



Iwona JELONEK\*, Zbigniew JELONEK\*\*

## Wpływ parametrów petrograficznych węgla kamiennych na jakość koksu metalurgicznego

Streszczenie: Badania związane z jakością węgla kamiennych koncentrują się w głównej mierze na analizie fizykochemicznej, w której skład wchodzi oznaczenie zawartości popiołu, siarki, części lotnych, wilgoci i wartości opalowej. Do chwili obecnej są to podstawowe parametry, na których oparta jest polska norma (PN-82/87002) klasyfikująca polskie węgle kamienne na poszczególne typy. Uzupełniająco, lecz nie dla wszystkich pobieranych prób, wykonuje się analizę elementarną, która dostarcza informacji na temat zawartości podstawowych pierwiastków wchodzących w skład substancji organicznej paliw stałych, czyli węgla, wodoru, azotu, tlenu oraz siarki. Powstało wiele opracowań, które bez wątpienia wnoszą bezcenne informacje z uwagi na ogromną ilość danych, lecz jak sygnalizują sami autorzy, istnieje ciągły brak informacji na temat petrografii węgla, a także informacji na temat właściwości koksotwórczych (Probiez i in. 2012) czy też informacji na temat samego koksu otrzymanego z pojedynczych węgla w wyniku testów otrzymanych na przykład w instalacji Karbotest, czy też z prób skrzynkowych, które umieszcza się bezpośrednio w baterii koksowniczej. W artykule omówiono wpływ budowy petrograficznej na jakość koksu metalurgicznego. Analizy wykonano na przykładzie węgla koksowego pochodzącego z kopalń: Pniówek, Zofiówka, Borynia i Krupiński, z których komponowane są mieszanki węgla stosowanego do produkcji koksu w zakładach koksowniczych Przyjaźń i Radlin. Na podstawie stopnia uwęglenia oraz parametrów fizykochemicznych zaklasyfikowano dany węgiel do danego typu stosując polską oraz międzynarodową klasyfikację węgla w pokładzie (UN/ECE 1995). Przeprowadzono prognozę termomechanicznych właściwości koksu CSR i CRI według autorskiej metody CCP, którą porównano z wynikami otrzymanymi klasyczną metodą Nippon Steel Corporation.

Słowa kluczowe: węgiel kamienny, macerały, refleksyjność wityryny, koks metalurgiczny, CSR, CRI

\* Dr hab., Uniwersytet Śląski, Wydział Nauk o Ziemi, Katowice; e-mail: iwona.jelonek@us.edu.pl

\*\* Mgr, Uniwersytet Śląski, Wydział Nauk o Ziemi, Katowice; PetroCoal.pl;  
e-mail: zbigniew@jelonek.edu.pl; biuro@petrocoal.pl

## **The influence of petrographic properties of bituminous coal on the quality of metallurgical coke**

Abstract: Studies on the quality of bituminous coal are mainly focused on physico-chemical analysis, examining the ash content, sulphur content, volatile matter content, moisture content, and the Net Calorific Value of coal. Until now, the above mentioned parameters form the basis of the Polish Standard PN-82/87002, on the basis of which individual types of bituminous coal are determined. In addition, an elemental analysis, providing information about the content of primary elements in the organic matter of solids, i.e. coal, hydrogen, nitrogen, oxygen, and sulphur, is carried out for the selected samples. This issue has been studied by many authors, which undoubtedly provide invaluable knowledge due to the huge amount of data, but, as the authors themselves indicate, the knowledge of the petrography of coal, coking properties (Probierz et al. 2012) and finally the coke obtained from individual coal types (based on tests carried out using the Karbotest installation or the so-called „box tests” performed in the coke oven battery) is still very limited. The article discusses the impact of petrographic composition on the quality of metallurgical coke. The analysis was performed using samples of coking coal from the following mines: Pniówek, Zofiówka, Borynia, and Krupiński. The mentioned coal types are used to produce coke mixtures used for the production of coke in the Przyjaźń and Radlin coking plants. Based on the rank of coal and physicochemical parameters, the mentioned coal types were classified according to the Polish classification and the UN/ECE International Classification of In-Seam Coals (UN/ECE 1995). The prediction of thermomechanical properties of coke (CSR and CRI) performed according to the original CCP method were compared with the results obtained using the classical method of Nippon Steel Corporation.

Keywords: bituminous coal, macerals, vitrinite reflectance, metallurgical coke, CSR, CRI

### **Wprowadzenie**

Wymagania dotyczące jakości koksu stawiane przez jego odbiorców oraz wyczerpujące się zasoby najlepszego do koksovania węgla ortokokсового zmuszają branżę koksoowniczą do podejmowania działań, które pozwolą ograniczyć wykorzystanie najlepszych węgla i jednocześnie wyprodukować dobry jakościowo koks. W tym celu niezbędne jest szczegółowe poznanie cech petrograficznych i fizykochemicznych węgla, co ułatwi komponowanie mieszanek węglowych oraz pozwoli przewidzieć jakość produkowanego koksu. W związku z tym dla producentów węgla kokсового bardzo ważne są parametry kokсотwórcze oraz informacja o jakości węgla w złożu. Dlatego rutynowo wykonywane są analizy, które dostarczają informacji na temat jakości węgla na podstawie parametrów petrograficznych i fizykochemicznych.

