

Elżbieta STACHURA, Tadeusz RATAJCZAK
Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków

ZWIĄZKI SIARKI I PIERWIĄSTKI TOKSYCZNE W WĘGLU BRUNATNYM ZE ZŁOŻA „BEŁCHATÓW”

Streszczenie. Węgiel brunatny ze złoża „Bełchatów” należy do węgla średnio zasiarczonych. Za obecność związków siarki odpowiedzialne są głównie siarczki żelaza reprezentowane przez piryty, sporadycznie markasyt, a także siarczany wapnia - gips i żelaza - melanteryt. Siarczany w analizowanym węglu występują w ilościach śladowych. Za obecność pierwiastków toksycznych w węglu brunatnym ze złoża „Bełchatów” w znacznej mierze są odpowiedzialne siarczki żelaza

SULPHUR COMPOUNDS AND TOXIC ELEMENTS IN LIGNITE FROM THE BEŁCHATÓW DEPOSIT

Summary. The lignite from Bełchatów deposit belongs to the average sulphur – bearing coal. Iron sulphides, mainly pyrite and rarely marcasite are responsible for occurrence of sulphur compounds. Sulphureous, represented by gypsum and melanterite, occur in trace amounts in the lignite. The iron sulphides are mainly responsible for occurrence of toxic elements in the lignite.

1. Wprowadzenie

Jednym z podstawowych pierwiastków charakteryzujących jakość węgla jest siarka. Występuje ona zarówno w postaci związków nieorganicznych - siarczków i siarczanów, jak i w formie połączeń organicznych. Zaostrzone wymagania z zakresu ochrony środowiska kładą szczególnie duży nacisk na pełną i kompletną znajomość ilości i form mineralnych związków siarki w węglu. Konieczne stało się oznaczanie nie tylko zawartości siarki całkowitej, ale także jej poszczególnych odmian, tzn. siarczkowej, siarczanowej i organicznej. Zagadnienie to odgrywa także ważną rolę w procesach wzbogacania i spalania węgla.

Obecność i formy mineralne siarki należy analizować więc w kontekście energetycznego przetwarzania tego paliwa. Najbardziej istotna w procesie eksploatacji i przetwórstwa węgla, a stwarzająca największe zagrożenie dla środowiska, jest bowiem końcowa postać i lokalizacja związków siarki w produktach spalania. Dzięki znajomości ilości oraz form mineralnych tego pierwiastka w węglu można prognozować wielkość emisji gazowych powstających w wyniku jego energetycznego przetwarzania. Jest ona także niezbędna przy doborze metod odsiarczania tego paliwa.

Innym szczególnie ważnym problemem z uwagi na wymagania ochrony środowiska jest zawartość w węglu pierwiastków posiadających właściwości toksyczne. Należą do nich m.in. Cd, Hg, Pb, Zn. Pierwiastki te mogą zostać uruchomione podczas procesów energetycznych, a następnie wprowadzone do ekosystemów w postaci związków łatwo przyswajanych przez organizmy żywe. Wprowadzone do środowiska w większej ilości powodują niekiedy zachwiania homeostazy ekosystemów polegające m.in. na zaburzeniu rozwoju organizmów żywych zarówno roślinnych, jak i zwierzęcych. Szczególnie narażone na zanieczyszczenie pierwiastkami toksycznymi jest środowisko atmosferyczne, a także gleby będące w bezpośrednim oddziaływaniu elektrowni.

2. Materiał do badań i zastosowana metodyka

Przedmiotem badań był węgiel brunatny ze złoża „Bełchatów”. Opróbowanie węgla przeprowadzono w wyprzedzających front eksploatacji wierceniach rozpoznawczych, usytuowanych w zachodniej części pola „Bełchatów”. Do badań pobrano próbki bruzdowe – z odcinków rdzenia o długości 5-10 m i punktowe – reprezentujące poszczególne litotypy węgla występujące w złożu.

