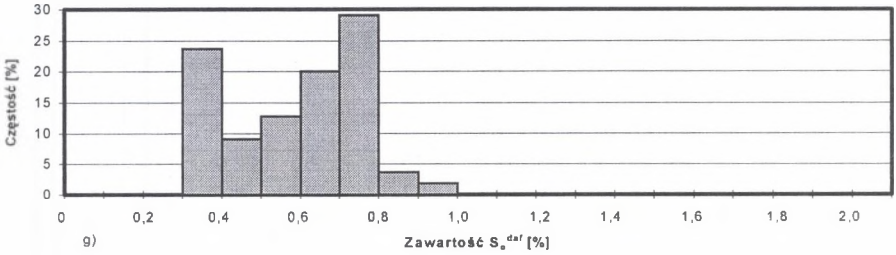


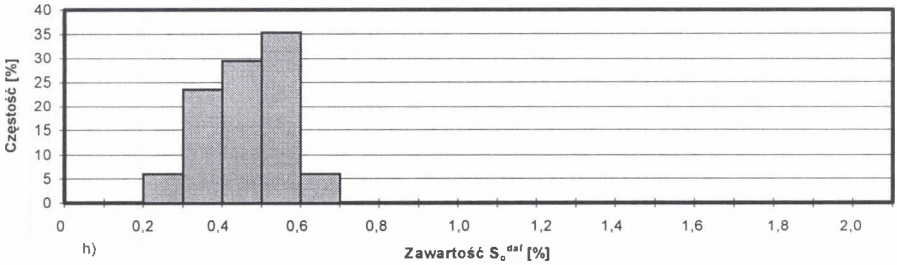
Rys.3. Częstość występowania określonej zawartości siarki organicznej (S_0^{daf}) w węglach warstw stratygraficznych GZW, oznaczenia a) – h) jak na rys.1

Fig. 3. Frequency of a given organic sulphur content appearance (S_0^{daf}) in stratigraphical layers of Upper Silesien Coal Basin. Notation a – h as in Fig. 1


Częstość [%]
30
25
20
15
10
5
0
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1,0
1,2
1,4
1,6
1,8
2,0
e)
Zawartość S_o^{daf} [%]


Częstość [%]
35
30
25
20
15
10
5
0
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1,0
1,2
1,4
1,6
1,8
2,0
f)
Zawartość S_o^{daf} [%]


Częstość [%]
30
25
20
15
10
5
0
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1,0
1,2
1,4
1,6
1,8
2,0
g)
Zawartość S_o^{daf} [%]


Częstość [%]
40
35
30
25
20
15
10
5
0
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1,0
1,2
1,4
1,6
1,8
2,0
h)
Zawartość S_o^{daf} [%]

