

Janusz GIRCZYS *

TRÓJPRODUKTOWA PRZERÓBKA ZASIARCZONYCH ODPADÓW WĘGLOWYCH

Na podstawie składu frakcji densymetrycznych wydzielanych z zasiarczonych odpadów węglowych, które wcześniej poddano rozdrabnianiu, określono możliwości pozyskiwania kwalifikowanych koncentratów pirytu, paliwa i żupków.

1. Wprowadzenie

Ogólnie wiadomo, że najgorsze i zarazem najtańsze gatunki węgla stanowią podstawowe paliwo dla energetyki. Stan taki wynika z błędnego założenia, że tanie paliwo może być źródłem taniej elektryczności. W rzeczywistości kierowanie niskich gatunków węgla do spalania w elektrowni jest przyczyną szeregu strat. Wyrażają się one w:

- podniesionym koszcie transportu paliw,
- podniesionym koszcie przygotowania paliw w elektrowni,
- zwiększonej korozji urządzeń,
- zmniejszonej dyspozycyjności urządzeń kotłowych,
- koszcie transportu i składowania popiołów i żużli,
- koszcie pracy filtrów i elektrofiltrów,
- pogorszeniu ogólnej wymiany ciepła (sprawność kotła i straty w częściach niepalnych).

Do tych strat doliczyć należy jeszcze szkody wyrządzane środowisku przez spalanie wysoko zapopielonych i zasiarczonych węgla. Z drugiej strony kierowanie do spalania węgla wyższych gatunków wymaga określonych nakładów na procesy uszlachetniania miazów energetycznych.

Osiągnięcie ekonomicznej równowagi między wysokim odzyskiem węgla,

* Główny Instytut Górnictwa, Katowice

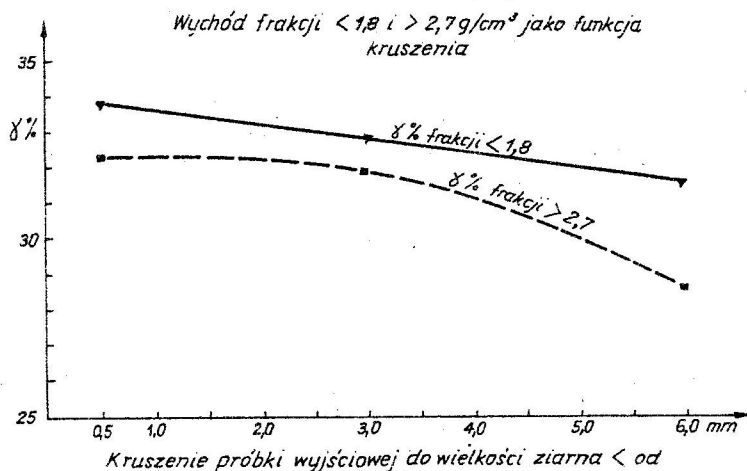
a niską zawartością popiołu i siarki w uszlachetnionym paliwie stanowi podstawę wyboru metod i sposobu oczyszczania miazów energetycznych. Zdaniem ekspertów [1] procesy oczyszczania chemicznego paliw mimo skuteczniejszego usuwania siarki ekonomicznie nie mogą konkurować z procesami przeróbki mechanicznej łączonymi z odsiarczaniem spalin po spalaniu węgla wzbogaconego. Wzbogacanie metodami przeróbki mechanicznej miazów energetycznych pochodzących z południowo-wschodniej części Zagłębia Górnośląskiego jest od szeregu lat przedmiotem zainteresowania krajowych placówek badawczych i projektowych. Uszlachetnianie paliw i ograniczenie emisji SO_2 do atmosfery w wyniku wzbogacania mechanicznego pociągnie za sobą konieczność racjonalnego postępowania z dużymi ilościami powstających odpadów. Jest to zadanie trudne i kosztowne [2, 3]. Najkorzystniejszą z punktu widzenia ochrony środowiska koncepcją jest przerób tych odpadów na paliwo, koncentrat pirytowy i odpady ilaste. Te ostatnie mogą okazać się przydatne gospodarczo, a w przypadku małej przydatności będą niekłopotliwe w składowaniu.

