

Aleksandra CHMURA, Urszula SMOLIŃSKA

SIARKA W POKŁADACH WĘGLOWYCH ORAZ W MIALE PŁUKANYM
KWK "1-MAJA"

Streszczenie. Przebadano stosunki ilościowe różnych związków siarki oraz sposób występowania pirytu w pokładach węglowych i w produktach końcowych procesu wzbogacania grawitacyjnego węgla w KWK "1 Maja". Wskazano na podstawie ww. badań na możliwość teoretyczną obniżenia zawartości siarki oalkowitej w miale płukanym w KWK "1 Maja".

WSTĘP

Węglami z kopalni "1 Maja" pod kątem obniżenia w nich zawartości siarki zajmowano się w GIG od 1967 r. Wykonano szereg prac mających określić technologię wzbogacania węgla z pokładu 625 dla uzyskania koncentratu zawierającego poniżej 1,0% siarki.

Wobec fragmentarycznych wyników badań, dotyczących odsiarczania węgla z kop. "1 Maja", postanowiono wznowić te badania na poszerzonej bazie. Przy tych badaniach postanowiono zwrócić uwagę przede wszystkim na morfologię pirytów występujących w węglu oraz wielkość jego ziarn. Piryt bowiem okazał się jednym z głównych nośników siarki w węglach kop. "1 Maja". Piryty występujące w węglu odbiegają od niego swoimi właściwościami fizycznymi między innymi: gęstością, wyglądem zewnętrznym, przewodnością elektryczną i podatnością magnetyczną. Stąd też wydzielenie pirytu na drodze mechanicznej przeróbki stało się przedmiotem badań w krajach [1,2,3,4], w których występują węgle o dużej zawartości siarki. Na stopień możliwości odsiarczania węgla wpływa również wielkość ziarn pirytu oraz jego zrosty z substancją węglową. Ogólnie, za siarkę niemożliwą do usunięcia z węgla na drodze mechanicznej przeróbki uważa się siarkę organiczną oraz bardzo drobne rozproszone ziarna pirytu. Przystępując zatem do opracowania zagadnienia postanowiono zbadać w pierwszym rzędzie sposób występowania związków siarki w węglach kop. "1 Maja", tzn. określić w nich zawartość siarki związaną w postaci pirytów i siarki, którą przyjęto nazywać siarką organiczną.

W ostatnich latach w St. Zjednoczonych prowadzone są prace nad usuwaniem siarki organicznej z węgla, są one jednakże na etapie badań podstawowych. Możliwości usunięcia siarki pirytowej uwarunkowane są występowaniem pirytu w masie węglowej, jak wspomniano powyżej, morfologią oraz wielkością ziarn pirytu. W oparciu o te założenia w badaniach postanowiono co następuje:

- określenie występowania związków siarki w pokładach węglowych,
- stwierdzenie, w jakim stopniu poprzez procesy wzbogacania w zakładzie przerobowym kop. "1 Maja" obniża się zawartość siarki w produktach węglowych,
- zbadanie stosunków ilościowych poszczególnych związków siarki w produktach końcowych procesu wzbogacania węgla, określenie formy i wielkości ziarn pirytowych w produktach wzbogacania,
- określenie teoretycznych możliwości obniżenia zawartości siarki w tych produktach.

1. ROZEZNANIE WYSTĘPOWANIA SIARKI W POKŁADACH WĘGLOWYCH KOP. "1 MAJA"

Przebadano stosunki ilościowe związków siarki występującej w pokładach 625, 626, 628, 630/1, 630/2 oraz 707. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 1. Z tabelicy tej widać, że siarka całkowita kształtuje się w przebadanych pokładach grupy 600 w granicach 0,96% (p. 630/1) - 4,74% (p. 625), siarka pirytowa 0,32 - 4,69% oraz siarka organiczna 0,05 - 1,01%, natomiast w pokładzie 707 siarka całkowita wynosi 0,48 - 0,70%, siarka pirytowa 0,20 - 0,23% i siarka organiczna 0,25 - 0,50%.

Jednocześnie wykonano analizy petrograficzne badanych pokładów (tab. 1) w celu zorientowania się w formach i wielkościach występujących w nich pirytów.

