

Lucyna LEWIŃSKA-PREIS, Jolanta BIEDROŃ, Monika FABIAŃSKA  
Uniwersytet Śląski, Wydział Nauk o Ziemi, Katedra Geochemii, Mineralogii i Petrografii  
41-200 Sosnowiec, ul. Będzińska 60

## GEOCHEMICZNA OCENA ROZKŁADU STĘŻEŃ PIERWIĄTKÓW ŚLADOWYCH WE FRAKCJACH WĘGLA KAMIENNEGO PODDANEGO PROCESOWI BIOODSIARCZANIA

**Streszczenie.** Badano zmiany zawartości popiołu, berylu, chromu, cynku, galu, kobaltu, litu, manganu, miedzi, molibdenu, niklu, ołowiu i wanadu w węglu, który poddano procesowi mikrobiologicznego odsiarczania. W wyniku przeprowadzonych analiz stwierdzono, że zawartość oznaczanych pierwiastków śladowych obniżyła się w granicach od 36% (Ga) do 93% (Be) w odniesieniu do ich początkowej zawartości w węglu surowym. Na stopień redukcji zawartości mikroskładników w węglu ma wpływ ich powinowactwo względem substancji organicznej i nieorganicznej węgla oraz zmienność ich występowania. Tak więc o stopniu redukcji stężeń pierwiastków śladowych w węglu w wyniku procesu bioodsiarczania będą decydowały czynniki genetyczne, które wpłynęły na ich kumulację i rozproszenie w węglu.

## GEOCHEMICAL ASSESSMENT OF DISTRIBUTION OF TRACE ELEMENTS IN DENSITY FRACTIONS OF BIODESULFURATED COAL

**Summary.** Changes of concentrations of ash, beryllium, chromium, zinc, gallium, cobalt, lithium, manganese, copper, molybdenum, nickel, lead and vanadium in the biodesulphurised coal were researched. As a result of applied analyses it was found that contents of investigated trace elements decreased in the range from 36% (wt:wt) /Ga/ to 93% (wt:wt) /Be/ comparing with their contents in the crude coal. Since degree of the content decrease of trace elements in the biodesulphurised coal depends on variability of their occurrence and their affinity to organic and inorganic matter of the coal, it is related to genetic factors influencing their accumulation and dispersion in the coal.

### 1. Wstęp

Jedną z metod odsiarczania węgla jest odsiarczanie metodami mikrobiologicznymi. Doświadczenia tego typu prowadzone są od lat w wielu krajach, w tym również w Polsce. Literatura dotycząca tego zagadnienia jest bardzo obszerna, co dowodzi, iż problem ten jest ciągle aktualny. Proces mikrobiologicznego odsiarczania skoncentrowany jest głównie na

ługowaniu pirytu węglowego, a więc na usuwaniu z węgla siarki pirytowej [5,6], a sam mechanizm bioodsiarczania przebiega zgodnie z reakcją utlenienia minerału siarczkowego, której ogólne równanie można przedstawić następująco [8]:



W procesach mikrobiologicznego ługowania stosowane są przede wszystkim bakterie: *Thiobacillus ferrooxidans* i *Thiobacillus thiooxidans*. Bakterie te zaliczane są do chemoautotrofów charakteryzujących się unikalną zdolnością do czerpania energii koniecznej do życia z nieorganicznych związków siarki, a pierwiastka węgla, koniecznego do budowy komórek, z pobieranego dwutlenku węgla [6].

Efektywność tego procesu jest bardzo wysoka. Na drodze mikrobiologicznego odsiarczania węgla można osiągnąć nawet 97% redukcji siarki pirytowej w węglu o zawartości ogólnej 4,6% [6].

Dodatkowym, niejako ubocznym, efektem bioodsiarczania węgla jest zmniejszenie zawartości w nim metali, w tym także ciężkich, wskutek ich ługowania chemicznego zachodzącego w warunkach procesu oraz ługowania bakteryjnego [1,3,4]. Prowadzone w tym kierunku badania polskich węgla dotyczyły głównie bioekstrakcji metali z węgla oraz określenia stężenia tychże metali w roztworach ługujących. Wydajność ługowania takich metali, jak: beryl, gal, kobalt, nikiel, ołów, molibden, mangan, magnez, cynk, glin, miedź, wanad i żelazo z pyłów węglowych wahała się w granicach od 40-70%. Bioekstrakcja metali z pirytów węglowych w obecności bakterii rodzaju *Thiobacillus* osiągnęła wydajność 100% w stosunku do magnezu, manganu i molibdenu [2].

Badania nad możliwością bioekstrakcji metali zawartych w węglu podczas jego mikrobiologicznego odsiarczania potwierdziły przejście do roztworu ługującego takich metali, jak: beryl, gal, kobalt, nikiel i wanad [16].