Metodyka badań objęła:

- badania mineralogiczne:
 - obserwacje mikroskopowe w spolaryzowanym świetle odbitym;
 - z zastosowaniem mikroskopu scanningowego (SEM) wyposażonego w mikroanalizator rentgenowski (EDS);
 - dyfraktometrię rentgenowską;
- badania chemiczne

- analiza ilościowa siarki całkowitej (PN-90/G-04514/16), pirytowej (PN-77/G-04514/11), siarczanowej (PN-87/G-04514/09) i organicznej (PN-90/G-04514/16).

3. Siarka i jej formy mineralne

Badany węgiel brunatny ze złoża Belchatów należy do węgla średnio zasiarczonych. Średnia zawartość siarki całkowitej kształtuje się na poziomie 1,2% wag. i nie przekracza 2,5% wag.

3.1. Siarczki żelaza

Główną fazą mineralną odpowiedzialną za obecność siarki w węglu brunatnym ze złoża „Belchatów” są przede wszystkim dwusiarczki żelaza (FeS_2), występujące w postaci pirytu, sporadycznie markasytu, a oznaczone jako siarka pirytowa. Jej zawartość zawiera się w przedziale od 0,1-1,6% wag. i wynosi średnio 0,6 % wag.

Piryty występuje w postaci:

- niewielkich okruchów rozmieszczonych nieregularnie w obrębie masy węglowej;
- samodzielnych, masywnych, zróżnicowanych pod względem kształtu i wielkości skupień o charakterze gniazd, soczewek i żył;
- wypełnień szczelin, pęknięć bądź innego rodzaju pustek w węglu.

Nagromadzenia pirytu charakteryzują się bardzo zróżnicowaną morfologią. Siarczki ten tworzy zarówno samodzielne kryształy o zróżnicowanej wielkości (od mikrokryształów o rozmiarach 1 μm po dobrze wykształcone o wielkości rzędu 20-30 μm), jak i występuje w formie kryptokrystalicznej (najczęściej stanowi oskorupienia mniej przeobrażonych fragmentów roślin węglotwórczych).

Typową i charakterystyczną formą występowania pirytu w badanym węglu są także kongregacje frambooidalne, które często tworzą formy o charakterze kongregacji poliframboidalnych, charakteryzujących się owalnymi bądź nieregularnymi kształtami. Kształt budujących je framboidów i mikroframboidów jest zwykle kulisty. Wielkość kongregacji poliframboidalnych mieści się w przedziale od 200-300 μm . Poszczególne framboidy odznaczają się zróżnicowaną wielkością (osiągają rozmiary od 10-30 μm , a mikroframboidy w ich obrębie ok. 1 μm) i zazwyczaj luźnym ułożeniem względem siebie. Zdarza się również, że są gęsto upakowane i ściśle przylegają do siebie, tworząc agregaty

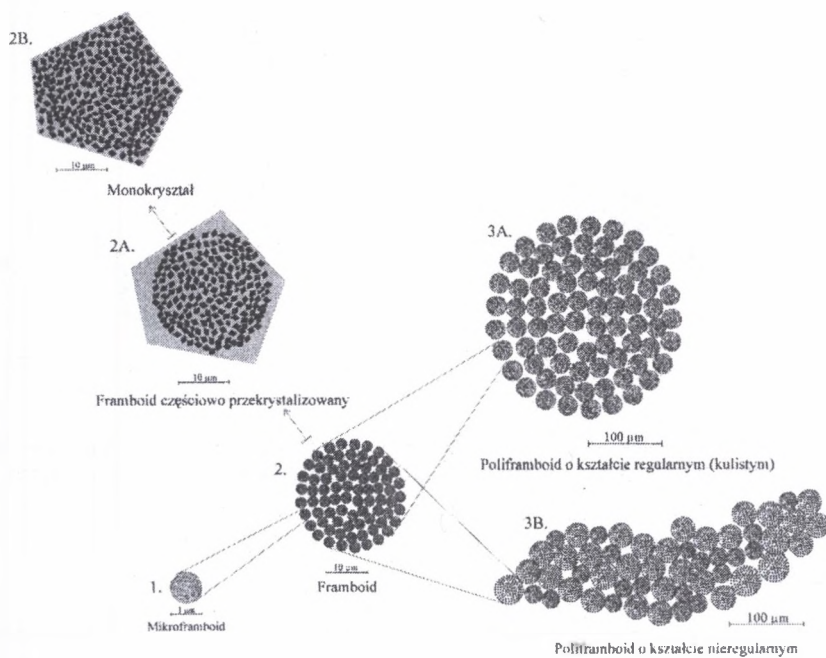
o wyraźnych zarysach, które kształtem i wielkością przypominają masywne wystąpienia pirytu. Niektóre z mikroframboidów budujących kongregacje frambooidalne mają wyraźne ostrokrawędziste kształty, będące prawdopodobnie wynikiem przekrystalizowania form kulistych. Kształtem i wielkością oddają one pokrój mikrokryształów pirytu. Należy przypuszczać, że dalszy wzrost częściowo przekrystalizowanej formy frambooidalnej może doprowadzić do powstania pełnokrystalicznych monokryształów. Warunkiem tego jest ciągła dystrybucja połączeń żelaza i siarki, która w czasie ich wzrostu nie zostanie ograniczona (Z. Sawłowicz 2000). Schemat mechanizmu powstawania form framboidalnych poczynając od mikroframboidów poprzez framboidy do poliframboidów wraz z etapami rekrystalizacji prowadzącej do utworzenia monokryształu przedstawia rys. 1.