cd. rys.3

Tablica 2

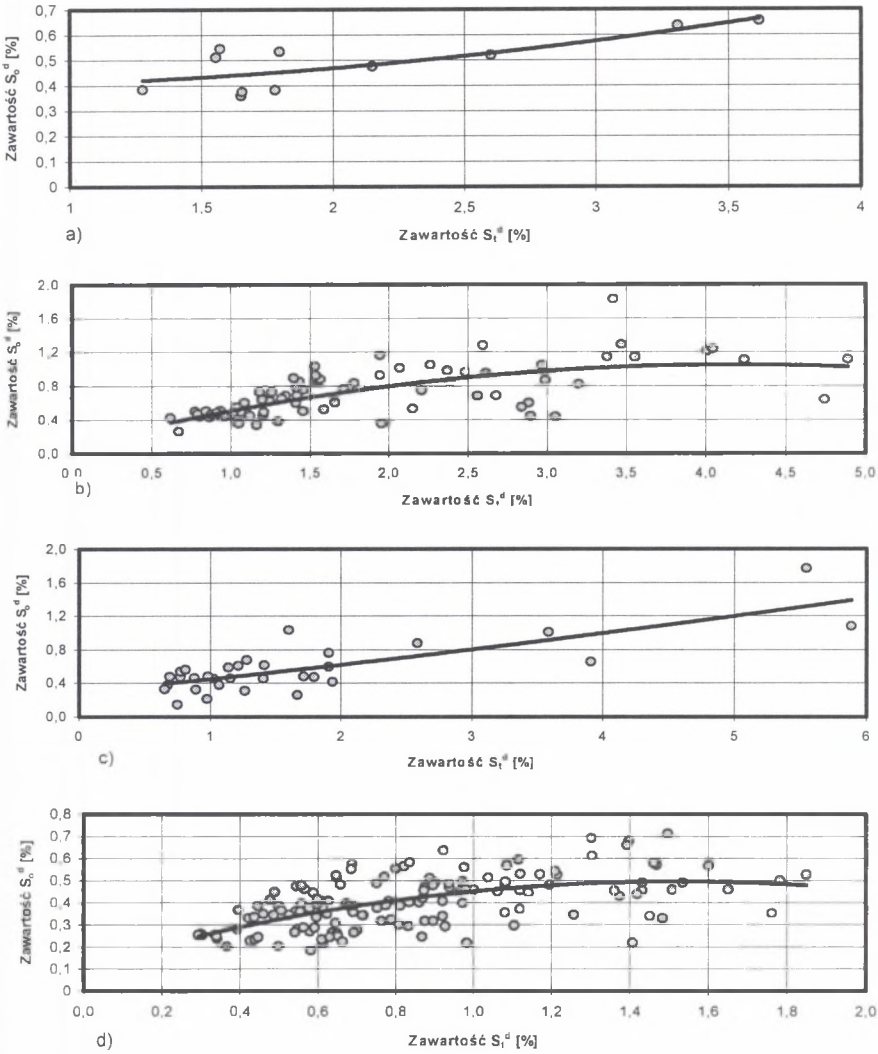
Średnie zawartości różnych form siarki i pierwiastka C w węglu z GZW

Warstwy litostratygraf.	Wartość	S_t^a %	S_p^a %	S_{SO4}^a %	S_o^a %	C_o^a %	S_o^{daf} %	C_o^{daf} %
Libiąskie	Min	1,13	0,77	0,01	0,32	57,51	0,38	75,18
	Max	3,09	2,49	0,04	0,56	65,81	0,73	78,48
	Śr	1,84	1,38	0,03	0,43	61,95	0,54	77,33
Łaziskie	Min	0,58	0,17	0,00	0,24	45,33	0,30	72,06
	Max	4,30	3,36	0,56	1,68	71,65	2,62	81,43
	Śr	1,69	0,98	0,05	0,66	61,89	0,85	77,79
Orzeskie	Min	0,61	0,19	0,00	0,20	50,75	0,25	73,83
	Max	5,31	4,30	0,06	1,60	82,70	2,11	88,64
	Śr	1,57	0,99	0,03	0,55	64,78	0,69	79,56
Załęskie	Min	0,29	0,01	0,01	0,18	43,65	0,20	76,29
	Max	1,88	1,23	0,11	0,70	86,10	0,78	91,58
	Śr	0,80	0,38	0,03	0,39	73,00	0,45	84,18
Rudzkie	Min	0,40	0,02	0,01	0,15	0,00	0,16	69,89
	Max	1,45	0,99	0,13	0,79	88,37	0,90	92,35
	Śr	0,79	0,34	0,03	0,42	72,35	0,50	84,24
Siodłowe	Min	0,21	0,01	0,00	0,11	63,68	0,12	79,14
	Max	1,66	1,37	0,10	0,76	88,51	0,98	93,09
	Śr	0,66	0,36	0,03	0,28	76,87	0,30	84,46
Porębskie	Min	0,36	0,02	0,01	0,25	60,54	0,33	77,97
	Max	2,09	1,45	0,08	0,87	83,97	0,83	89,67
	Śr	0,98	0,42	0,03	0,52	74,92	0,59	84,22
Jaklowieckie	Min	0,28	0,02	0,01	0,24	64,77	0,26	83,73
	Max	1,14	0,67	0,04	0,55	82,08	0,61	87,30
	Śr	0,64	0,23	0,02	0,40	76,75	0,45	85,70
Gruszowskie	Min	0,64	0,19	0,01	0,42	71,94	0,49	80,62
	Max	1,50	0,92	0,03	0,63	84,00	0,69	90,33
	Śr	0,94	0,39	0,02	0,52	77,85	0,57	86,08