Przedstawione w niniejszej publikacji badania stanowią próbę weryfikacji możliwości i warunków trójproduktowej przeróbki odpadów ze wzbogacania zasiarczonych miazów energetycznych.

Możliwości uzyskiwania koncentratów pirytowych z zasiarczonych odpadów przeróbki węgla były już przedmiotem wielu prac [4,5,6,7]. Kontynuację takich badań przez sprawdzanie kolejnych metod wzbogacania uznano za niecelową. Możliwości trójproduktowej przeróbki określono poddając materiał rozdrabnianiu i skróconej analizie densymetrycznej przy zróżnicowanym stopniu rozdrobnienia. Takie postępowanie pozwala na ocenę spodziewanej skuteczności różnych metod wzbogacania. Do przeprowadzenia badań posłużono się odpadami wydzielanymi w młynach misowo-rolkowych elektrowni Siersza z miazów energetycznych KWK Siersza. Zaktualizowana charakterystyka tych odpadów była przedmiotem wcześniej wykonanego opracowania [8].

2. Skład mineralny frakcji densymetrycznych wydzielanych z odpadów

Zawartość popiołu i siarki we frakcjach węglowych ($< 1,8 \text{ g/cm}^3$) i pirytowych ($> 2,7 \text{ g/cm}^3$) w niewielkim stopniu zależy od głębokości rozdrabniania próbki wyjściowej i klasy ziarnowej. Głębokość rozdrobnienia wpływa natomiast istotnie na wychód tych frakcji, co zilustrowano na rys. 1. Bardzo niestabilny i zmienny jest skład frakcji pośrednich, zawartych w przedziale gęstości $1,8\text{--}2,7 \text{ g/cm}^3$. Postępując od frakcji najlżejszej do najcięższej, charakterystyka składu mineralnego przedstawia



Rys. 1. Zależność wychodów frakcji węglowej i pirytowej od rozdrabniania

Fig. 1. Dependence of coal- and pyrite-fraction amount on crushing

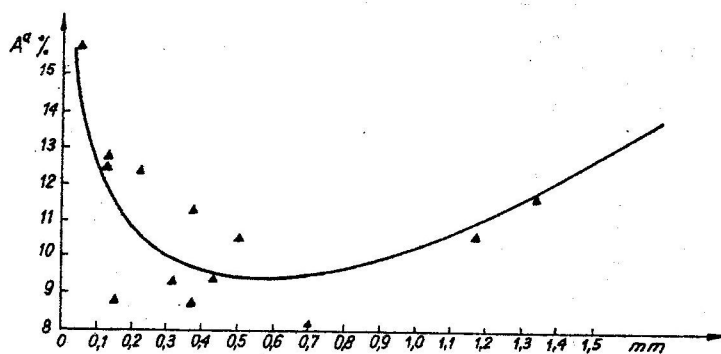
się następująco:

- Frakcja $< 1,8$ g/cm³ zawiera przewagę substancji palnej. Ziarna czystego węgla mogą występować w ilości 20-50 %, reszta to zrosty z substancją ilastą. Sporadycznie występuje kwarc i łupek ogniotrwały.
- Frakcje 1,8-2,2 g/cm³ zawierają głównie ilowce z tym, że we frakcjach lżejszych występują przerosty węglowe, a w cięższych wpryski pirytu.
- Frakcje 2,2-2,7 g/cm³ składają się głównie z łupku ilastego i ogniotrwałego, ziarn kwarcu, a w miarę wzrostu ciężaru właściwego pojawiają się mikrozlepienie pirytu z substancją łączącą o charakterze ilastym. Kwarc również występuje w obszarze większych ciężarów właściwych (2,4-2,7).
- Frakcja $> 2,7$ g/cm³ zawiera ok. 30 % czystych ziarn pirytu. Reszta to zrostki z substancją glinokrzemianową. Węgla nie obserwuje się. Analiza chemiczna wykazuje, że piryt stanowi w tej frakcji 75 do 85 % wag.