### **1. Właściwości petrograficzne i parametry jakościowe węgla**

Węgiel to skała organiczna, której skład zależy między innymi od wyjściowego materiału oraz od procesów wpływających na jego stopień uwęglenia. Międzynarodowy Komitet Petrologii Węgla (International Committee for Coal and Organic Petrology, ICCP) na podstawie badań przeprowadzonych w ciągu ostatnich dziesięcioleci, opracował obecnie obowiązującą i zatwierdzoną we wszystkich krajach terminologię i klasyfikację petrograficzną węgla kamiennego ICCP System 1994 (ICCP 1998, 2001; Sýkorová i in. 2005). Na tej podstawie zgodnie z ogólnie przyjętą nomenklaturą w petrografii węgla wyróżnia się: litotypy, mikrolitotypy, macerały, karbomineryty oraz minerały i skały. W celu odpowiedniej

klasyfikacji typów węgla w pokładzie według międzynarodowej klasyfikacji węgla ECE (1995) i zbadania genezy oraz warunków powstawania, węgiel charakteryzowany jest zarówno poprzez cechy makroskopowe i bardziej szczegółowo poprzez cechy mikroskopowe plus ciepło spalania. Uzupełniająco, w celu określenia przydatności węgla w różnych procesach technologicznych oraz jego wykorzystania jako paliwa i źródła energii, wykonuje się analizę parametrów jakościowych węgla.

### 1.1. Parametry jakościowe węgla

Przy ocenie jakości węgla pod kątem użytecznego zastosowania brane są pod uwagę metody petrograficzne i fizykochemiczne. Otrzymane tymi metodami wskaźniki niekiedy mają charakter bardziej uniwersalny, który jest niezależny od kierunku wykorzystania węgla (np. ocena zawartości wilgoci czy popiołu), innym razem są to wskaźniki o charakterze specjalnym, gdzie węgiel wykorzystywany jest do określonych procesów technologicznych (np. ciśnienie rozprężania dla węgla koksowego).

Wskaźniki (parametry), za pomocą których dokonuje się oceny jakości węgla:

- dla parametrów charakteryzujących ogólne cechy węgla (uniwersalne), które uzyskuje się podczas wykonywania analizy technicznej to: zawartość wilgoci, zawartość popiołu, zawartość części lotnych, ciepło spalania, wartość opałowa;
- dla parametrów, które charakteryzują skład pierwiastkowy otrzymywany w wyniku analizy elementarnej to zawartość: węgla, wodoru, tlenu, azotu, siarki, fosforu i chloru (wykonywane uzupełniająco);
- dla parametrów otrzymywanych w wyniku analizy technologicznej węgla dla określenia własności koksowniczych węgla to: zdolność spiekania (RI), wskaźnik wolnego wydymania (SI), własności dylatometryczne, np. kontrakcja (a) i dylatacja (b), ciśnienie rozprężania;
- dla parametrów charakteryzujących analizę fizyczną: gęstość pozorna, gęstość rzeczywista, własności mechaniczne, np. wytrzymałość na ścinanie, podatność przemiałowa.

Mając do dyspozycji tak szeroki wachlarz analiz petrograficznych i parametrów fizykochemicznych oraz bardzo dużą ilość wyników na wszystkich kopalniach należących do Jastrzębskiej Spółki Węglowej SA na bieżąco powstaje baza danych, która jest podstawą przy projektowaniu numerycznego modelu złoża za pomocą oprogramowania CAD z nakładką Geolisp. Nowością od 2016 roku jest wprowadzenie do bazy danych informacji na temat termomechanicznych właściwości koksu CSR i CRI opartych na właściwościach petrograficznych wykonywanych na próbkach pobranych z rdzeni wiertniczych, gdzie mała ilość uzyskanego węgla nie pozwala na przeprowadzenie metod ogólnie dostępnych.

## 1.2. Cechy petrograficzne

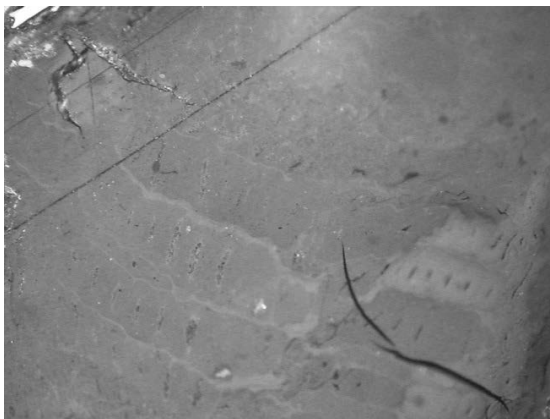
### 1.2.1. Wpływ stopnia uwęglenia na jakość koksu

Stopień uwęglenia to parametr, który jest niezbędny do określenia możliwości użytkowego zastosowania danego węgla, ponieważ, gdy znana jest jego wartość, można ocenić, czy nadaje się on np. do procesu koksowania, zgazowania, czy też powinien być przeznaczony dla energetyki (Kruszewska i Dybova-Jachowicz 1997). Parametr ten ściśle koresponduje z refleksyjnością, to znaczy z wskaźnikiem zdolności odbicia światła od powierzchni wityryny. Stopień uwęglenia wzrasta proporcjonalnie ze wzrostem refleksyjności, oprócz tego wzrost stopnia uwęglenia powoduje spadek zawartości części lotnych w węglu (Chruściel 1976; Heilpern 1997; Stach i in. 1982). Stopień uwęglenia podczas procesów karbonizacji ma wpływ na wydajność produkowanego koksu. Uwęglenie wpływa na kształt i anizotropię komponentów masy koksowej. Koks, który powstaje z węgla o niższym stopniu uwęglenia, najczęściej uzyskuje strukturę „piankową” z powodu nadmiernego uwalniania gazu podczas karbonizacji i późnego skurczu, przez co może być słaby i kruchy. W przypadku węgla o wysokim stopniu uwęglenia (wyższe niż bitumiczne) nie stają się one odpowiednio „płynne”, w wyniku czego spada moc procesu karbonizacji. Wpływ stopnia uwęglenia na proces powstawania koksu jest ściśle związany ze strukturą molekularną węgla (Taylor i in. 1998). Wraz ze wzrostem stopnia uwęglenia wzrasta stopień uporządkowania lamel aromatycznych oraz ich rozmiar (Roga i Tomków 1971). Węgłe średnio uwęglone wykazują mniejszą sztywność w wyniku zaniku wiązań poprzecznych, łączących uporządkowane warstwy pierścieni aromatycznych. W związku z tym lamele aromatyczne węgla koksowych wykazują największą ruchliwość i wystarczająco duże rozmiary, co przejawia się ich zdolnością do przechodzenia w stan plastyczny i spiekania. Węgłe te posiadają często skrajne wartości niektórych fizycznych i chemicznych właściwości, np. maksymalną spiekalność i minimalną wytrzymałość mechaniczną (Van Krevelen i Schuyer 1959; Taylor i in. 1998; Roga i Tomków 1971).