Dla węgli z warstw stratygraficznych w obszarze GZW określono zależność pomiędzy zawartością siarki organicznej i całkowitej (rys. 4). Wzrostowi zawartości siarki całkowitej zawsze towarzyszy wzrost zawartości siarki organicznej. Analiza regresji przeprowadzona dla wszystkich warstw stratygraficznych wykazuje, że można zależność pomiędzy zawartością siarki organicznej i całkowitej opisać równaniami, ponieważ obliczone korelacje dla tych równań zawsze są istotne lub wysoce istotne. Na rys. 5 przedstawiono zmiany zawartości siarki organicznej (S_o^d) w zależności od siarki całkowitej (S_t^d) w węglach całego GZW. Zależność tę [$S_o^d = f(S_t^d)$] opisać można równaniem regresji:

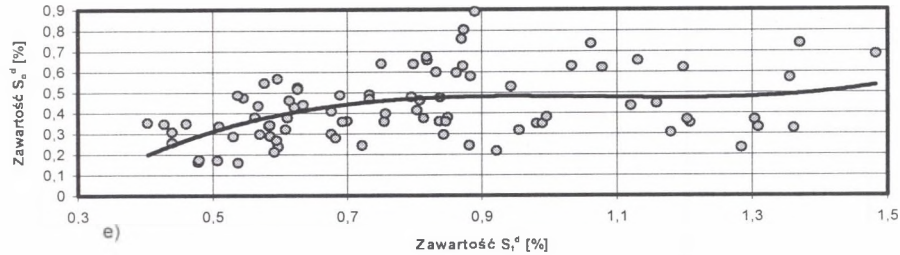
$$S_o^d=0.0044(S_t^d)^3-0.0556(S_t^d)^2+0.3815S_t^d+0.133$$

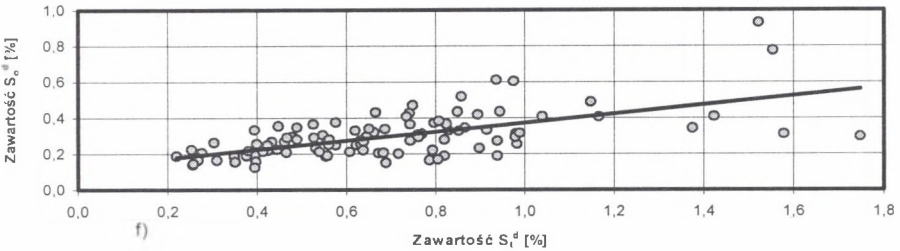
Korelacja zmiennych jest istotna i wynosi R=0.75.

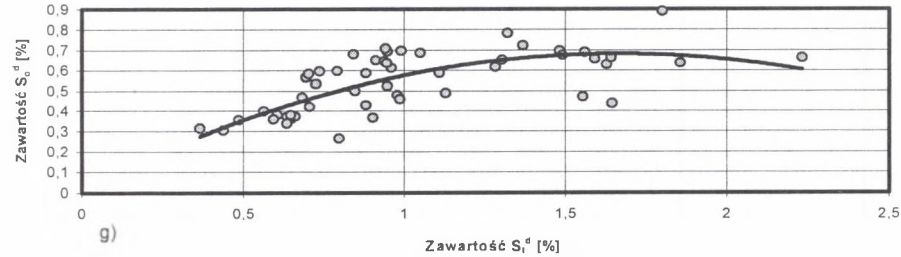


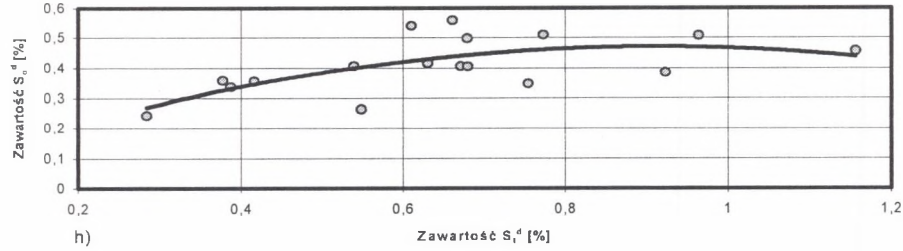
Rys.4. Zależność zawartości siarki organicznej (S_o^d) od zawartości siarki całkowitej (S_t^d) w węglach warstw stratygraficznych GZW, oznaczenia a) – h) jak na rys.1