3. Możliwości odzysku składników użytecznych

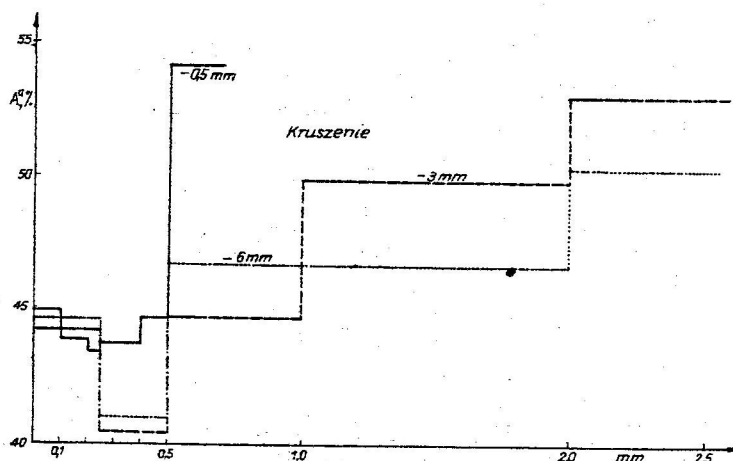
3.1 Odzysk paliwa

Analiza densymetryczna wykazała możliwość odzysku substancji palnej z młynowych odpadów węglowych przy zachowaniu zadawalających parametrów tego paliwa. Wychód frakcji węglowej przekraczał 30 % i rósł w miarę głębokości rozdrabniania próbki wyjściowej.



Rys. 2. Zawartość popiołu w zależności od rozmiaru ziarn wydzielanych z frakcji węglowych

Fig. 2. Ash content vs. size of grains separated from the coal fractions



Rys. 3. Zawartość popiołu w próbkach klas ziarnowych wydzielonych z odpadów po skruszeniu do: - 6 mm, - 3 mm i - 0,5 mm

Fig. 3. Ash content vs. size in samples separated from the tailings crushed to: - 6 mm, - 3 mm, - 0,5 mm

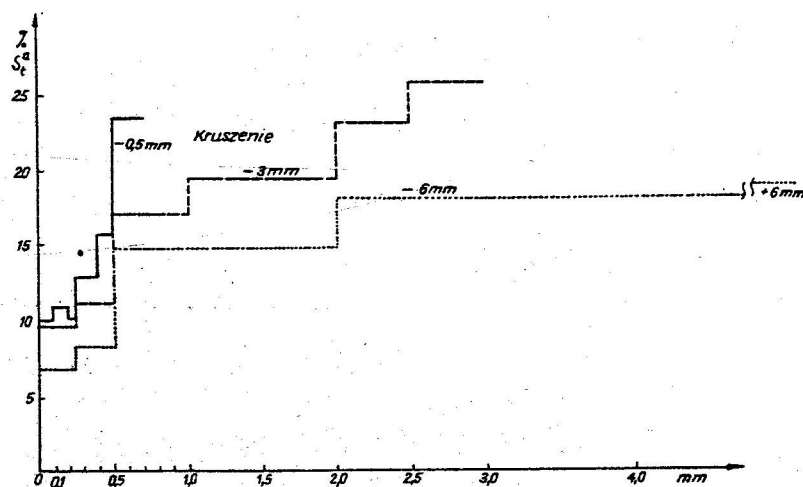
Przy rozdrobnieniu - 6 mm wychód tej frakcji wynosił 31,4 %, przy rozdrobnieniu - 3 mm: 32,8 %. Dalsze rozdrabnianie, poniżej 0,5 mm było mniej efektywne, jeżeli chodzi o uwalnianie ziarn węgla i powodowało wzrost wychodu frakcji węglowej do 33,4 % - rys. 1. Jakość uzyskiwanego paliwa ściśle związana jest z klasą ziarnową wydzielonej frakcji. Ilustruje to rys. 2, z którego wynika, że zawartość popiołu waha się w granicach 8 % do 17 %. Najmniej zapopielony węgiel występuje w klasie

ziarnowej 0,2-0,7 mm. Potwierdzenie tej obserwacji otrzymano w analizie zawartości popiołu A^a (zawartość popiołu w stanie analitycznym)^{*} poszczególnych klas ziarnowych rozdrobnionych próbek MOW.