Najczęstszą formą występowania pirytu są pojedyncze ziarna wielkości 5-10-15 μm , rozproszone w masie węglowej.

W pokładach węglowych 625, 628 i 630/1, zawierających stosunkowo wysoką zawartość siarki, stwierdzono występowanie ziarenek pirytu znacznie większych, dochodzących do 100-200 a nawet 500 (p. 625) μm .

2. SIARKA W PRODUKTACH WZBOGACANIA OSADZAREK MIAŁOWYCH

W celu określenia w jakim stopniu procesy wzbogacania obniżają zawartość siarki w produktach wzbogacania pobrano próbki nadawy i produktów wzbogacania osadzarek miałowych. Próbki te poddano rozdziałowi w oleczy ciężkiej nieorganicznej oznaczając w poszczególnych frakcjach ciężarowych zawartość popiołu i siarki całkowitej [5].

W nadawie do osadzarek miałowych stwierdzono około 1,4% So, w koncentratkach 0,91 - 1,02% So, w półprodukcie finalnym 1,76% So, zaś w odpadach zawartość jej kształtuje się w granicach 2,95 - 6,48%.

Charakterystyczna dla koncentratów z osadzarek miałowych jest niska zawartość siarki we frakcjach najlżejszych -1,3; 1,3 - 1,35 g/cm^3 w granicach 0,77 - 0,86% do 0,90 - 1,26% o wychodzie tych frakcji 86,7 - 85,5 i 6,8 - 8,3%. Stwierdzono wyraźny wzrost zawartości siarki we frakcjach ciężarowych 1,35 (1,4) - 1,9 (2,0) g/cm^3 (2,30 - 2,88% So i 1,81 - 3,74% So) (przy wychodach 3,3 - 6,0%). We frakcjach powyżej 2,0 g/cm^3 następuje po-

Tabela 1

Występowanie siarki w pokładach węglowych KWK "Maja"

Punkt	Ilość próbek	Zawartość popiołu A ^o , %	Zawartość siarki, %			Udział pirytu, % obj.	Występowanie pirytu	Wielkość ziarn, μm
			Siarka oalkowita	Siarka pirytowa	Siarka organiczna			
625	5	9,08 - 20,07	3,49 - 4,74	2,48 - 4,69	0,05 - 1,01	5,8 - 11,0	1) pojedyncze ziarna w masie węglowej 2) soczewki 3) kockowce	5 - 10 200 - 500 1 - 50
626	1	7,28	0,99	0,38	0,61	0,2	1) pojedyncze ziarna w masie węglowej skupienia ziarenek	2 - 5 do 50 - 70
628	4	7,00 - 8,96	1,34 - 2,82	0,75 - 2,05	0,50 - 0,77	0,6 - 1,4	1) skupienie pojedynczych ziarenek w masie węglowej 2) wypełnienie szczeliniek	20 - 50 czasem do 100 - 200
630/1	3	7,05 - 8,49	0,96 - 1,31	0,42 - 0,90	0,41 - 0,60	do 0,8	1) pojedyncze ziarna w masie węglowej	1 - 15 czasem do 100
630/2	2	9,12 - 11,79	1,08 - 1,28	0,32 - 0,49	0,70 - 0,79	0,6 - 0,8	1) pojedyncze ziarna w masie węglowej skupienia ziarenek 2) impregnacja węglów 3) wypełnienie szczeliniek	3 - 5 do 50
707	2	4,43 - 5,75	0,48 - 0,70	0,20 - 0,23	0,25 - 0,50	0,4	1) pojedyncze ziarna w masie węglowej 2) współwystępowanie z węglami 3) impregnacja fusytu	1 - 2 - 10

Siarki siarczanowej w badanych próbkach nie stwierdzono.

nowne obniżenie zawartości siarki w granicach 1,63 - 1,98% i 1,20 - 2,21%, zaś we frakcji najcięższej $+2,4 \text{ g/cm}^3$ występuje wyraźna koncentracja siarki do 6,16 - 5,39% przy $\eta = 0,1\%$.