Bardzo prawdopodobne jest i to, że masywne wystąpienia pirytu w postaci odrębnych gniazd i soczewek zostały utworzone z form framboidalnych w podobny sposób jak monokryształy. Formą wyjściową do ich powstania były nie pojedyncze framboidy, lecz całe kongregacje poliframboidalne o kształtach mniej lub bardziej regularnych. Zarówno forma, jak i rozmiary tych wystąpień odzwierciedlają wzajemne podobieństwo. Rysunek 2 w sposób schematyczny przedstawia kolejne etapy powstawania i rekrystalizacji poliframboidów pirytowych.

Analizując cechy mikromorfologiczne zidentyfikowanych wystąpień pirytu, można zaryzykować stwierdzenie, że formy krystaliczne powstały w wyniku wzrostu i związanych z nim przemian form framboidalnych. Framboidy można zatem uznać za pierwotną fazową formę nieorganicznych związków siarki w węglu brunatnym ze złoża „Bełchatów”.

3.2. Siarczany wapnia i żelaza

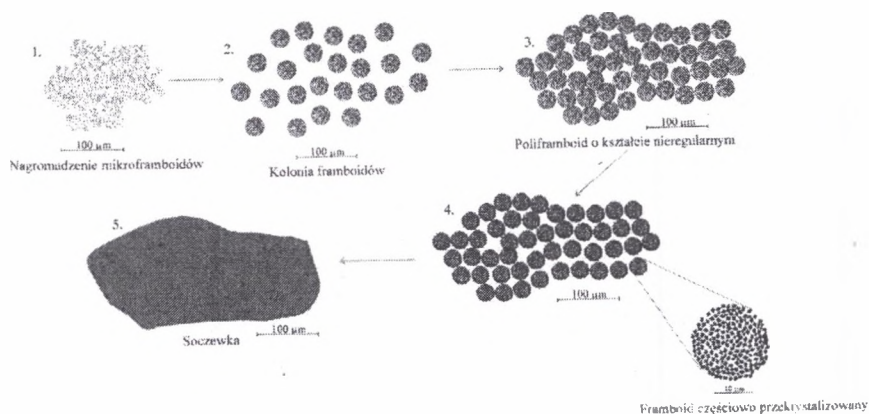
Drugą nieorganiczną formą występowania siarki w węglu brunatnym ze złoża „Bełchatów” są siarczany. Zawartość siarki siarczanowej rzadko jest wyższa od kilku setnych procenta, zawiera się w przedziale od 0,01-0,4% wag. i wynosi średnio 0,04% wag. Za zawartość siarki siarczanowej w węglu brunatnym ze złoża „Bełchatów” są odpowiedzialne dwa minerały siarczanowe: gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) i melanteryt ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Gromadzą się one w strefach spękań i na płaszczyznach odspojenia warstw węgla. Towarzyszą zwykle wystąpieniom pirytu.