### 1.2.2. Znaczenie składu macerałowego a jakość koksu

Budowę petrograficzną węgla kamiennego odzwierciedlają macerały z grupy wityryny, liptyryny i inertyny (ICCP 1998, 2001; ISO 2005), które charakteryzują się odmiennymi właściwościami fizykochemicznymi oraz technologicznymi, uwarunkowanymi na etapie tworzenia się węgla (Kruszewska i Dybova-Jachowicz 1997). Właściwości te zależą od wyjściowego materiału roślinnego, z jakiego powstał dany macerał, oraz rodzaju basenu sedymentacyjnego, w którym materia organiczna się gromadziła. Istotny wpływ miała również temperatura, ciśnienie i czas powstawania (Stach i in. 1982). Ponadto w budowie petrograficznej węgla występują także różnice w składzie elementarnym i budowie poszczególnych macerałów, przejawiające się różnicą w zawartości węgla, tlenu i wodoru (Jasieńko i in. 1995).

Macerały z grupy wityryny (rys. 1, 2) wykazują najlepsze właściwości koksotwórcze, co jest niezwykle ważne ze względu na ich znaczny udział w węglach przeznaczonych do koksowania. Wityrynit jest głównym reaktywnym składnikiem węgla, w procesie karbonizacji pełni funkcję spajającą poszczególne elementy masy koksowej (Taylor i in. 1998).



Rys. 1. Macerał z grupy wityrnytu: telinit, światło białe odbite w immersji olejowej, pow.  $\times 50$

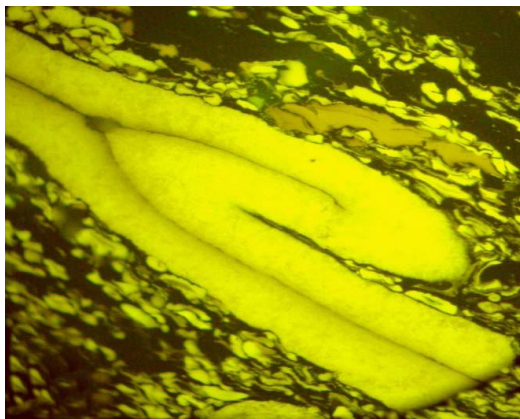
Fig. 1. Vitrinite (telinite), incident light, immersion oil, ob.  $\times 50$



Rys. 2. Macerał z grupy wityrnytu: telinit, światło białe odbite w immersji olejowej, pow.  $\times 50$

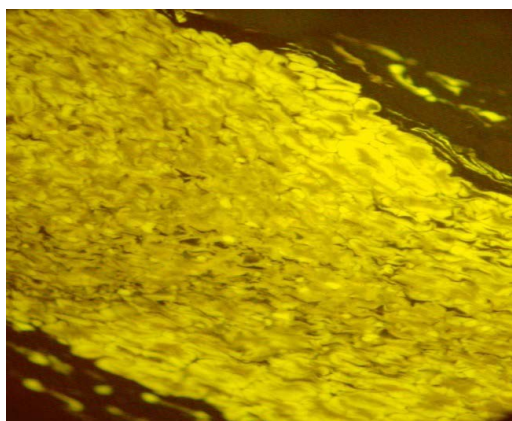
Fig. 2. Vitrinite (telinite), incident light, immersion oil, ob.  $\times 50$

Macerały z grupy liptynytu charakteryzują się dużą plastycznością podczas procesu koksowania, odpowiedzialne są za tworzenie się porów w masie koksowej (Kruszewska 2005). Grupa liptynytu wykazuje wysoką reaktywność chemiczną, w czasie karbonizacji upłynnia materiały węglowe (Pearson 1985). Jednakże sporynit (rys. 3, 4) i kutynit są stosunkowo odporne na termiczny rozkład i przez pewien czas nie ulegają przemianom, podczas gdy wityrnyty osiąga już stan plastyczny. Wpływa to na rozkład powstających porów oraz na ich kształt i rozmiar, które z kolei mogą wpływać na reaktywność i stabilność koksu (Taylor i in. 1998).



Rys. 3. Macerał z grupy liptynitów: megasporynit, światło ultrafioletowe odbite w immersji olejowej, pow.  $\times 50$

Fig. 3. Liptinite (macrosporinite), fluorescence mode, immersion oil, ob.  $\times 50$

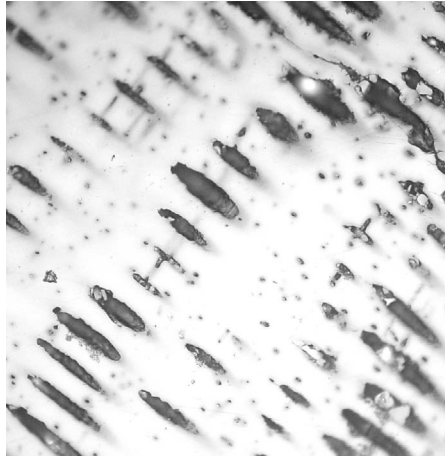


Rys. 4. Macerał z grupy liptynitów: sporynit, światło ultrafioletowe odbite w immersji olejowej, pow.  $\times 50$

Fig. 4. Liptinite (sporinite), fluorescence mode, immersion oil, ob.  $\times 50$