Niezależnie od głębokości rozdrobnienia minimum zawartości substancji mineralnej obserwuje się w klasach ziarnowych 0,2 mm do 0,5 mm - rys. 3. Kruszenie od 6 mm do 3 mm powoduje obniżenie zawartości popiołu. Dalsze mielenie przyczynia się już do przechodzenia substancji niepalnej do klasy ziarnowej 0,2-0,5 mm z większą wydajnością niż węgla. Zawartość siarki we frakcji densymetrycznej $< 1,8 \text{ g/cm}^3$ utrzymuje się na poziomie nieco powyżej średnio zasiarczonych węgli; S_t^a (zawartość siarki całkowitej w stanie analitycznym)^{*} waha się wokół 1,5 %, w nielicznych tylko próbkach przekracza wartość 2 %. Uzysk paliwa we frakcji węglowej wynosi 60 % - 70 %.

3.2. Odzysk pirytu

Wszystkie uwolnione ziarna czystego pirytu i mikrozlepionce zawierające piryt w przewodzie przechodzą do frakcji o gęstości $> 2,7 \text{ g/cm}^3$. Wychód tej frakcji wzrasta wraz z dokruszeniem próbki pierwotnej, co przedstawiono na rys. 1. Przy rozdrobnieniu próbki wyjściowej do 6 mm wychód frakcji pirytowej wynosi 28,5 %, by wzrosnąć do 31,9 % przy rozdrobnieniu do 3 mm i dalej do 32,4 % przy domielaniu do rozmiaru ziarn



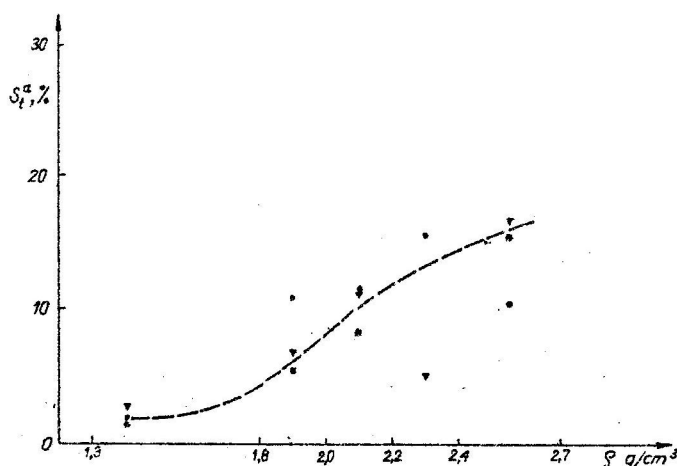
Rys. 4. Zawartość siarki w próbkach klas ziarnowych wydzielonych z odpadów po skruszeniu do: - 6 mm, - 3 mm i - 0,5 mm
Fig. 4. Sulfur content vs. size in samples separated from the tailings crushed to: - 6 mm, - 3 mm, - 0,5 mm

^{*} Oznaczenie wg PN-79/G-04510

- 0,5 mm. Zawartość pirytu we frakcji o największej gęstości waha się w granicach 70 % - 85 % (S_t^a 35-42 %), przy czym piryt koncentrował się głównie w klasach ziarnowych najgrubszych, niezależnie od głębokości rozdrobnienia - rys. 4. Uzysk pirytu we frakcji $> 2,7 \text{ g/cm}^3$ osiąga 90%. Jest to górna granica możliwości odzysku pirytu węglowego i odpowiada uzyskowi S_t^a ok. 83 %. Jakość tego koncentratu pirytowego oceniana na podstawie zawartości węgla jest zadowalająca.