Fig.4. Dependence of organic sulphur content (S_o^d) in total sulphur content (S_t^d) in coal seans of the Upper Silesian stratigraphical layers. Notation a – h as in Fig. 1

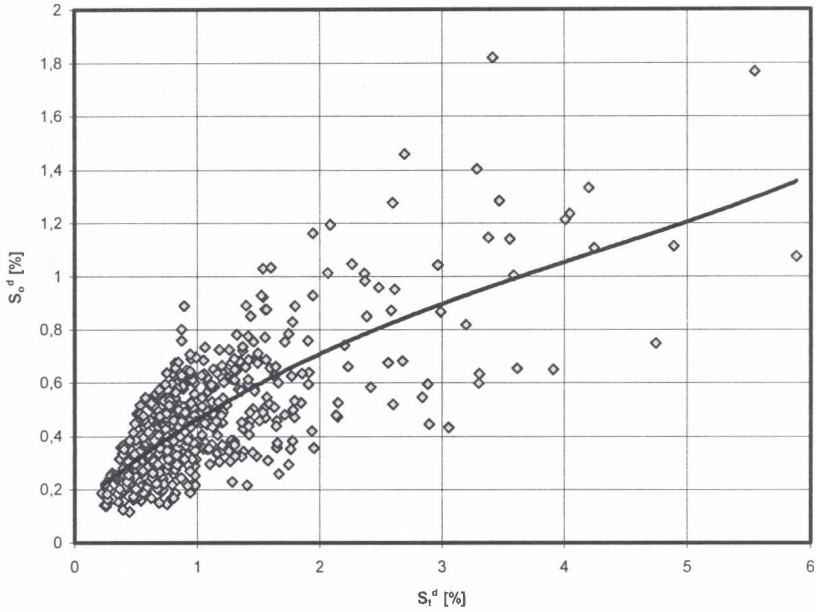

Zawartość S_p^d [%]
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0
0,3
0,5
0,7
0,9
1,1
1,3
1,5
e)
Zawartość S_t^d [%]


Zawartość S_o^d [%]
1,0
0,8
0,6
0,4
0,2
0,0
0,0
0,2
0,4
0,6
0,8
1,0
1,2
1,4
1,6
1,8
f)
Zawartość S_t^d [%]


Zawartość S_p^d [%]
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0
0
0,5
1
1,5
2
2,5
g)
Zawartość S_t^d [%]


Zawartość S_o^d [%]
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1
1,2
h)
Zawartość S_t^d [%]