Autorzy niniejszego artykułu podjęli próbę określenia zmian zawartości niektórych pierwiastków śladowych występujących w węglu kamiennym, jakie nastąpiły w wyniku procesu mikrobiologicznego odsiarczania węgla.

## 2. Część eksperymentalna

### 2.1. Obiekt badań

Obiektem badań była próbka miału węglowego pochodzącego z kopalni „Janina”. Próbkę o masie około 6 kg, po uprzednim rozdrobnieniu i uśrednieniu, została podzielona na dwie

części. Jedną część poddano procesowi mikrobiologicznego odsiarczania. Pozostała część węgla stanowiła próbkę wyjściową – czyli próbkę węgla surowego.

Po zakończonym procesie bioodsiarczania z każdej z tych próbek, poprzez uśrednienie i pomniejszenie, sporządzono próbki analityczne o uziarnieniu poniżej 0,2 mm, które poddano analizie w celu określenia właściwości fizykochemicznych.

Następnie węgiel surowy i bioodsiarczony rozseparowano w cieczach ciężkich na dziewięć frakcji gęstościowych:

$$< 1,24; 1,24-1,31; 1,31-1,34; 1,34- 1,42; 1,42-1,60; 1,60-1,80; 1,80-2,30; \\ 2,30-2,70; > 2,70 \times 10^3 \text{ kg/m}^3.$$

Wszystkie czynności związane z przygotowaniem próbek wykonano zgodnie z PN-80/G-04502 [13].

## 2.2. Zakres, metodyka i wyniki oznaczeń analitycznych

Prace analityczne objęły oznaczanie: zawartości popiołu oraz następujących pierwiastków śladowych: beryl, chrom, cynk, gal, kobalt, lit, mangan, miedź, molibden, nikiel, ołów i wanad.

Próbki węgla oraz otrzymane frakcje poddano spalaniu według toku zaproponowanego przez Swansona i Huffmana [15]. Otrzymany popiół przeprowadzono do roztworu za pomocą kwasu fluorowodorowego według toku postępowania analitycznego określonego Polską Normą G-04528 [13]. Pierwiastki śladowe w popiołach węgla i frakcji oznaczono metodą spektrometrii atomowej przy użyciu spektrofotometru absorpcji atomowej SOLAAR M6 firmy Unicam Atomic Absorption.

Analizie chemicznej poddano dwie próbki węgla: węgiel surowy i węgiel po procesie bioodsiarczania oraz frakcje gęstościowe węgla surowego i odsiarczanego. Otrzymane wyniki analiz przedstawiono w tab. 1 i 2.

Zmiany zawartości składnika w węglu zachodzące podczas eksperymentu wyrażono jako stopień redukcji stężenia (SRS) w procentach, przyjmując zawartość danego składnika w próbce węgla surowego jako 100%.

$$\text{SRS} = 100 - \frac{100 \times a}{b}$$

gdzie:

SRS - stopień redukcji stężenia, %;

a - zawartość pierwiastka w węglu po procesie bioodsiarczania lub po ekstrakcji chemicznej, ppm;

b - zawartość pierwiastka w węglu surowym, ppm.

Tabela 1

Zawartość popiołu (%) oraz pierwiastków śladowych (ppm) w węglu surowym i po procesie bioodsierazania oraz stopień redukcji SRS (%)

Węgiel	Popiół A (%)	Zawartość pierwiastka (ppm)											Wanad V
		Beryl Be	Chrom Cr	Cynk Zn	Ga Ga	Kobalt Co	Lit Li	Mangan Mn	Miedź Cu	Molibden Mo	Nikiel Ni	Ołów Pb	
surowy	29,11	44	39	250	1,19	7	50	23	62	30	46	98	
po procesie bioodsierazania	6,89	4	9	58	0,76	3	16	8	14	14	15	29	
SRS (%)	76	93	77	79	36	57	68	61	77	53	67	70	

Tabela 2

Udział frakcji gęstościowych w węglu, zawartość popiołu we frakcjach oraz pierwiastków śladowych w popiele frakcji: węgla surowego (1) i węgla po procesie bioodsierazania (2)