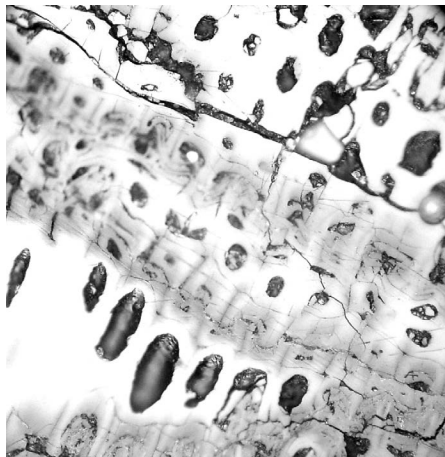
Macerały grupy inertynitu (rys. 5, 6) w zależności od wykazywanej refleksyjności mogą różnić się reaktywnością chemiczną – od umiarkowanej po całkowity brak reaktywności (Kruszewska 1989). Grupa inertynitu charakteryzuje się stosunkowo wysoką zawartością węgla i wodoru oraz znacznie podwyższonym poziomem aromatyzacji. Inertną część inertynitu w masie koksowej stanowi fuzynit i wysokorefleksyjny semifuzynit, które tworzą w strukturze koks stałe komponenty z ostrymi granicami, mogące w tych miejscach (na styku z masą koksową) ulegać spękanom. Niewielkie ilości inertynitu o małych rozmiarach, np. inertodetrynit, obecne w koksie, zwiększają jego wytrzymałość, pobudzają w swoim sąsiedztwie wzrost rozmiaru anizotropowych domen oraz zwiększają zakres plastyczności węgla o wysokiej zawartości części lotnych (Taylor i in. 1998).





Rys. 5. Macerał z grupy inertynitu: fuzynit, światło białe odbite w immersji olejowej, pow.  $\times 50$

Fig. 5. Inertinite (fusinite), incident light, immersion oil, ob.  $\times 50$



Rys. 6. Macerał z grupy inertynitu: fuzynit, światło białe odbite w immersji olejowej, pow.  $\times 50$

Fig. 6. Inertinite (fusinite), incident light, immersion oil, ob.  $\times 50$

## **2. Parametry jakościowe koksu istotne dla jego odbiorców.**

**Wilgoć**, która jest obecna w koksie, znacząco wpływa na spadek wydajności wielkiego pieca. Obniżenie jej zawartości o 1% w wyprodukowanym koksie prowadzi do zwiększenia o 5% produktywności wielkiego pieca (Hereźniak i in. 2011; Żarczyński i in. 2012). Natomiast jej bardzo niska zawartość w koksie wpływa na wzrost zapylenia podczas niektórych

operacji technologicznych, tj. sortowania koksu, jego transportu oraz rozładunku, co zmusza do prowadzenia kosztownego odpylania. Dlatego też zawartość wilgoci w koksie powinna wynosić 3–4% i jednocześnie wykazywać dużą stabilność (Großpietsch i Lungen 2001; Ozga-Blaschke 2003).

**Popiół** to niepożądany składnik koksu, szczególnie tego o przeznaczeniu wielkopieczym, gdyż powoduje wzrost ilości powstającego żużla (co przekłada się na większe zużycie koksu), ponadto negatywnie wpływa na wartość opałow koksu. Oprócz tego, wysoka ilość popiołu w koksie sprawia, że koks staje się bardziej reaktywny (Ozga-Blaschke 2003) oraz mniej wytrzymały, co również ma istotne znaczenie w procesach zachodzących w wielkim piecu (Karcz 1991). Wyższa o 1% zawartość popiołu w koksie prowadzi do większego jego zużycia (o 1,5–2,5%) w procesie wielkopieczym oraz obniża produktywność pieca (o 2,0–2,5%) (Roga i Tomków 1971). Europejski rynek zbytu wymaga, aby zawartość popiołu w koksie mieściła się w przedziale 9–11% (Großpietsch i Lungen 2001; Michalik i Bronny 2001).

**Części lotne**, które są zawarte w koksie, dostarczają informacji na temat jego stopnia wyprażenia. Dlatego też zawartość części lotnych w koksie ściśle zależy od czasu trwania procesu karbonizacji węgla, jego temperatury (Karcz 1991) oraz równego ogrzewania wsadu węglowego w komorze koksowniczej. Odpowiednio przygotowany koks zawiera 0,9–1,1% części lotnych ( $V^{daf}$ ) (Ozga-Blaschke 2003).

**Siarka** to najbardziej niepożądany składnik koksu, ze względu na niekorzystny wpływ, jaki wywiera podczas procesów wielkopieczym. Na przykład podwyższona zawartość siarki sprawia, że powstający metal jest „kruchy na gorąco” (Ozga-Blaschke 2003). Siarka obecna w koksie ma szkodliwy wpływ na środowisko naturalne (Karcz 1991). Wyższa o 0,1% zawartość siarki ( $S_t^d$ ) w koksie przyczynia się do obniżenia wydajności wielkiego pieca o 2–3% (Karcz 1991; Ozga-Blaschke 2003). Siarka powoduje również szybszą korozję różnych urządzeń oraz zanieczyszcza katalizatory. Zawartość siarki całkowitej w kokсах powstałych z polskich węgla wynosi zwykle 0,7–1,1% (Karcz 1991).

**Fosfor** to kolejny składnik, który również niekorzystnie wpływa na jakość surówki żelaza, gdyż powoduje tzw. kruchość na zimno (Chmielniak i in. 1986; Bątopek-Giesa i in. 2001; Ozga-Blaschke 2003). Znaczna ilość fosforu obecnego w koksie przechodzi w procesie wielkopieczym do surówki żelaza (około 98%), dlatego ważne jest, aby taki koks posiadał możliwie jak najniższą zawartość tego składnika, gdyż usuwanie fosforu w procesie produkcyjnym jest skomplikowane i wymaga sporych nakładów finansowych (Heilpern 1998; Ozga-Blaschke 2003). Rynek europejski wymaga, aby zawartość fosforu w koksie wielkopieczym nie była wyższa niż 0,06% (Bątopek-Giesa i in. 2001).