Rys. 1. Schemat powstawania i rekrytalizacji form framboidalnych w węglu brunatnym ze złoża „Bełchatów”
 Fig. 1. Formation and recrystallization of framboidal shapes in brown coal from the “Bełchatów” deposit

Gips zazwyczaj wykazuje płytkowe wykształcenie kryształów. Ich wielkość mieści się w przedziale 5-10 μm . Rzadziej można spotkać wydłużone kryształy tego siarczanu o pokroju jednoskośnym. Osiągają one znaczne rozmiary dochodzące nawet do 20 μm . Gips ponadto jest minerałem, który najczęściej impregnuje ściany komórkowe w macerałach węglowych i zastępuje substancję organiczną w mniej przeobrażonych fragmentach roślin węglotwórczych. Kryształy melanterytu występują w postaci cienkich, długich włókien. Niekiedy można zaobserwować początkowy etap tworzenia się melanterytu z framboidalnych kongrekcji pirytowych.

Formy występowania siarczanów zarówno gipsu, jak i melanterytu w węglu brunatnym ze złoża „Bełchatów” dowodzą, że powstały one głównie w wyniku wietrzenia – utleniania minerałów siarczkowych. Dowodzi tego stwierdzenie początkowego etapu tworzenia się melanterytu z kongrekcji framboidalnej.



Rys. 2. Schemat powstawania i rekrytalizacji form framboidalnych w węglu brunatnym ze złoża „Bełchatów”
 Fig. 2. Formation and recrystallization of framboidal shapes in brown coal from the “Bełchatów” deposit

3.3. Siarka organiczna

Siarka organiczna obecna jest w ilości od 0,2-1,5% przy średniej zawartości 0,5% wag. Tak znaczne rozpiętości zawartości różnych form siarki stwierdzane są niekiedy w obrębie jednego pokładu.

4. Pierwiastki toksyczne

Węgiel brunatny ze złoża „Bełchatów” charakteryzuje się wyraźnie niższą zawartością pierwiastków toksycznych w odniesieniu do innych krajowych złóż węgla brunatnego (M. Wagner 2001). W profilach wiertniczych stwierdzane są jednak partie, gdzie ich stężenie jest wyraźnie wyższe. Zależność ta jest ściśle związana ze stopniem zasiarczenia węgla i zależy bezpośrednio od ilości związków siarki występujących w formie siarczkowej. Wraz ze wzrostem zawartości siarki pirytovej rośnie stężenie tych pierwiastków (tab. 1).

Potwierdzeniem tej hipotezy są wyniki ilościowej analizy chemicznej (EDS) pirytu w mikroobszarze. Wykazała ona znaczne stężenie pierwiastków o właściwościach toksycznych w tym siarczku. Dotyczy to zarówno jego form krystalicznych, przekryształizowanych, jak i framboidalnych. Stężenia oznaczonych pierwiastków pomiędzy poszczególnymi formami pirytu nie wykazują znaczących różnic. Największe wzbogacenie

dotyczy rtęci. Średnia zawartość Hg w węglu brunatnym ze złoża „Bełchatów” wynosi 1 ppm. W węglu charakteryzującym się wysoką zawartością pirytu (rzędu 10% wag.) dochodzi do 6 ppm. W wyseparowanych krystalicznych wystąpieniach pirytu stężenie tego pierwiastka zawierało się w przedziale od 0,68-1,52% wag. Najwyższą zawartość rtęci - 1,52% wag. stwierdzono w obrębie formy framboidalnej, a najniższą - 0,68% wag. w krystalicznej. Forma przekryształizowana zawierała 1,32% wag. Hg. Zależność ta sugeruje, że największe wzbogacenie w rtęć miało miejsce w czasie wzrostu formy framboidalnej. Podczas przekryształizowania zachodziła zapewne częściowa redystrybucja Hg do otoczenia. Pomimo to znaczne ilości rtęci zostały jednak na trwałe związane w sieciach krystalicznych pirytu. Także zawartość innych oznaczonych pierwiastków toksycznych, takich jak As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Th i Zn, w krystalicznych odmianach pirytu jest znacznie wyższa od ilości średnich oznaczanych w węglu. Z całą pewnością można stwierdzić, że za obecność pierwiastków toksycznych w węglu brunatnym ze złoża „Bełchatów” w znacznej mierze odpowiedzialny jest piryt.