Lp.	Frakcja $\times 10^4$ kg/m <sup>3</sup>	Udział frakcji w węglu (%)	Zawartość popiołu (%)	Zawartość pierwiastków (ppm)											Pb	V													
				Be	Cr	Zn	Ga	Co	Li	Mn	Cu	Mo	Ni																
1.	<1,24	0,04	0,72	4,40	1,94	48	79	222	478	773	963	-	18	17	36	6	72	309	304	205	116	208	196	252	362	208	217	356	311
2.	1,24-1,31	0,09	2,88	4,02	2,94	74	152	194	163	417	551	28	19	28	56	40	24	277	365	144	167	225	222	296	298	109	91	474	435
3.	1,31-1,34	1,76	3,60	5,61	2,78	61	164	204	165	349	355	28	31	24	56	35	34	239	403	102	216	218	210	255	403	94	93	508	520
4.	1,34-1,42	20,85	70,40	7,76	3,53	52	105	199	165	236	278	26	28	24	40	34	44	216	337	75	79	236	230	196	302	123	93	623	658
5.	1,42-1,60	28,16	19,86	19,82	11,54	25	44	168	129	331	823	5	6	24	23	45	43	172	180	55	98	249	274	153	147	127	367	472	364
6.	1,60-1,80	7,66	0,45	27,28	25,43	19	19	134	127	144	717	1	11	10	38	46	33	154	98	79	52	274	288	101	96	126	148	409	325
7.	1,80-2,30	22,30	1,33	51,62	43,24	103	8	125	137	346	2067	6	2	9	25	51	14	144	122	74	197	247	168	95	156	118	488	336	205
8.	2,30-2,70	9,89	0,09	81,38	54,38	3	3	129	-	1296	5769	-	11	24	25	13	2	180	106	143	527	139	118	98	156	245	1109	184	106
9.	>2,70	1,25	0,67	63,40	62,22	1	-	100	-	8426	5503	23	36	56	55	-	234	101	418	503	38	44	250	297	942	1058	36	16	

• - - - - poniżej granicy oznaczalności stosowanej metody

Na podstawie zawartości pierwiastków śladowych we frakcjach gęstościowych wyznaczono zmienność ich występowania oraz stopień związania z substancją organiczną i mineralną zarówno w węglu surowym, jak i w węglu poddanemu procesowi bioodsiarczania. Zmienność występowania pierwiastków przedstawiono za pomocą współczynnika zmienności (tab.3), natomiast stopień związania z substancją organiczną i nieorganiczną węgla wyznaczono stosując metodę funkcji rozkładu stężeń RS [11] (tab.4).

Tabela 3

Wartości współczynnika zmienności występowania pierwiastków śladowych w węglu surowym i po procesie bioodsiarczania

Pierwiastek		V (%)	
		Węgiel surowy	Węgiel odsiarczony
Beryl	Be	200	66
Chrom	Cr	85	133
Cynk	Zn	231	167
Gal	Ga	140	140
Kobalt	Co	144	137
Lit	Li	111	100
Mangan	Mn	100	80
Miedź	Cu	160	134
Molibden	Mo	100	91
Nikiel	Wi	106	127
Ołów	Pb	183	155
Wanad	V	86	87

Tabela 4

Stopień związania z substancją organiczną i nieorganiczną węgla pierwiastków śladowych obecnych w węglu surowym (1) i w węglu po procesie bioodsiarczania (2)

Pierwiastek		Stopień związania (%) z			
		substancją organiczną		substancją nieorganiczną	
		1	2	1	2
Beryl	Be	15	11	85	89
Chrom	Cr	3	76	97	24
Cynk	Zn	23	9	77	91
Gal	Ga	0	12	100	88
Kobalt	Co	0	10	100	90
Lit	Li	0	8	100	92
Mangan	Mn	16	9	84	91
Miedź	Cu	42	8	58	92
Molibden	Mo	0	0	100	100
Nikiel	Wi	14	18	86	82
Ołów	Pb	15	0	85	100
Wanad	V	0	0	100	100

#### 4. Interpretacja wyników analitycznych

W wyniku mikrobiologicznego odsiarczania węgla z KWK „Janina” zmianie uległy stężenia pierwiastków śladowych obecnych w tym węglu. W tab.1 zestawiono zawartości pierwiastków śladowych w węglu przed i po procesie bioodsiarczania oraz wartości SRS – stopnia redukcji składników. Przedstawione wartości wskazują, że dla wszystkich pierwiastków w wyniku bioodsiarczania nastąpiła redukcja zawartości. SRS waha się w granicach od 36 –93% (tab.1). Najniższy stopień redukcji stężenia SRS = 36% nastąpił w przypadku galu, a najwyższy SRS = 93% - beryl. W oparciu o dane z tab.1 uporządkowano oznaczane pierwiastki w szereg według malejącej wartości SRS:



Różnicowanie w stopniu redukcji zawartości pierwiastków śladowych w badanym węglu jest dosyć znaczne. Pierwiastki o tych samych właściwościach geochemicznych wykazują różny stopień redukcji zawartości. Na przykład kobalt, nikiel i molibden należą do pierwiastków syderofilnych, ujawniających skłonności do chalkofili, natomiast miedź, cynk i gal należą do pierwiastków chalkofilnych [tab.1 i 2]. Można było przypuszczać, że w procesie bioodsiarczania stężenia pierwiastków o właściwościach chalkofilnych ulegną znacznej redukcji, ponieważ mechanizm tego procesu sprowadza się do utleniania siarki siarczkowej do siarczanowej, a siarczany tych pierwiastków są dobrze rozpuszczalne. W przypadku badanego węgla pierwiastki o podobnych właściwościach geochemicznych, a mianowicie cynk i gal wykazują bardzo różny stopień redukcji zawartości w wyniku procesu bioodsiarczania (cynk – 78%, gal-36%). Można z całą pewnością wyrazić przekonanie, że procesowi mikrobiologicznego odsiarczania węgla towarzyszy proces redukcji zawartości: berylu, chromu, cynku, galu, kobaltu, litu, manganu, miedzi, molibdenu, niklu, ołowiu i wanadu; jednakże na stopień SRS poszczególnych pierwiastków nie mają wpływu ich różne właściwości geochemiczne. Równie ważnym czynnikiem, który być może ma wpływ na redukcję stężenia omawianych pierwiastków, jest stopień ich związania z organiczną i nieorganiczną substancją węgla.

W tym celu, na podstawie danych w tab.2 po zastosowaniu funkcji rozkładu stężeń RS [11], wyznaczono stopień wiązania pierwiastków śladowych z organiczną i nieorganiczną substancją węgla kamiennego z KWK „Janina”. Obliczenia wykonano dla węgla surowego i po procesie bioodsiarczania. Otrzymane wyniki zamieszczono w tab.4. Pierwiastki śladowe ( Be, Cr, Zn, Ga, Co, Li, Mn, Cu, Mo, Ni, Pb, V) w węglu kamiennym z kopalni „Janina” kumulują się

przede wszystkim w substancji mineralnej, która jest głównym nośnikiem tych pierwiastków w ogólnej masie węgla.

Najwyższy stopień związania z substancją organiczną w węglu surowym wykazują miedź: 42%, cynk: 23%, mangan: 16%, ołów i beryl: 5%, nikiel: 14% oraz chrom: 3%. Pozostałe pierwiastki związane są w 100% z substancją mineralną węgla. W węglu poddanemu procesowi mikrobiologicznego odsiarczania stopień związania pierwiastków śladowych z substancją organiczną węgla ulega zmianie. Najwyższy stopień związania z substancją organiczną wykazują chrom: 76%, nikiel: 18%, gal: 12%, beryl: 11%, kobalt: 10%, mangan i cynk: 9%, lit i miedź: 8%. Molibden, ołów i wanad związane są w 100% z substancją nieorganiczną węgla. Omawiane pierwiastki śladowe można podzielić na trzy grupy:

1. pierwiastki, które genetycznie związane są głównie z substancją nieorganiczną i w niewielkim stopniu z substancją organiczną węgla; stopień ich powinowactwa do substancji organicznej wzrasta w węglu odsiarczonym w porównaniu z węglem surowym; należą tu takie pierwiastki, jak: chrom, gal, kobalt, nikiel i lit;
2. pierwiastki, które genetycznie związane są głównie z substancją nieorganiczną węgla i w dość znacznym stopniu z substancją organiczną węgla; stopień ich powinowactwa do substancji organicznej maleje w węglu odsiarczonym w porównaniu z węglem surowym; należą tu takie pierwiastki, jak: beryl, cynk, mangan, miedź i ołów;
3. pierwiastki, które genetycznie związane są głównie z substancją nieorganiczną węgla; wykazują brak powinowactwa do substancji organicznej zarówno w węglu surowym, jak i po procesie bioodsiarczania; należą tu: molibden i wanad.

Pierwszą grupę stanowią pierwiastki, które w wyniku procesu mikrobiologicznego odsiarczania ługowane są przede wszystkim z części nieorganicznej węgla. W związku z tym ich stopień związania z substancją organiczną w węglu odsiarczonym wzrasta. W wyniku procesu bioodsiarczania ubywa całkowita masa węgla, ponieważ redukcji ulega substancja mineralna w węglu, co zaznacza się spadkiem zawartości popiołu o 76% (tab.1).

Przypuszczalnie na tej podstawie można wytłumaczyć fakt, że takie pierwiastki, jak: gal, kobalt i lit, mimo że w węglu wyjściowym nie wykazują związku z substancją organiczną, to w węglu po procesie bioodsiarczania stopień ich związania z substancją organiczną węgla znacząco wzrasta. W węglu odsiarczonym, w wyniku redukcji substancji mineralnej, popiół zostaje wzbogacony w pierwiastki śladowe związane z substancją organiczną węgla. Równocześnie następuje spadek zawartości tych pierwiastków związanych z substancją nieorganiczną węgla. Obrazem zaistniałych procesów jest zmiana w rozkładzie stężeń

pierwiastków między organiczną i nieorganiczną substancją węgla poddanego procesowi bioodsiarczania.