**Chlor** jest składnikiem koksu powodującym pogorszenie jakości ścieków, które powstają w wyniku oczyszczania gazu wykorzystywanego w procesie wielkopieczym. Dlatego też odbiorcy koksu o przeznaczeniu wielkopieczym wymagają niskiej zawartości chloru w pozyskiwanym koksie (Ozga-Blaschke 2003).

**CRI (Coke Reactivity Index)** jest wskaźnikiem reakcyjności koksu względem dwutlenku węgla ( $CO_2$ ), co ma istotne znaczenie, ze względu na rolę koksu, jaką pełni w niskich partiach wielkiego pieca, mianowicie zapewnia odpowiednią gazoprzepuszczalność słupa materiału wsadowego. Niska reakcyjność koksu powoduje, że jest on bardziej odporny na



procesy zgazowania występujące w warunkach wielkopieczowych. Przyjmuje się, że wartość wskaźnika CRI nie powinna przekroczyć 31% (rynek europejski) lub 28% (rynek amerykański) (Ozga-Blaschke 2003).

**CSR** (*Coke Strength after Reaction*) to wskaźnik wytrzymałości poreakcyjnej koksu, który jest większy przy niższych wartościach wskaźnika reakcyjności koksu (CRI). Im wyższa jest wartość CSR, tym niższe jest zużycie materiału redukującego (koks oraz pył węglowy) w wielkim piecu, dlatego też wymagane jest, aby wartość wskaźnika wytrzymałości poreakcyjnej (CSR) przekraczała 60% (Ozga-Blaschke 2003).

**Mikum 10** to wskaźnik ścieralności koksu, którego wartość, wymagana przez europejskich odbiorców koksu, powinna mieścić się w granicach 5–7% (Michalik i Bronny 2001; Kosewska i Wróblewska 2001; Ozga-Blaschke 2003).

**Mikum 40** jest wskaźnikiem wytrzymałości koksu, który w pewnym stopniu odzwierciedla jego wytrzymałość w momencie transportu i rozładunku. Europejscy odbiorcy koksu wielkopieczowego wymagają, aby wartość tego wskaźnika ( $M_{40}$ ) mieściła się w granicach 65–87% (Michalik i Bronny 2001; Kosewska i Wróblewska 2001; Ozga-Blaschke 2003).

### 3. Przedmiot, zakres i zastosowana metodyka badań

#### 3.1. Charakterystyka materiału badań

W pracy zostały zbadane węgle przeznaczone do koksowania, w tym pojedyncze węgle i mieszanki węglowe oraz koksy powstałe z pojedynczych węgli (otrzymane w warunkach laboratoryjnych) i dwóch mieszanek węglowych (powstałe w procesie produkcyjnym w skali przemysłowej). Materiał badawczy pozyskany został z koksowni Przyjaźń oraz koksowni Radlin, dzięki uprzejmości pracowników poszczególnych zakładów.

Koksownie posiadają odmienne systemy wypełniania komór koksowniczych:

- Koksownia Przyjaźń – system zasypowy,
- Koksownia Radlin – system ubijany.

Materiał węglowy otrzymany z powyższych zakładów pochodzi z czterech kopalń: Pniówek, Zofiówka, Borynia i Krupiński, które należą do Jastrzębskiej Spółki Węglowej SA.

#### 3.2. Metodyka badań

Do analiz petrograficznych przygotowano zglądy zgodnie z obowiązującą normą ISO, zarówno z materiału badawczego otrzymanego z koksowni Przyjaźń (węgle z czterech kopalń, mieszanka węglowa, koksy z poszczególnych węgli i koks z mieszanki węglowej), jak i z materiału otrzymanego z koksowni Radlin (węgle z czterech kopalń, mieszanka węglowa, koksy z poszczególnych węgli i koks z mieszanki węglowej). Łącznie wykonanych zostało dwadzieścia zglądów, z czego osiem to zglądy ziarnowe z pojedynczych węgli,

dwa zgłady ziarnowe z mieszanek węglowych oraz dziesięć zgładów kawałkowych kokсів, w tym osiem z kokсів powstałych z pojedynczych węgli i dwa zgłady z kokсів wyprodukowanych z mieszanek węglowych.

Badania termomechanicznych właściwości koksu CSR, CRI zostały przeprowadzone autorską metodą, która stanowi *know how*, ma charakter poufny i podlega ochronie prawnej przez Uniwersytet Śląski. Jest to unikalna formuła/wynalazek w skali światowej niewzruszająca się na żadnej z dotychczas stosowanych metod. Opiera się na założeniu, że obiektywnie, reaktywność poszczególnych składników zarówno w indywidualnych węglach, jak i mieszanek węglowych jest pochodną stopnia ich aromatyzacji, określanym jedną z metod petrograficznych, którą opracowano w skali przemysłowej na potrzeby niniejszego wynalazku niezbędnego do prognozy termomechanicznych właściwości koksu.

Pozostałe analizy fizykochemiczne przeprowadzono w akredytowanym laboratorium gdzie zastosowano procedury obowiązujące według norm ISO.

## 4. Wyniki badań

### 4.1. Analizy fizykochemiczne węgli

Wyniki analizy fizykochemicznej pojedynczych węgli i mieszanek węglowych przedstawiono w tabeli 1.

### 4.2. Analiza stopnia uwęglenia badanego węgla

#### *Koksownia Przyjaźń*

Dla próbki z kopalni Pniówek średnia refleksyjność wityrynytu wyniosła 1,094% przy odchyleniu standardowym 0,0531. Reflektogram tej próbki węgla zawiera IV klasy, z wyraźną dominacją przedziału 1,05–1,13%.