3.3. Minerale towarzyszące

Wychód pozostałych ubogich w węgiel i piryt frakcji densymetrycznych o gęstości w przedziale $1,8 \text{ g/cm}^3 - 2,7 \text{ g/cm}^3$ maleje wraz z głębokością rozdrabniania i wynosi odpowiednio 40 % przy rozdrobnieniu próbki wyjściowej do uziarnienia - 6 mm i 35 % przy rozdrabnianiu poniżej 0,5 mm. Frakcje te zawierają głównie ilowce i kwarc. Jako surowiec podstawowy dla przemysłu ceramicznego dyskwalifikuje je dość wysoka zawartość siarki - rys. 5. Nawet najgłębsze mielenie nie uwalnia najdrobniejszych



Rys. 5. Zależność zawartości siarki od gęstości wydzielonej frakcji
Fig. 5. Dependence of sulfur content on density of the separated fraction

ziarn pirytu, których ilość można ocenić na 10 % w stosunku do całości i które pozostają we frakcjach niepirytowych. W przypadku wzbogacenia odpadów z młynów misowo-rolkowych metodami przeróbki mechanicznej, nie osiągnie się produktu o charakterze łupków zawierającego mniej niż 4 % S_t^a .

4. Omówienie wyników badań

Na podstawie dotychczas przeprowadzonych badań można stwierdzić, że dla procesu wydzielania koncentratów pirytowych i paliwa z odpadów węglowych węgla sierszańskiego, korzystne jest dokruszenie tego odpadu do rozmiaru ziarn poniżej 3 mm. Równocześnie wydzielanie obu produktów tj. węgla i pirytu przebiegać będzie lepiej przy podzieleniu rozdrobnionego materiału na węższe klasy ziarnowe.

Zjawisko koncentrowania się, po rozdrobnieniu do uziarnienia poniżej 3 mm, pirytu głównie w grubych klasach ziarnowych i węgla w klasie 0,2-0,7 mm, sprzyja prowadzeniu klasyfikacji w hydrocyklonie. W operacji tej nastąpi dodatkowe wzbogacenie wylewu w piryt i przelewu w węgiel. Po kruszeniu do uziarnienia - 3 mm, klasa ziarnowa - 1 mm stanowi 50 % całości próbki, a zawartość siarki wynosi w niej 13,1 %. Próbkę klasy ziarnowej +1 mm zawierają średnio 20,2 % S_t^a . Wydzielanie pirytów w postaci koncentratów wysokiej jakości będzie można realizować przy pomocy stołów koncentracyjnych. Sposób postępowania dla wydzielania węgla zostanie rozstrzygnięty w toku dalszych badań.

Odrębne zagadnienie stanowi klasa mułowa dla której prowadzono badania flotacyjnego rozdziału węgla - piryt. Wykonane próby wykazały małą selektywność tej operacji. Badania mechanizmu flotacji pirytu z KWK Siersza [9] wskazują na to, że należy on do odmiany trudno flotującej przy pomocy ksantogenianów. W odpadach z osadzarki muły będą stanowiły ok. 14 %: sposób postępowania z nimi jest przedmiotem dalszych badań. Odzysk pirytu i węgla z klas ziarnowych grubszych (+0,6 mm) jest zadowalający. Podstawowym kryterium oceny zastosowanej technologii będzie jakość wydzielanych koncentratów, a ta jest funkcją celu, dla którego koncentrat będzie produkowany. Z wyników badań wiadomo, że teoretycznie możemy wydzielić z młynowych odpadów węglowych nawet 90 % pirytu, ale o zawartości poniżej 35 % siarki. Pozyskanie koncentratu, w którym zawartość siarki przekroczy 45 % jest związane praktycznie ze spadkiem uzysku tego koncentratu do ok. 20 %. Pozostała część wydzielonego pirytu posiada niższą jakość. Badania w tym zakresie, prowadzone na stole koncentracyjnym o wydajności 100 kg/h, wykonano w celu uzyskania koncentratów pirytowych dla metalurgii Zn-Pb. Przebieg i wyniki doświadczeń przedstawiono na rys. 6 i w tablicy 1. Doświadczenia potwierdzają możliwość uzyskiwania kwalifikowanych koncentratów pirytu z odpadów węglowych; rozwiązanie technologiczne ściśle zależy od potrzeb odbiorcy produktu.