Pierwiastki takie, jak: chrom, gal, kobalt, nikiel i lit należą do pierwiastków, które genetycznie związane są głównie z popiołem sorpcyjnym i terygenicznym [14].

Popiół sorpcyjny może być popiołem syngenetycznym podczas odkładania się torfu i epigenetycznym w późniejszych stadiach uwęglania. Podstawowa jego część powstaje w stadium sedymentogenezy i hipergenezy, podczas wietrzenia węgla, natomiast w stadium diagenety i katagenety tworzą się bardzo nieznaczne ilości tego popiołu. Popiół sorpcyjny to głównie związki metali z substancją organiczną typu soli, jak huminiany i fulwosole oraz połączenia kompleksowe typu chelatów, rzadziej są to formy absorbowane fizycznie.

Popiół terygeniczny jest popiołem syngenetycznym, powstającym w stadium sedymentogenezy. W jego składzie przeważają krzemiany, minerały ilaste, kwarc, występują minerały akcesoryczne, a niekiedy spotyka się popiół wulkaniczny [9,10].

Chrom, gal, kobalt i nikiel tworzą z substancją organiczną węgla trwałe metaloorganiczne kompleksy [17,18].

Drugą grupę tworzą pierwiastki, które w wyniku procesu mikrobiologicznego odsiarczania lęgowane są z nieorganicznej i w znacznym stopniu z organicznej substancji węgla. W związku z tym popiół węgla odsiarczonego nie ulega wzbogaceniu w pierwiastki śladowe związane z substancją organiczną, czego następstwem jest spadek powinowactwa tych pierwiastków do substancji organicznej w węglu odsiarczonym. Do tej grupy należą pierwiastki śladowe, które genetycznie związane są z popiołem biogenicznym, sorpcyjnym i terygenicznym [14].

Popiół biogeniczny tworzy się w stadium hipergenezy jeszcze przed nagromadzeniem się torfu. Jest to tzw. popiół wewnętrzny, syngenetyczny, pochodzący z roślin węglotwórczych. Przeważnie są to trwałe połączenia metali z substancją organiczną oraz węglany, siarczany, szczawiany, większość związków dobrze rozpuszczalnych [9,10].

Cynk, mangan i miedź odgrywają ważną rolę biologiczną i aktywnie uczestniczą w metabolizmie roślin. Obecność tych pierwiastków w roślinach jest bezsporna i wydaje się całkiem prawdopodobne, że będą one tworzyły tzw. popiół biogeniczny. Pierwiastki te wykazują też znaczny spadek powinowactwa do substancji organicznej w węglu poddanemu procesowi mikrobiologicznego odsiarczania.

Beryl, który nie należy do pierwiastków biogenicznych, wykazuje tylko nieznaczny spadek powinowactwa do substancji organicznej w węglu odsiarczonym.

Pierwiastki drugiej grupy wykazują w węglu surowym ujemną więź korelacyjną między stopniem związania z substancją organiczną a wartością SRS (współczynnik korelacji



wyznaczony dla układu stopień wiązania pierwiastków śladowych z substancją organiczną a wartość SRS  $r = -0,5176$ ). Wraz ze wzrostem powinowactwa pierwiastków do substancji organicznej maleje stopień redukcji danego pierwiastka w wyniku procesu bioodsiarczania węgla. Nie udało się zaobserwować tej prawidłowości dla pierwiastków pierwszej grupy. W węglu po procesie bioodsiarczania korelacja między stopniem związania pierwiastków śladowych z substancją organiczną węgla a wartością SRS dla pierwszej i drugiej grupy pierwiastków jest dodatnia (współczynnik korelacji dla pierwszej grupy  $r = 0,5986$ ; dla drugiej grupy  $r = 0,5122$ ). Pierwiastki, których stopień redukcji w wyniku procesu bioodsiarczania węgla jest wysoki, wykazują w węglu odsiarczonym również wyższy stopień powinowactwa do substancji organicznej. Świadczy to o tym, że w wyniku procesu mikrobiologicznego odsiarczania węgla ta część oznaczanych pierwiastków, która związana jest z substancją mineralną, ulega w znaczący sposób wylugowaniu na drodze ekstrakcji chemicznej w obecności bakterii.

Do trzeciej grupy należą molibden i wanad. Pierwiastki te w 100% związane są z częścią nieorganiczną węgla i redukcja ich stężeń związana jest ze zmianami substancji mineralnej węgla, jaka nastąpiła w wyniku procesu bioodsiarczania.