W próbce z kopalni Zofiówka średnia refleksyjność wityrynytu wyniosła 1,294% (jest to także najwyższa refleksyjność spośród badanych węgli, otrzymanych z koksowni Przyjaźń) przy odchyleniu standardowym 0,0710. Reflektogram próbki tego węgla zawiera VI klas, gdzie wyraźnie dominuje przedział 1,31–1,42%.

Dla próbki węgla z kopalni Borynia średnia refleksyjność wyniosła 1,223% przy odchyleniu standardowym 0,0511. Reflektogram próbki węgla z KWK Borynia posiada VI klas, z dominacją przedziału 1,22–1,33%.

W próbce węgla z kopalni Krupiński została odnotowana najniższa średnia refleksyjność spośród wszystkich badanych węgli i wyniosła 0,812% przy odchyleniu standardowym 0,0501. Reflektogram dla węgla z KWK Krupiński posiada V klas, z dominacją przedziału 0,81–0,83%.

Średnia wartość refleksyjności mieszanki węglowej, skomponowanej przez koksownię Przyjaźń, wyniosła 1,123%, przy odchyleniu standardowym 0,2067. Reflektogram dla tej

TABELA 1. Wyniki analizy fizykochemicznej pojedynczych węgli i mieszanek węglowych, otrzymanych z koksowni Przyjaźń i Radlin

TABLE 1. Chemical and physical properties of the individual coals and analyzed coal blends from the Przyjaźń and Radlin coking plants

Parametry	Koksownia Przyjaźń					Koksownia Radlin				
	mieszanka węglowa	węgiel Zofiówka	węgiel Borynia	węgiel Pniówek	węgiel Krupiński	mieszanka węglowa	węgiel Zofiówka	węgiel Borynia	węgiel Pniówek	węgiel Krupiński
$W_t^r$ [%]	9,1	9,8	10,6	9,7	7,7	9,2	10,6	10,3	8,1	7,6
$A^d$ [%]	5,5	6,7	7,8	7,3	8,1	5,6	5,7	6,4	6,8	8,2
$V^{daf}$ [%]	21,9	23,7	23,6	26,5	35,3	24,4	23,0	24,6	27,6	36,4
$S_t^d$ [%]	0,39	0,59	0,55	0,58	0,61	0,50	0,67	0,61	0,64	0,63
$P^d$ [%]	0,014	0,069	0,044	0,062	0,061	0,029	0,022	0,069	0,040	0,050
$Cl^a$ [%]	0,11	0,13	0,15	0,15	0,18	0,10	0,10	0,14	0,15	0,18
a	20	19	21	20	28	20	18	24	22	18
b	43	85	120	138	21	42	83	133	149	20
RI	63	73	73	76	62	79	78	81	84	79
SI	8,0	8,0	7,5	7,5	8,0	6,5	8,0	7,5	7,5	6

Objaśnienia:  $W_t^r$  – zawartość wilgoci,  $A^d$  – zawartość popiołu,  $V^{daf}$  – części lotne,  $S_t^d$  – zawartość siarki,  $P^d$  – zawartość fosforu,  $Cl^a$  – zawartość chloru, a – kontrakcja, b – dylatacja, RI – zdolność spiekania według Rogi, SI – wskaźnik wolnego wydymania.

próbki wykazuje liczne zakresy refleksyjności, z dominacją przedziałów 0,86–0,92% oraz 1,13–1,26%.

### Koksownia Radlin

Średnie wartości refleksyjności dla badanych próbek węgla otrzymanych z koksowni Radlin są bardzo zbliżone do tych, otrzymanych z koksowni Przyjaźń.

Dla próbki węgla z kopalni Pniówek średnia refleksyjność wyniosła 1,095%, przy odchyleniu standardowym wynoszącym 0,0514. Reflektogram dla węgla z KWK Pniówek zawiera IV klasy, z dominacją przedziału 0,96–1,12%.

Średnia refleksyjność dla próbki węgla z KWK Zofiówka wyniosła 1,312%, przy odchyleniu standardowym 0,0532. Reflektogram dla tego węgla posiada VI klas, z dominacją przedziału 1,26–1,36%.

Węgiel z kopalni Borynia uzyskał średnią refleksyjność 1,228%, przy odchyleniu standardowym 0,0591. Reflektogram tej próbki przedstawia VI klas, z dominacją przedziału 1,22–1,26%.

Dla próbki węgla z KWK Krupiński otrzymano średnią refleksyjność o wartości 0,825% oraz odchylenie standardowe wynoszące 0,0513. Reflektogram dla tej próbki zawiera VII klas, z wyraźną dominacją przedziału 0,81–0,89%.

Średnia wartość refleksyjności mieszanki węglowej, utworzonej w koksowni Radlin wyniosła 1,124%, przy odchyleniu standardowym wynoszącym 0,1212. Reflektogram dla próbki z mieszanki węglowej posiadał wiele zakresów refleksyjności, jednakże dominujący był przedział 1,03–1,12%.

### 4.3. Analiza macerałowa badanego węgla

Analiza została przeprowadzona łącznie na dziesięciu próbkach, w tym osiem próbek to zgłady wykonane z pojedynczych węgli (po cztery z każdej koksowni), natomiast dwie pozostałe próbki powstały z mieszanek węglowych, skomponowanych w koksowniach Przyjaźń i Radlin.

Na każdej próbce wykonanych zostało 500 pomiarów punktowych, oznaczając przy tym grupę wityrytu, liptynytu oraz całkowitego inertynitu, który dodatkowo został rozdzielony na reaktywny i inertny inertynit. Analiza obejmowała również identyfikację materii mineralnej oraz oznaczenie zawartości pirytu.

#### Koksownia Przyjaźń

Wyniki analizy macerałowej, otrzymane z poszczególnych węgli i mieszanki węglowej z koksowni Przyjaźń, zostały przedstawione w tabeli 2.