3. BADANIA PRODUKTU FINALNEGO (SPRZEDAŻNEGO - M I) Z ZAKŁADU PRZERÓBczego KOPALNI 1 MAJA

Przez produkt finalny należy rozumieć mieszankę otrzymaną z miazgi wzbogaconego oraz flotokonoconcentratu. Produkt ten zawiera średnio 0,94 - 1,00 - 1,29% zawartości siarki całkowitej. W produkcie tym podjęto próbę określenia zawartości siarki pirytovej i organicznej w sposób niżej opisany. Próbkę produktu finalnego poddano analizie granulometrycznej na sitach o oczkach 14 - 0,06 mm oraz analizie grawimetrycznej w cieczach nieorganicznych klasę (+ 0,5) mm oraz organioznych klasę (-0,5) mm o gęstościach od 1,3 - 2,4 g/cm^3 . Wyniki zestawiono w tablicach 2 i 3. Z analizy sitowej wynika, że rozkład siarki oalkowitej i organicznej jest prawie równomierny w poszczególnych klasach ziarnowych. Można jedynie zaobserwować niewielki wzrost pirytovej siarki w klasach ziarnowych poniżej 0,5 mm.

Badania petrograficzne (tab. 2) wykazują nieznaczny spadek udziału pirytu (% obj.) wraz z pomniejszeniem wielkości ziarn do 0,1 mm. W klasach o uziarnieniu poniżej (-0,1) mm stwierdzono wzrost zawartości pirytu. Podstawową formą występowania pirytu są pojedyncze ziarna rozproszone w masie węglowej - głównie witrycie. Dopiero w klasach o uziarnieniu poniżej 0,1 mm stwierdzono przede wszystkim występowanie pojedynczych ziarn pirytu. Przeciętną wielkość ziarn pirytu dla klas ziarnowych powyżej 0,1 mm określono na 1 - 10 μm , zaś dla klas poniżej 0,1 mm na 3 - 50 μm .

Produkt finalny, poddany analizie grawimetrycznej zawiera 6,47% popiołu, 0,94% siarki oalkowitej, 0,23% siarki pirytovej oraz 0,71% siarki związanej organiczną (tablica 3).

Z analizy frakcyjnej widać, że rozkład siarki pirytovej kształtuje się w granicach 0,08% we frakcji (-1,3) g/cm^3 do 4,94% we frakcji (+2,4) g/cm^3 . Siarka organiczna pozostaje na poziomie 0,64 - 0,80% we frakcjach węglowych o gęstościach (-1,6) g/cm^3 , natomiast we frakcjach (+1,6) g/cm^3 zawartość jej obniża się i mieści się w granicach 0,19 - 0,43%.

Badania petrograficzne (tab. 3) potwierdzają wzrost udziału pirytu wraz ze zwiększeniem gęstości rozdziału. Podstawową formą występowania pirytu są pojedyncze ziarna rozproszone w masie węglowej - głównie witrycie - osadami tworzące skupienia drobnych ziarenek. Piryt występuje również w formie impregnacji komórek fuzytu, jako wypełnienie szczelin oraz w ilowcach i węglanach. We frakcjach cięższych stwierdzono wzrastającą ilość ziarenek wyizolowanych - powstałych prawdopodobnie z wykruszenia szczelin w trakcie przygotowania próbek. Przeciętna wielkość ziarn pirytu utrzymuje się w granicach 1 μm , 2 μm , - 10 μm , 20 μm we frakcjach poniżej 2,1 g/cm^3 we frakcjach powyżej 2,1 g/cm^3 ich wielkość dochodzi 50 μm .