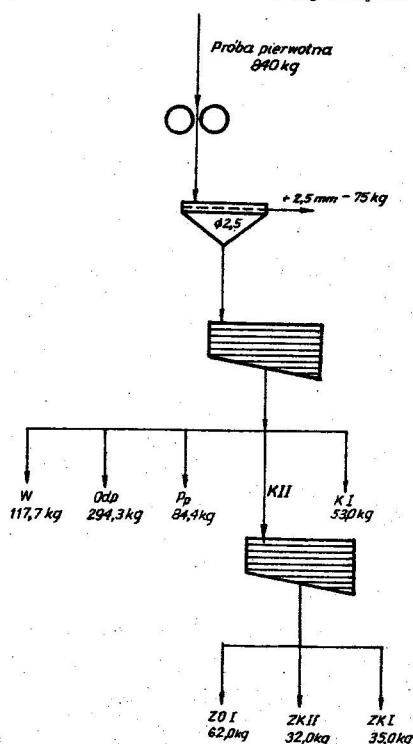
Głębokość rozdrabniania jest elementem bardzo istotnym. Zbyt głęboki przemiał powoduje pogorszenie selektywności procesu. Składniki mi-

Tablica 1

Wyniki wzbogacania młynowych odpadów węglowych na stole koncentracyjnym

Lp.	Rodzaj materiału Nazwa i symbol	Wychód		Zawartość siarki S_t^a %	Uzysk siarki S_t
1	młynowe odpady węglowe	840	-	14,02	-
2	materiał nie dokruszony klasa ziarnowa +2,5	75	-	22,30	-
3	nadawa na stół koncentracyjny	765	100,0	13,21	100,0
4	koncentrat K I	53	6,93	45,04	23,62
5	koncentrat ZK I	35	4,58	37,52	13,00
6	koncentrat ZK II	32	4,18	31,36	9,93

Sumaryczny uzysk siarki w koncentracji pirytowej wynosi 46,55 %.
Wychód koncentratów pirytowych - 15,69 %.



Rys. 6. Schemat próby wzbogacania odpadów węglowych na stole koncentracyjnym

Fig. 6. Schematic diagram of the coal-tailing separation test on a concentrating table

neralne przechodzą do klas ziarnowych, w których znajduje się węgiel: nie obserwuje się natomiast zwalniania czystych ziarn węgla i pirytu. Nie rozwiązany problemem pozostaje nadal wykorzystanie frakcji średnich $1,8-2,7 \text{ g/cm}^3$. Jako podstawowy surowiec ceramiczny mogą one być wykorzystane pod warunkiem obniżenia zawartości w nich siarki do poziomu 1 %. Zagadnienie to może być rozwiązane wyłącznie w badaniach prowadzonych na odpadzie wydzielonym w toku wzbogacania miałów energetycznych. W chwili obecnej nie można prognozować przemysłowego zastosowania tej frakcji. Usunięcie z niej jednak pirytu i węgla w procesie uzupełniającej przeróbki, stwarza gwarancję całkowicie bezpiecznego składowania tego materiału, bez potrzeby tworzenia dodatkowych zabezpieczeń i izolowania go od środowiska.