Tablica 1

Zestawienie zawartości niektórych pierwiastków toksycznych w próbkę naturalnej węgla charakteryzującej się wysoką zawartością siarki pirytowej i formach krystalicznych pirytu

Pierwiastek	Zawartość w węglu [ppm]	Zawartość w poszczególnych formach pirytu					
		framboidalna [% wag.]	wzrost koncentracji*	przekryształizowana [% wag.]	wzrost koncentracji*	krystaliczna [% wag.]	wzrost koncentracji*
As	29	0,43	148	0,42	145	0,30	100
Cd	14	0,19	136	0,20	143	0,17	121
Co	15	0,10	67	0,12	80	0,14	93
Cr	77	0,09	12	0,07	9	0,08	10
Cu	31	0,15	48	0,17	55	0,18	58
Hg	6	1,52	2533	1,32	2200	1,01	1683
Ni	32	0,13	41	0,08	25	0,13	41
Pb	66	1,11	168	1,06	161	1,11	168
Th	6	0,08	133	0,04	67	0,05	83
Zn	75	0,26	35	0,27	36	0,25	33

Objaśnienia:

* - wzrost koncentracji w stosunku do zawartości w węglu

Analiza stężeń pierwiastków toksycznych i związków siarki w obrębie profili wiertniczych wskazuje, że istnieją miejsca, gdzie zostały znacznie przekroczone zawartości średnie stwierdzone w węglu. Sytuacja taka nie jest z kolei obserwowana w przypadku próbek brzdowych pobieranych z większych interwałów głębokości (5-7 m). Zjawisko to należy

ocenić pozytywnie w kontekście eksploatacji i przetwórstwa węgla ze złoża „Bełchatów”. Dzięki temu eksploatowany węgiel nie odznacza się w większości przypadków podwyższonymi koncentracjami pierwiastków toksycznych. W kontekście praktycznym oznacza to brak zagrożenia dla środowiska naturalnego.

LITERATURA

1. Sawłowicz Z., 2000: Framboids: from their origin to application. Prace Mineralogiczne nr 88, Wydawnictwo Oddziału Polskiej Akademii Nauk, Kraków.
2. Wagner M., 2001: Oznaczanie pierwiastków toksycznych i szkodliwych w węglu i jego popiołach. W: M. Stryzewski (red.), Eksploatacja selektywna węgla brunatnego jako metoda ograniczenia szkodliwego oddziaływania na środowisko pierwiastków obecnych w węglu i produktach jego spalania (na przykładzie KWB Bełchatów). Wydawnictwo IGSMiE PAN, Kraków.
3. PN-77/G-04514/11: Paliwa stałe. Węgiel kamienny i brunatny. Oznaczanie zawartości siarki pirytovej w węglu kamiennym i brunatnym.
4. PN-87/G-04514/09: Paliwa stałe. Węgiel kamienny i brunatny. Oznaczanie zawartości rodzajów siarki w węglu kamiennym i brunatnym.
5. PN-90/G-04514/16: Paliwa stałe. Oznaczanie zawartości siarki całkowitej w węglu kamiennym i brunatnym.

Recenzent: Dr hab. inż. Bronisława Hanak, prof. nzw. w Pol. Śl.

Abstract

The lignite from Bełchatów deposit belongs to the average sulphur – bearing coal. Iron sulphides, mainly pyrite and rarely marcasite are responsible for occurrence of sulphur compounds. The pyrite forms diversified morphological shapes from cryptocrystalline via framboidal to crystalline ones. Sulphureous, represented by gypsum and melanterite, occur in trace amounts in the lignite. They were mostly formed under iron sulphides oxidation. Framboidal concretions were recognized as primary phase form of inorganic sulphur compounds on the basis of analysis of micromorphological features of pyrite occurrences.

The occurrence of toxic elements in the lignite closely connected with sulphur content. The higher is sulphur compounds the is concentration of Cd, Hg, Pb and Zn. Quantitative chemical analysis (EDS) in the microarea of the pyrite revealed the iron sulphides are mainly responsible for occurrence of toxic elements in the lignite from the Bełchatów deposit.