Pierwiastki wszystkich trzech grup wykazują także zróżnicowanie w zmienności występowania. Wartości współczynników zmienności dla tych pierwiastków przedstawiono w tab.3.

Zmienność występowania pierwiastków nie jest właściwością przypadkową, ale jest uwarunkowana genetycznie i można przypuszczać, że związana jest z czynnikami, które wpłynęły na ukształtowanie stężenia pierwiastka w węglu, jak również ze zmiennością składnika nośnego w dany pierwiastek.

Najwyższą zmienność występowania w węglu wyjściowym wykazuje cynk, beryl, ołów i miedź (tab.3), a więc pierwiastki posiadające wyższy stopień powinowactwa względem substancji organicznej. Najniższą zmienność występowania wykazuje molibden, wanad i chrom.

Beryl, cynk, mangan, miedź, ołów wykazują dodatnią korelację w stosunku do wartości SRS. Współczynnik korelacji dla układu wartość SRS – zmienność występowania danego pierwiastka w węglu surowym wynosi:  $r = 0,5403$ . Im wyższa zmienność występowania tych pierwiastków, tym wyższy jest stopień redukcji ich stężeń w wyniku procesu mikrobiologicznego odsiarczania węgla.

Chrom, gal, lit, nikiel i kobalt wykazują natomiast ujemną korelację w stosunku do wartości SRS. Współczynnik korelacji dla układu SRS – zmienność występowania danego pierwiastka

w węgla wyjściowym wynosi:  $r = -0,4420$ . Wraz z wyższą zmiennością występowania tej grupy pierwiastków maleje stopień redukcji ich stężeń w wyniku procesu mikrobiologicznego odsiarczania węgla.

Dla berylu, cynku, manganu, miedzi i ołowiu zmienność ich występowania w węgla po procesie bioodsiarczania maleje, natomiast dla pozostałych pierwiastków, oprócz chromu i niklu, zmienność występowania utrzymuje się na tym samym poziomie.

Przyuszczalnie zmiany w zmienności występowania Be, Zn, Mn, Cu i Pb w węgla odsiarczonym w stosunku do węgla surowego należy wiązać nie tyle z czynnikami genetycznymi, co ze zmiennością organicznego składnika nośnego w dany pierwiastek.

Różnice w zawartości pierwiastków śladowych w węgla surowym i bioodsiarczonym zaznaczają się również dla frakcji gęstościowych. Analizując dane w tab. 2 oraz biorąc pod uwagę udział procentowy poszczególnych frakcji w węgla, można zauważyć, że dla węgla surowego frakcją nośną dla większości pierwiastków śladowych jest frakcja siódma o ciężarze właściwym  $1,80-2,30 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$  oraz dla miedzi, cynku i ołowiu – frakcja ósma o gęstości  $2,30-2,70 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ . Frakcje te w porównaniu z pozostałymi frakcjami w decydujący sposób wpływają na ukształtowanie zawartości danego pierwiastka w węgla. W węgla poddanemu procesowi bioodsiarczania relacje te ulegają zmianie. Frakcją nośną dla większości pierwiastków śladowych jest frakcja czwarta o gęstości  $1,34 - 1,42 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$  i frakcja piąta o gęstości  $1,42 - 1,60 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$  dla miedzi, cynku i ołowiu.

W wyniku procesu mikrobiologicznego odsiarczania substancja organiczna węgla ulega biodegradacji [7]. Wydaje się, że stopień biodegradacji może mieć znaczący wpływ na ukształtowanie zaistniałych zmian w rozkładzie stężeń pierwiastków śladowych w węgla surowym i po procesie bioodsiarczania.

## 5. Wnioski

1. Proces bioodsiarczania węgla kamiennego z kopalni „Janina” powoduje redukcję zawartości następujących pierwiastków śladowych obecnych w węgla: berylu, chromu, cynku, galu, kobaltu, litu, manganu, miedzi, molibdenu, niklu, ołowiu i wanadu.
2. Stopień redukcji zawartości oznaczonych pierwiastków po procesie bioodsiarczania wynosi od 36 – 93% (gal: SRS = 36%, beryl: SRS = 93%).
3. Na stopień redukcji zawartości omawianych pierwiastków nie wpływa zróżnicowanie ich właściwości geochemicznych.