cd.rys.4

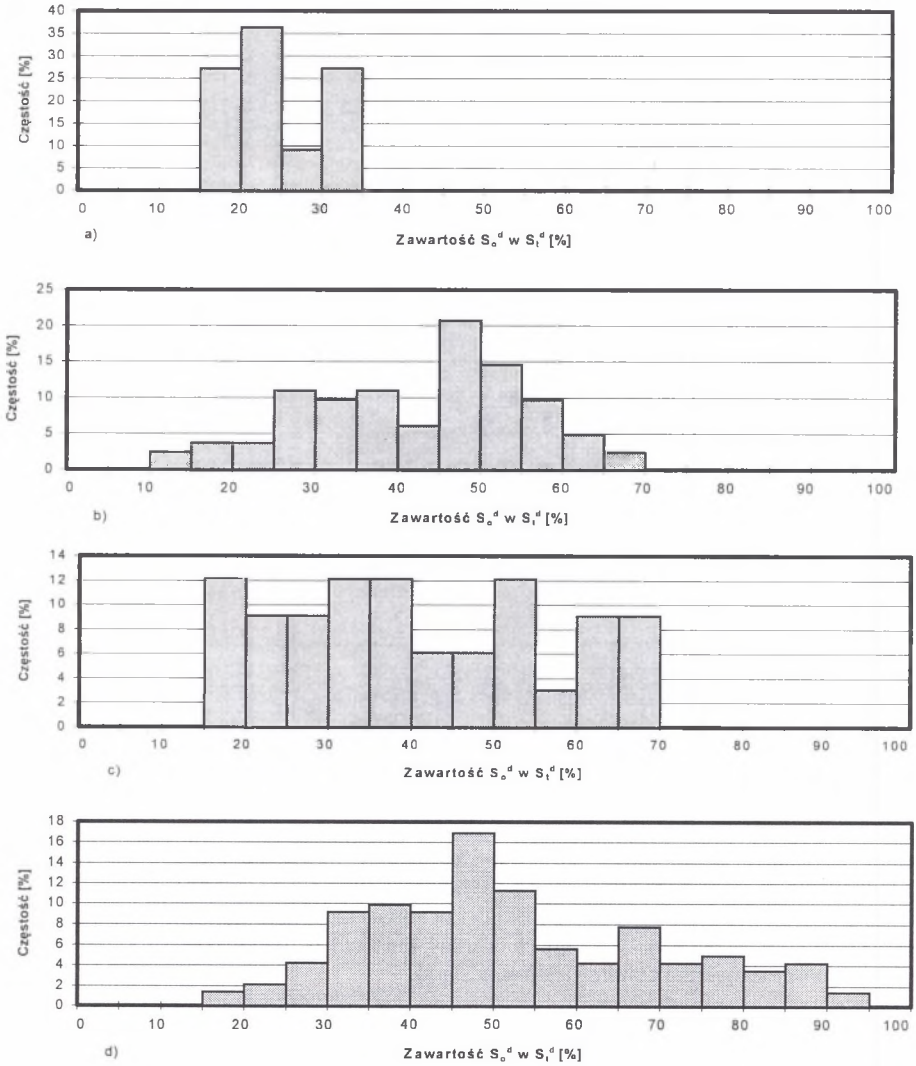


Rys.5. Zależność między zawartością siarki organicznej (S_o^d) i siarki całkowitej (S_t^d) w węglach GZW
Fig. 5. Dependence of organic sulphur content (S_o^d) on total sulphur (S_t^d) in Upper Silesian coals

Zilustrowane na rys. 6 wyniki badania częstości występowania określonej zawartości siarki organicznej w siarce całkowitej wykazały, 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 pirytowa. Natomiast w pokładach warstw starszych udział siarki organicznej w siarce całkowitej stopniowo wzrasta i w warstwach porębskich i jaklowieckich dla większości zbadanych węgli udział ten przekracza 50%. W węglach warstw porębskich, jaklowieckich i gruszowskich siarka organiczna staje się dominującą formą siarki.

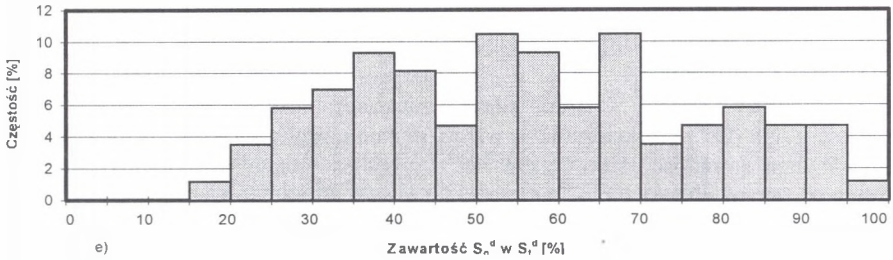
5. Wnioski

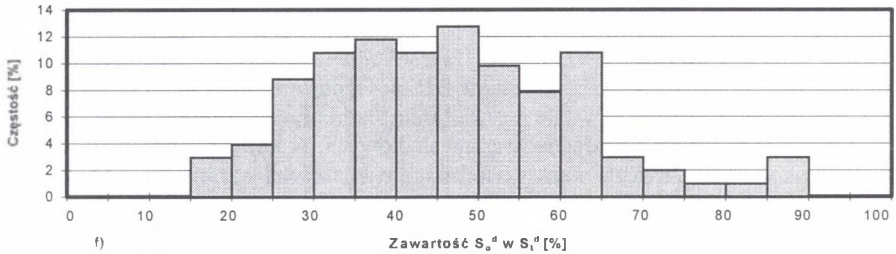
1. Zawartość siarki organicznej w węglach eksploatowanych w poszczególnych pokładach i warstwach stratygraficznych jest zróżnicowana. Najwyższe średnie zawartości siarki organicznej (S_o^{daf} = 0.85%) stwierdzono dla węgli eksploatowanych w pokładach warstw łaziskich. Wraz z wiekiem warstw zmniejsza się zawartość siarki organicznej w węglu, by osiągnąć w węglach z pokładów siodłowych wartość S_o^{daf} =0.30%. W węglach warstw starszych od siodłowych następuje ponowny wzrost zawartości tej formy siarki i w węglach z pokładów warstw porębskich, jaklowieckich i gruszowskich osiąga wartość około 0,50%.