Tabela 2

Skład granulometryczny produktu finalnego (MI) oraz zawartości % popiołu, siarki i pirytu w klasach siarowych

Klasa siarowa mm	Wybór %	Zawartość popiołu A %	Zawartość siarki, %	Zawartość siarkowitej pirytowej organolej %	Udział pirytu % obj.	Przeciętna wielkość siarki, μm	Maksymalna wielkość siarki, μm	Forma występowania pirytu
+ 14	2,14	6,21	1,15	0,24	0,91	3 - 5	50 - 100	- pojedyncze ziarna w masie węglowej - sylni w masie węglowej
14 - 10	3,42	7,70	0,86	0,32	0,34	2 - 20	50	- pojedyncze ziarna - zlepionejka fusytu
10 - 6	8,33	7,45	1,06	0,41	0,65	3 - 8	300	- w liłowy
6 - 3	11,75	6,73	0,86	0,33	0,53	1 - 5	100	- pojedyncze ziarna w masie węglowej - komercje
3 - 2	9,40	6,02	0,90	0,22	0,63	1 - 5	20	- pojedyncze ziarna w masie węglowej
2 - 1	35,38	6,18	0,86	0,13	0,71	1 - 10	10	- pojedyncze ziarna w masie węglowej
1 - 0,5	18,38	8,19	0,96	0,26	0,70	1 - 10	20	- pojedyncze ziarna w masie węglowej - zlepionejka fusytu - w liłowy
0,5 - 0,3	9,88	8,13	1,18	0,40	0,78	1 - 10	120	- pojedyncze ziarna w masie węglowej
0,3 - 0,2	3,09	6,80	1,06	0,42	0,64	1 - 10	10	- pojedyncze ziarna w masie węglowej
0,2 - 0,1	4,89	5,64	1,06	0,44	0,62	3 - 10	300	- pojedyncze ziarna w masie węglowej
0,1 - 0,06	0,84	7,79	1,47	0,72	0,75	10 - 50	50	- wyizolowane pojedyncze ziarna
- 0,06	1,60	14,75	1,09	0,56	0,53	1 - 20	20	- wyizolowane pojedyncze ziarna - sylni w węglu
średnia zawart. A ^m , S ^m , S ^{org} , S ^{pir} .	100,00	7,09	0,98	0,28	0,70			

Tabela 3

Charakterystyka technologiczna produktów fizjologicznie czynnych (aktywne) i białek w produktach mlecznych

Przebieg (dni)	Zmodyfik. składz.		Zmodyfik. i. aktywn.		Zmodyfik. i. aktywn.		Zmodyfik. i. aktywn.		Zmodyfik. i. aktywn.		Zmodyfik. i. aktywn.	
	Składz. i. aktywn.	Składz. i. aktywn.	Składz. i. aktywn.	Składz. i. aktywn.	Składz. i. aktywn.	Składz. i. aktywn.	Składz. i. aktywn.	Składz. i. aktywn.	Składz. i. aktywn.	Składz. i. aktywn.	Składz. i. aktywn.	Składz. i. aktywn.
1, 2	79,35	2,72	0,80	0,06	0,72	0,6	1-10	15-20				
1, 3-1, 25	8,97	5,55	0,99	0,14	0,75	1,5	1-2					
1, 25-1, 4	2,72	18,64	1,06	0,25	0,77	1,8	1-10	60-30				
1, 4-1, 2	2,81	17,69	1,26	0,46	0,64	1,8	10-20	50-150				
1, 2-1, 6	1,19	27,67	1,65	0,55	0,30	5,6	3-10	50-150				
1, 6-1, 7	0,64	20,41	1,26	1,04	0,34	3,8	3-8	50				
1, 7-1, 8	0,47	41,23	1,67	1,44	0,16	4,4	2-20	50-150				
1, 8-1, 9	0,29	46,12	1,78	1,38	0,34	6,6	2-20	50-150				
1, 9-2, 0	0,21	51,23	1,76	1,47	0,27	6,6	3-20	50-100				
2, 0-2, 1	0,25	60,34	1,38	1,25	0,43	6,8	3-10	30				
2, 1-2, 2	0,11	66,88	2,22	1,99	0,23	8,4	4-20	60-200				
2, 2-2, 3	0,14	69,40	2,41	2,22	0,16	9,0	4-20	500				
2, 3-2, 4	0,16	72,37	1,50	1,29	0,21	4,6	10-30	500				
2, 4	1,80	78,73	4,14	4,61	0,13	12,0	2-10	300				
2, 5	100,00	6,47	0,34	0,23	0,71							