5. Wnioski

1. Wysoko zasiarczone odpady z wzbogacania miałów energetycznych mogą być poddawane przeróbce, w wyniku której wydzielili się paliwo i koncentrat piritowy. Powstające w tym procesie odpady nie różnią się składem chemicznym od gruboziarnistych odpadów wydzielanych aktualnie w procesie wzbogacania w cieczach ciężkich.
2. Dla osiągnięcia najlepszych warunków uwolnienia ziarn i zadawalających uzysków, odpad należy rozdrabniać do wielkości ziarna poniżej 3 mm. Przy takim rozdrobnieniu zachodzi zjawisko koncentrowania się pirytu i węgla w odrębnych klasach ziarnowych.
3. Podczas przeróbki młynowych odpadów węglowych w przypadku narzucenia wymagań dla paliwa $Q_i^a = 5500$ kcal/kg (23 MJ/kg) uzysk jego w koncentracji wyniesie około 60 %, a zapopielenie A^a ok. 12 %. Uzysk siarki S_t^a w koncentracji piritowej osiąga 80 %, przy zawartości pirytu rzędu 70 %.
4. Podniesienie jakości koncentratów pirytu i paliwa wiąże się z obniżeniem ich uzysku, przy czym założenia dla otrzymywania koncentratów odpowiedniej jakości winny być podyktowane wyborem decyzji o kierunku wykorzystania koncentratów. Badania w tym zakresie wymagają doświadczeń prowadzonych w skali wielkolaboratoryjnej na materiale odpadowym o własnościach identycznych do wydzielanych w procesie wzbogacania projektowanym dla miałów KWK Siersza.
5. Możliwości badań wymienionych we wniosku 4, a także dalszych prób bezodpadowego przerobu odpadów wzbogacania miałów energetycznych, mogą być zrealizowane w oparciu o zakład doświadczalny przy pilotowanym zakładzie wzbogacania miałów KWK Siersza.

Literatura

1. Power, A special report: Coal cleaning to improve boiler performance and reduce SO_2 emissions; By Paul S. Baur Assistant Editor. Vol. 125 No 9, september 1981.
2. Średniawa J.: Zmniejszenie emisji dwutlenku siarki poprzez mechaniczne wzbogacanie zasiarczonych węgla energetycznych. XIX Krakowska konferencja nauk.-tech. przeróbki kopalin, Krościenko 1985, wyd. AGH Kraków 1985.
3. Założenia Techniczno-Ekonomiczne - Pilotowy Zakład Odsiarczania Miału KWK SIERSZA. GBSiP Przeróbki Węgla SEPARATOR Katowice 1985.
4. Pilch W., Biernat J., Otrzymywanie wysokojakościowych koncentratów piritowych z produktów odpadowych. Przemysł Chemiczny 44, nr 6, 1965.

5. Lupa Z., Laskowski J., Odsiarczanie węgla w separatorach fluidyzacyjnych. Fiz.-chem. Problemy Przeróbki Kopalin, Zeszyt nr 10, Wrocław 1976.
6. Pilch W., Blaschke Z., Zastosowanie separacji magnetycznej do wydzielania pirytu z węgla. Przegląd Górny. 1972 nr 4 s. 149-152.
7. Blaschke W., Górski L., Mokrzycki M., Suwała W., Technologiczne możliwości uzyskania koncentratów pirytowych z odpadów niektórych kopalń węgla kamiennego. Przegląd Górny. 1984 nr 12 s. 433-437.
8. Girczys J. i inni, Aktualizacja charakterystyki odpadów pirytowych powstających w młynach misowo-rolkowych. Sprawozdanie Ośrodka Wzbogacania Kopalin GIG, Katowice 1984.
9. Lekki J., Chmielewski T., Fizykochemiczne własności pirytów węglowych w KWK Siersza w aspekcie ich flotacji ksantogenianem. Sprawozdanie I.G.Pol.Wrocł., Listopad 1985,

ABSTRACT

Girczys J., 1986. The three-product processing of sulfated coal cleaning tailings. Physicochem. Probl. Miner. Process., 18; 107-116 (polish text).

Having been crushed, sulfated coal tailings were subjected to both size-grading & gravimetric analysis. Close examination shows that pyrite & coal become concentrated in separate size grades & gravimetric fractions. On the basis of grades & fractions distinguished, the possible separation of pyrite concentrates, carbonaceous shale & coal was determined.

СОДЕРЖАНИЕ

Я.Гирчис, 1986. Трехпродуктная переработка сульфативных угольных отходов. Физико-химические вопросы обогащения, 18; 107-116.

На основании состава десимметрических выделяемых фракций из сульфативных угольных отходов, которые ранее были подвергнуты дроблению, определена возможность получения квалифицированных концентратов, топлива, сланцов и пирита.