TABELA 2. Zawartość poszczególnych grup macerałów i materii mineralnej w próbkach węglowych z koksowni Przyjaźń

TABLE 2. Maceral group and mineral content in analyzed samples from the coking plant Przyjaźń

Kopalnia	Wityryt	Liptynit	Reaktywny inertynit	Inertny inertynit	Inertynit (suma)	Piryt	Materia mineralna
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
Pniówek	69,1	5,3	23,5	0,9	24,4	–	1,2
Zofiówka	61,2	2,5	6,6	29,0	35,6	–	0,7
Borynia	62,2	1,9	12,2	19,4	31,6	0,3	4,0
Krupiński	68,5	10,6	3,2	14,5	17,7	–	3,2
Mieszanka	53,9	8,3	28,0	5,1	33,1	–	4,7

#### Koksownia Radlin

Wyniki analizy macerałowej, otrzymane z poszczególnych węgli i mieszanki węglowej z koksowni Radlin, zostały przedstawione w tabeli 3.

TABELA 3. Zawartość poszczególnych grup macerałów i materii mineralnej w próbkach węglowych z koksowni Radlin

TABLE 3. Maceral group and mineral content in analyzed samples from the coking plant Radlin

Kopalnia	Witrynit	Liptynit	Reaktywny inertynit	Inertny inertynit	Inertynit (suma)	Piryt	Materia mineralna
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
Pniówek	66,3	4,5	12,7	8,7	21,4	1,1	6,7
Zofiówka	57,1	0,8	6,7	28,6	35,3	0,7	6,1
Borynia	66,5	1,9	4,1	21,5	25,6	–	6,0
Krupiński	59,6	12,0	3,6	20,7	24,3	–	4,1
Mieszanka	53,3	4,2	31,4	6,1	37,5	–	5,0

#### 4.4. Prognoza CSR i CRI na podstawie analizy petrograficznej CCP

Określenie wytrzymałości i reakcyjności koksu przeprowadzono za pomocą uzyskanych wartości  $\sum$ ReScan %, ReScan % i VRr %, które stanowią składowe do otrzymanych wartości prognozowania wytrzymałości (CSR) i prognozowania reakcyjności koksu (CRI). Dane zestawiono w tabeli 4.

TABELA 4. Refleksyjność witrynitów, macerałów indywidualnych węgli oraz mieszanek węglowych

TABLE 4. Vitrinite reflectance and all maceral reflectance values (individual coals and coal blends)

Parametry	Koksownia Przyjaźń					Koksownia Radlin				
	mieszanka węglowa	węgiel Zofiówka	węgiel Borynia	węgiel Pniówek	węgiel Krupiński	mieszanka węglowa	węgiel Zofiówka	węgiel Borynia	węgiel Pniówek	węgiel Krupiński
VRr	1,123	1,294	1,223	1,094	0,812	1,124	1,312	1,228	1,095	0,825
ReScan	1,136	1,251	1,237	1,181	0,740	1,141	1,363	1,345	1,191	0,769
$\sum$ ReScan	84,6	90,2	82,8	76,0	69,2	85,2	75,6	76,4	75,6	70,6
Prognoza CSR	63,5	61,7	62,2	53,0	43,8	62,9	59,6	63,1	52,0	44,3
Prognoza CRI	27,5	21,5	27,6	32,5	40,5	28,7	29,0	30,2	33,2	39,7

Objaśnienia: VRr – refleksyjność witrynitów w próbce, ReScan – skan refleksyjności macerałów w próbce,  $\sum$ ReScan – parametr otrzymany na podstawie refleksyjności macerałów w próbce.

#### 4.5. Analiza fizykochemiczna koksów

Analiza fizykochemiczna koksów została wykonana w Centralnym Laboratorium Pomiarowo-Badawczym, podobnie jak analiza fizykochemiczna węgla. Wyniki zestawiono w tabeli 5.

TABELA 5. Właściwości analizowanych koksów z mieszanek węglowych

TABLE 5. Properties of the analyzed coal blend cokes

Parametry	Koks – Przyjaźń	Koks – Radlin
$W_t^r$ [%]	0,3	0,5
$A^d$ [%]	9,5	8,9
$V^{daf}$ [%]	0,59	1,08
$S_t^d$ [%]	0,53	0,49
$P^d$ [%]	0,062	0,012
$Cl^a$ [%]	0,036	0,062
$M_{10}$ [%]	6,2	6,8
$M_{40}$ [%]	82,2	78,4
CRI [%]	28,0	29,5
CSR [%]	62,9	62,1

Objaśnienia:  $W_t^r$  – zawartość wilgoci,  $A^d$  – zawartość popiołu,  $V^{daf}$  – części lotne,  $S_t^d$  – zawartość siarki,  $P^d$  – zawartość fosforu,  $Cl^a$  – zawartość chloru,  $M_{10}$  – wskaźnik ścieralności koks,  $M_{40}$  – wskaźnikiem wytrzymałości koks, CRI – wskaźnik reaktywności koks, CSR – współczynnik wytrzymałości mechanicznej po reakcji.

#### Podsumowanie

W artykule przedstawiono charakterystykę petrofizyczną węgla i koksów wyprodukowanych w dwóch systemach technologicznych (zasypowym i ubijanym), stasowanych w zakładach koksowniczych Przyjaźń w Dąbrowe Górniczej i Radlin w Radlinie.

Wszystkie badania przeprowadzone w ramach pracy dostarczyły cennych informacji na temat parametrów niezbędnych podczas komponowania odpowiednich mieszanek węglowych, stosowanych do produkcji koks metalurgicznego. Ponadto współczesna wiedza na temat mechanizmu powstawania koks w znacznej mierze oparta jest na informacjach pochodzących z badań petrograficznych węgla jako materiału koksotwórczego. Wytrzymałość mechaniczna koks, jak i jego reaktywność, stanowią o jego jakości i należą do najważniejszych cech handlowych oraz technologicznych i są uzależnione od budowy petrograficznej (typu) i stopnia uwęglenia mierzonego pomiarami refleksyjności wityritu.