4. PODSUMOWANIE WYNIKÓW BADAŃ

W pokładach węglowych kop. "1 Maja" siarka występuje w postaci siarczków - pirytów i jako siarka organiczna, nie stwierdzono natomiast obecności siarki siarczanowej. Zawartość siarki w przebadanych pokładach kształtuje się w granicach:

siarka oalkowita	0,48 - 4,74%
siarka pirytowa	0,20 - 4,69%
siarka organiczna	0,05 - 1,01%

W wyniku wzbogacenia grawitacyjnego w osadzarkach mialowych w zakładzie przerobowym kop. "1 Maja" zawartość siarki oalkowitej z 1,40% w miale surowym obniża się przeciętnie do 0,96% w koncentracie.

Analiza petrograficzna frakcji cięższych produktu finalnego wykazała, że we frakcjach najlżejszych (-1,3) i (1,3-1,35)g/cm³ przeważają pojedyncze ziarna pirytu rozproszone w masie węglowej wielkości 1 - 10 μm. We frakcjach cięższych gromadzi się coraz więcej pirytu, stopniowo zwiększając wymiar ziarn od 1-10 do 20-50 μm, natomiast w najcięższych (+2,4)g/cm³ występują luźne ziarna pirytu lub powiązane z węglanem i ilowcem.

Badania petrograficzne są zatem wyjaśnieniem sposobu rozmieszczenia pirytów tak we frakcjach cięższych, jak i w klasach ziarnowych. Analiza badań przerobowych i petrograficznych pozwala na wyciągnięcie wniosku, że istnieje możliwość obniżenia zawartości siarki oalkowitej w miale płukanym do 0,82%, przy czym zawartość siarki pirytowej obniżyć można do 0,1%, natomiast zawartość siarki organicznej pozostaje na poziomie 0,72%. Obniżenie to otrzymać można wzbogacając miał surowy w wysoko sprawnych osadzarkach przy gęstości rozdziału w strefie koncentratu około 1,35 g/cm³.

W tym miejscu pragniemy serdecznie podziękować Panu Prof. zw.dr hab. Janowi Kuhlowi za cenne uwagi i życzliwość w trakcie wykonywania badań nad węglami w KWK "1 Maja".

LITERATURA

- [1] Lemke K., Kubitzka H., Finze R.: Możliwości wzbogacania węgla w celu obniżenia zawartości siarki w koncentracie. Gluckauf nr 4, 1969 r.
- [2] Informacje o metodach odsiarczania paliw stałych w ZSRR. EKE-ONZ 1971.
- [3] Potencjał odsiarczania węgla USA - raport Bureau of Mines RI 7633 - 1972 r.
- [4] Opracowanie technologii i urządzeń do zmniejszenia zawartości siarki w węglu - Dokumentacja GIG. 1971-1975.
- [5] Określenie możliwości obniżenia zawartości siarki w węglach koksowniczych z kop. 1 Maja. Praca nr 10.1.3.02.06.01 - 1973 r.

СЕРА В УГОЛЬНЫХ ПЛАСТАХ А ТАКЖЕ В ПРОМЫВАЕМОЙ МЕЛОЧИ
КАМЕННОУГОЛЬНОЙ ШАХТЫ "1 МАЯ"

Р е з ю м е

Исследованы количественные отношения разных соединений серы а также способ нахождения пирита в угольных пластах и конечных продуктах процесса гравитационного обогащения угля в каменноугольной шахте "1 Мая". На основании выше упомянутых исследований указано на теоретическую возможность уменьшения содержания полной серы в промываемой мелочи в каменноугольной шахте "1 Мая".

LE SOUFRE DANS LES BANCS HOUILLERS ET DANS LE CHARBON FIN
LAVÉ DANS LA MINE DE HOUILLE "1 MAJA" (du 1^{er} mai)

R é s u m é

On a étudié les rapports quantitatifs de différents composés sulfuriques et la façon dont le pyrite apparaît dans les bancs houillers et dans les produits finals de processus d'enrichissement gravimétrique de houille dans la mine de houille "1 Maja". On a mis en évidence, en se basant sur les études en question, la possibilité théorique de diminution de la teneur totale en soufre dans le charbon fin lavé de la mine de houille "1 Maja".