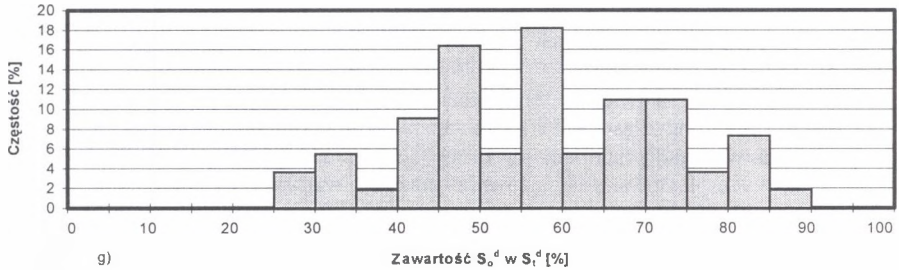


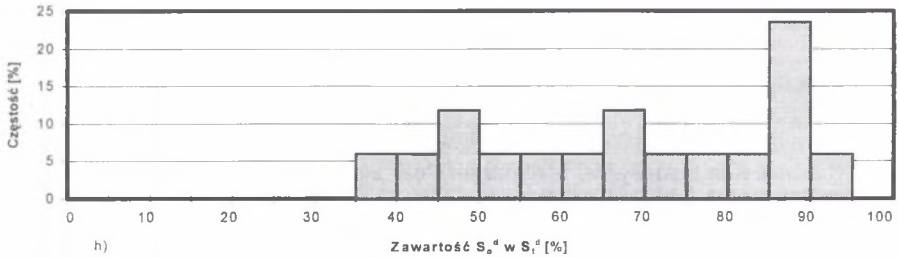
Rys.6. Częstość występowania określonej zawartości siarki organicznej (S_o^d) w siarce całkowitej (S_t^d) w węglach warstw stratygraficznych GZW, oznaczenia a) – h) jak na rys.1

Fig.6. Frequency of a given organic sulphur content appearance (S_o^{daf}) in total sulphur content (S_t^d) in coal seams of the Upper Silesian stratigraphical layers. Notation a – h as in Fig. 1


Częstość [%]
0
2
4
6
8
10
12
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100
e)
Zawartość S_n^d w S_t^d [%]


Częstość [%]
0
2
4
6
8
10
12
14
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100
f)
Zawartość S_o^d w S_t^d [%]


Częstość [%]
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100
g)
Zawartość S_o^d w S_t^d [%]


Częstość [%]
0
5
10
15
20
25
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100
h)
Zawartość S_o^d w S_t^d [%]

cd.rys.6

2. Istnieje zależność pomiędzy uwęgleniem substancji węglowej a zawartością siarki organicznej. W węglach z pokładów warstw stratygraficznie młodszych (libiąskie, łaziskie, załęskie) wraz ze wzrostem stopnia uwęglenia wyraźnie maleje zawartość siarki organicznej. Natomiast w węglach z pokładów warstw statygraficznie starszych, występujących w zachodniej części zagłębia, w strefie silniej działającego metamorfizmu, szczególnie gdy zawartość węgla (C^{daf}) przekracza 82%, wzrost stopnia uwęglenia nie powoduje praktycznie spadku średniej zawartości siarki organicznej w substancji węglowej. Zawartość pierwiastka C rośnie od warstw libiąskich (C_o^{daf}=77.33%) do warstw gruszowskich (C_o^{daf}=86.08%). Wraz ze wzrostem zawartości pierwiastka C w substancji węglowej następuje spadek zawartości siarki organicznej zgodnie z krzywą regresji, którą można opisać równaniem:

$$\mathbf{Y= -0.0006x^3 + 0.143x^2 + 12.348x + 252.72}$$

3. Wzrostowi zawartości siarki całkowitej zawsze towarzyszy wzrost zawartości siarki organicznej. Przeprowadzona analiza regresji wykazała, że korelacja pomiędzy zawartością siarki organicznej i całkowitej w węglach wszystkich warstw stratygraficznych GZW jest istotna, dlatego można tę zależność opisać równaniem pozwalającym prognozować zmienność zawartości siarki organicznej w zależności od zawartości siarki całkowitej.