4. W wyniku procesu bioodsiarczania węgla w znacznym stopniu maleje zawartość popiołu (SRS = 76%).
5. Pierwiastki śladowe (Be, Cr, Zn, Ga, Co, Li, Mn, Cu, Mo, Ni, Pb, V) obecne w węglu kamiennym z kopalni „Janina” charakteryzują się zróżnicowanym stopniem powinowactwa względem substancji organicznej i nieorganicznej węgla:
  - kumulują się głównie w substancji mineralnej, która jest podstawowym nośnikiem tych pierwiastków w ogólnej masie węgla,
  - najwyższy stopień związania z substancją organiczną wykazuje miedź: 42%, cynk: 23%, mangan: 16%, ołów i beryl: 15%, nikiel: 14% oraz chrom: 3%; pozostałe pierwiastki w 100% związane są z substancją nieorganiczną węgla.
6. W węglu z kopalni „Janina” pierwiastki śladowe w różnym stopniu ługowane są z substancji organicznej i mineralnej węgla w wyniku procesu mikrobiologicznego odsiarczania:
  - beryl, cynk, mangan, miedź i ołów ługowane są z substancji mineralnej i w znacznym stopniu z substancji organicznej węgla; stopień powinowactwa tych pierwiastków do substancji organicznej maleje w węglu odsiarczonym w porównaniu z węglem wyjściowym; pierwiastki te wraz ze wzrostem powinowactwa do substancji organicznej wykazują niższy stopień redukcji stężeń w wyniku procesu bioodsiarczania; genetycznie związane są z popiołem biogenicznym, sorpcyjnym i terygenicznym;
  - chrom, gal, kobalt, nikiel, lit, molibden i wanad ługowane są głównie z substancji nieorganicznej węgla; stopień powinowactwa tych pierwiastków do substancji organicznej wzrasta w węglu odsiarczonym w porównaniu z węglem wyjściowym; genetycznie związane są z popiołem sorpcyjnym i terygenicznym.
7. Pierwiastki śladowe obecne w węglu kamiennym z kopalni „Janina” wykazują zróżnicowane w zmienności występowania:
  - najwyższą zmienność występowania wykazuje cynk (231%), beryl (200%), ołów (183%) i miedź (160%);
  - najniższą zmienność występowania wykazuje wanad (86%) i chrom (85%),
  - beryl, cynk, mangan, miedź i ołów wraz ze wzrostem zmienności występowania wykazują wyższy stopień redukcji stężeń w wyniku procesu mikrobiologicznego odsiarczania węgla,
  - odwrotną zależność obserwuje się dla chromu, galu, litu, niklu i kobaltu; wraz z wyższą zmiennością występowania tych pierwiastków maleje stopień redukcji ich stężeń w wyniku procesu mikrobiologicznego odsiarczania węgla.

8. W wyniku procesu bioodsiarczania węgla z kopalni „Janina” zmienia się udział frakcji gęstościowych w kształtowaniu stężeń pierwiastków śladowych w węglu:
  - w węglu surowym frakcją nośną w pierwiastki śladowe są frakcje cięższe o gęstości  $1,80-2,30 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$  (Be, Cr, Ga, Li, Mn, Mo, Ni, V) i  $2,30-2,70 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$  (Zn, Co, Cu i Pb),
  - w węglu poddanemu procesowi bioodsiarczania frakcją nośną dla pierwiastków śladowych są frakcje lżejsze o gęstości;  $1,34-1,42 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$  (Be, Cr, Ga, Li, Mn, Mo, Ni, V) i  $1,42-1,60 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$  (Zn, Co, Cu i Pb).
9. O stopniu redukcji stężeń omawianych pierwiastków śladowych w węglu kamiennym z kopalni „Janina”, w wyniku procesu mikrobiologicznego odsiarczania tego węgla, prawdopodobnie decydują czynniki genetyczne, które wpłynęły na ich komunikację i rozproszenie w węglu.

#### LITERATURA

1. Bos P., Boogerd F., Kunen J. G.: Microbiol desulfurization of coal, [W:] Environmental Microbiology, Ed: R. Mitchell, Wiley-Lisse, Inc., New York 1992.
2. Cwalina B., Dzierżewicz Z.: Bioekstrakcja metali z pirytów węglowych w obecności bakterii rodzaju Thiobacillus. Przegląd Górniczy, Wydawnictwo NOT SIGMA, 1987.
3. Cwalina B., Farbiszewska T., Dzierżewicz Z.: The influence of bacteria and particle Size of coal pyrites on the yield of metals bioextraction. Fizykochem. Probl. Mineralogii, 25, 83-90., 1992.
4. Cwalina B., Wilczok T., Dzierżewicz Z., Farbiszewska T.: Bioekstrakcja siarki i metali z węgla oraz pirytów węglowych. [W:] Nowe technologie i nowe urządzenia do przeróbki węgla, T.2. (XII Międzynarodowy Kongres Przeróbki Węgla, Kraków), JAXA, Kraków 1994.
5. Dugan P.R., Apel W.A.: Microbiological removal of sulfur from a pulverized coal bed. Pap. Symp. Coal Prep. 1977.
6. Dugan P.R., Apel W.A.: Microbiological desulphurization of coal. [W:] Murr L. Thorma A., Brieley J.: Metallurgical Applications of Bacterial Leaching and Related Microbiological Phenomena. Acad press, New York 1977.