4. 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%.

5. 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 pirytowa. Natomiast w pokładach warstw starszych udział siarki organicznej w siarce całkowitej stopniowo wzrasta i w warstwach porębskich i jaklowieckich dla większości zbadanych węgli udział ten przekracza 50%. W węglach warstw porębskich, jaklowieckich i gruszowskich siarka organiczna staje się dominującą formą siarki.

6. Geograficznie największe zawartości siarki organicznej występują we wschod-niej i północno–wschodniej części GZW, rejon kopalni Siersza (warstwy łaziskie). W centralnej części złoża występuje najmniej tej formy siarki. Jednak w kierunku zachodnim, gdzie występują i eksploatowane są głównie pokłady warstw starszych, ponownie wzrasta koncentracja siarki, w tym także siarki organicznej i dla warstw siodłowych jest największa w rejonie kopalni Sośnica (GSW), a dla warstw porębskich w rejonie Spółek Węglowych Jastrzębskiej i Rybnickiej.

LITERATURA

1. Clarence Karr.: Analytical Methods for Coal and Coal Products, New York 1978.
2. Czermiński J. i inni: Metody statystyczne w doświadczalnictwie chemicznym, PWN, Warszawa 1970.
3. Dembowski Z.: Ogólne dane o GZW, Instytut Geologiczny Tom LXI 1973.
4. Gryglewicz G., Jasieńko S.: Związki siarki w różnych typach węgli kamiennych, Chemia stosowana XXXII, s.395-407, 1988.
5. Jasieńko S. i inni: Chemia i fizyka węgla, Wrocław 1995.
6. Jurowskij A.Z.: Sjera kamiennych uglej, Moskwa 1948.

7. Kruszewska K., Dybowska–Jachowicz G.: Zarys petrologii węgla, Wydawnictwo UŚ, Katowice 1997.
8. Roga B., Wnękowska L., Ihnatowicz A.: Chemia węgla, PWT, Warszawa 1955.
9. Sablik J., Wawrzynkiewicz W.: Siarka organiczna w węglu pokładów GZW, Gospodarka Surowcami Mineralnymi, Tom 14 s. 49-65, Wydawnictwo PGSMiE, PAN, Kraków 1997.
10. Tsai S.C.: Fundamentals of Coal Beneficiation and Utilization, Coal Science and Technology 2, New York, Elsevier, 1982.
11. Wawrzynkiewicz W., Sablik J.: Organic sulphur content in coal beds of the Vistula River Coal Area in Poland, Gospodarka Surowcami Mineralnymi, Tom 14 z. 3, Wydawnictwo PGSMiE PAN, Kraków 1998.
12. Wawrzynkiewicz W., Sablik J.: Wplyw siarki organicznej zawartej w węglu energetycznym na emisję SO_2 do atmosfery, IV Międzynarodowa Konferencja Przeróbki Kopalin, Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej z. 238, Gliwice 1998.
13. Wiser W.H.: Chemistry of coal liquefaction: status and requirements. [W:] Scientific Problems of Coal Utylization, Technical Information Center U.S., Department of Energy, s. 219-236, 1978.
14. Wnękowska L.: Badania nad grupami siarkowymi w paliwach stałych, Prace GIG, Komunikat 325, 1963.

Recenzent: Doc. dr inż. Stanisław Błaszczyński

Abstract

The paper presents the results of investigation of occurrence of organic sulphur in the coal of Upper Silesian coal basin. 600 coal samples from 52 mines were tested. It has been found that the content of organic sulphur in the coal depends on the stratigraphic layer, coalification grade and geographic location in the Upper Silesia region. The highest average content of organic sulphur has been found in the most recent (ca 0,85%) and in the oldest (ca 0,5%) strata. The lowest average contents of organic sulphur have been found in the intermediate strata. In the case of the most recent coals, the content of organic sulphur decreases with increasing coalification. When the carbon content (C^{daf}) exceeds 82%, the increase of coalification causes no further decrease of the average content of organic sulphur. The share of organic sulphur in the total sulphur is lower in the case of more recent (<50%) and higher in the case of older coals (>50%).