7. Fabiańska M., Lewińska-Preis L.: Chromatographic analysis of organic matter of biodesulphurised and crude coals and their density fractions. Polish Journal of Applied Chemistry XLIII, Z 1-2, 95-106, 1999..
8. Grouder S. N. i in.:w: Murr L., Brierley J.(eds.) Metallurgical Applications of Bacterioteaching and Related Microbiological Phenomena. Acad. Press, New York 1978, 253-274.
9. Judović J.E., Ketris M.P., Merc A.W.: Elementy-primiesi v iskopajemych uglach. Izdatielstwo Nauk, Leningrad 1985.
10. Judović J.E.: Geochimija iskopajemych uglej. Izd. Nauka, Leningrad 1978.
11. Marczak M.: Geneza i prawidłowości występowania pierwiastków śladowych w węglach złoża Chełm w Lubelskim Zagłębiu Węglowym. Prace Naukowe, Nr 748, Uniwersytet Śląski, 1985.
12. Polański A., Smulikowski K.: Geochemia. Wydawnictwo Geologiczne. Warszawa 1969.
13. Polskie Normy: Pn-80/G-04502; PN-80/G-04528.
14. Rjazanov I.V., Judović J.E.: K teorii svjazi sodierzanija elementow- primiesej v uglach s zolnostju uglej. Litologija i poleznyje iskopajemye, nr6, s 53-68, 1974.
15. Swanson V.E., Huffman C.: Guidelines for Sample Collecting and Analytical Methods Used in U.S. Geological Survey for Detrmining Chemical Composition of Coal. Geological Survey Circular 735, 1976.
16. Wilczok T., Cwalina B., Chrostowska D.: Odzyskiwanie cennych metali śladowych w procesie mikrobiologicznego ługowania węgla. Przegląd Górniczy, Nr 4, Wydawnictwo NOT SIGMA, 1983.
17. Zubovic P., Stadnichenko T., Sheffey N.B.: Chemical basis of minor – element associations in coal and other carbonaceous sediments. U.S. Geol. Survey Prof.Paper 424-D p. D345-D348, 1961.
18. Zubovic P., Stadnichenko T., Sheffey N.B.: The Association of Minor Elements with Organic and Iorganic Phases of Coal. U.S. Geol. Survey Prof. Paper 400b, B84-B87, 1960.

Recenzent: Prof.dr hab.inż.Wiesław Gabzdyl

## Abstract

Bituminous coal from the „Janina” mine was biologically desulphurised. Next the resulting changes in the coal were investigated, concerning contents of ash and the following trace elements: beryllium, chromium, zinc, gallium, cobalt, lithium, manganese, copper, molybdenum, nickel, lead and vanadium. Applied analyses indicate that the contents of the analysed trace elements decrease in the range from 36% (wt.:wt.)(Ga) to 93% (wt.:wt.) (Be) comparing with their contents in the crude coal.

As a result of biodesulphuration process trace elements are removed from organic and inorganic matter of the coal in various degree. Beryllium, zinc, manganese, copper and lead are removed from inorganic substance and in the large degree from organic substance of the coal also. These elements show the values of degree of content reduction after biodesulphuration decreasing with their increasing affinity to organic matter of the coal. The different correlation is found comparing variability of these elements occurrence and the degree of content reduction. Beryllium, zinc, manganese, copper and lead show values of degree of content reduction increasing with increasing variability of their occurrence.

Origin of these trace element is related to biogenic, sorptive and terrigenous ash.

Such trace elements as chromium, gallium, cobalt, lithium, molybdenum, nickel and vanadium are mainly removed from inorganic substance of the coal. These elements show the values of degree of content reduction in the biodesulphurised coal decreasing with increasing variability of their occurrence. They are related to sorptive and terrigenous ash.

As a result of biodesulphuration process, there are changes in participation of density fractions in distribution of trace element concentration in the coal. For the crude coal, the element – bearing density fractions are these of the following density:  $1,80-2,30 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$  (Be, Cr, Ga, Li, Mn, Mo, Ni, V) and  $2,30-2,70 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$  (Zn, Co, Cu i Pb). For the biodesulphurised coal, the element- bearing fractions are the following ones:  $1,34-1,42 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$  (Be, Cr, Ga, Li, Mn, Mo, Ni, V) and  $1,42-1,60 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$  (Zn, Co, Cu i Pb).

It can be assumed that the degree of content reduction for the trace elements mentioned above, is related to genetic factors influencing their accumulation and dispersion in the coal.