Wyniki termomechanicznych właściwości kokсів CSR i CRI otrzymane z akredytowanego laboratorium bardzo dobrze korespondują z prognozą wykonaną metodą CCP, która oparta jest na właściwościach petrograficznych węgla wsadowych. Uzyskane wyniki mogą pozwolić na zastąpienie czasochłonnych, pracochłonnych i kosztownych testów CSR i CRI przeprowadzanych przed procesem koksovania, szybką metodą petrograficzną CCP. Wniosek ten poparty jest również wynikami testów CSR i CRI dla uzyskanych kokсів w skali przemysłowej, które pokrywają się z prognozowanymi wynikami uzyskanymi za pomocą autorskiej metody CCP w ramach projektu RATIO-COAL (Jelonek i in. 2015), gdzie współczynnik korelacji jest bardzo wysoki i odpowiednio wynosi: dla CSR – 0,971%, a dla CRI – 0,958%. Wykonana prognoza według autorskiej metody CCP nadaje się do efektywnego zastosowania w warunkach przemysłowych. Ponadto unikalną zaletą autorskiej metody opartej na właściwościach petrograficznych węgla jest możliwość prognozowania termomechanicznych właściwości koksu na próbkach pobranych z rdzeni wiertniczych, gdzie mała ilość uzyskanego węgla nie pozwala na przeprowadzenie metod ogólnie dostępnych.

Na podstawie analizy fizykochemicznej oraz pomiaru refleksyjności wityrynit, zaklasyfikowano badane węgle do poszczególnych typów:

- węgiel pochodzący z KWK Pniówek to typ 35.1 (ortokoksovowy) według Polskiej Klasyfikacji Węgla, natomiast według Międzynarodowej Klasyfikacji Węgla w Pokładzie (UN/ECE 1995), zaliczany jest do węgla meta-bitumicznych w przedziale B,
- węgiel pochodzący z KWK Zofiówka to typ 35.1 (ortokoksovowy) według Polskiej Klasyfikacji Węgla, według Międzynarodowej Klasyfikacji Węgla w Pokładzie (UN/ECE 1995), jest to węgiel meta-bitumiczny w przedziale B,
- węgiel pochodzący z KWK Borynia, według Polskiej Klasyfikacji Węgla to typ 35.2B (ortokoksovowy), według Międzynarodowej Klasyfikacji Węgla w Pokładzie (UN/ECE 1995), jest to węgiel meta-bitumiczny w przedziale B,
- węgiel pochodzący z KWK Krupiński to typ 34.2 (gazowo-koksovowy) według Polskiej Klasyfikacji Węgla, natomiast według Międzynarodowej Klasyfikacji Węgla w Pokładzie (UN/ECE 1995), jest to węgiel orto-bitumiczny w przedziale C.

Stopień uwęglenia poszczególnych komponentów zawartych w mieszankach oraz ich skład petrograficzny, wpływają na strukturę, a tym samym na jakość powstałych kokсів. Ponadto proporcja komponentów reaktywnych i inertnych w sposób istotny wpływa na jakość otrzymywanych kokсів. Im niższa zawartość komponentów inertnych, tym wyższa jakość koksu. Wykazano, że węgiel z KWK Pniówek charakteryzuje się największym udziałem reaktywnych komponentów, co wskazuje, że jest to bardzo dobry komponent dla mieszanki do produkcji kokсів. Na podstawie zawartości reaktywnej części koksu, która ma przełożenie na średnią zawartość reaktywną węgla wsadowych (w przeliczeniu na masę wyjściową), możemy prognozować jakość koksu, opierając się na badaniach petrograficznych. Inertodetrynit obecny w węglu wsadowym wpływa pozytywnie na jakość powstającego koksu, podwyższając jego właściwości mechaniczne. Inertna i semiinertna część inertynit obecna w mieszankach węglowych nie przekroczyła 29%. Nie wpłynęło to na pogorszenie jakości koksu, a miało w procesie koksovania charakter schudzający. Semireaktywna część węgla wsadowych częściowo uległa uplastycznieniu w procesie koksovania. W obrazie mikroskopowym kokсів zaobserwowano ją w postaci odkształconych macerałów wyjścio-

wych. Wartości wskaźników CSR i CRI badanych koksów wskazują na ich dobre własności, istotne w procesie wielkopiecowym. Najwyższą zawartością komponentów anizotropowych, takich jak mozaika oraz domeny, wykazał się koks powstały z węgla KWK Pniówek, co potwierdza wpływ składników reaktywnych na strukturę koksów oraz to, że węgiel ten jest dobrym składnikiem mieszanek węglowych.

Na podstawie analizy petrograficznej węgla i koksu zaobserwowano zmiany zachodzące podczas procesu koksowania. W analizowanych próbkach koksu dominuje struktura średniej i drobnej mozaiki. Została również wydzielona część inerta koksu, która może negatywnie wpływać na jakość koksu. Ostatecznie z mieszanek otrzymano koks bardzo dobrej jakości, co zostało potwierdzone zarówno w obrazie mikroskopowym, jak i w testach na mechaniczną wytrzymałość i reaktywność koksu (CSR, CRI).

## Literatura

- Bątopek-Giesia i in. 2001 – Bątopek-Giesia, N., Sobolewski, A. i GładychiWinnicka, G. 2001. Analiza porównawcza metod oznaczania zawartości fosforu w węglach i koksach. *Karbo* 2, s. 61–65.
- Chmielniak i in. 1986 – Chmielniak, K., Dolecki, J., Dutkowiak, A., Grudzień, J., Gwiner, H. i in. 1986. *Koksownictwo* Katowice: Wyd. „Śląsk”.
- Chruściel Z., 1976. Zdolność odbicia światła wityrynu polskich węgla kamiennych i jej korelacja z innymi wskaźnikami stopnia uwęglenia. *Przegląd Górniczy* nr 12.
- Großpietsch, K.H. i Lungen, H.B. 2001. Coke Quality Requirements by European Blast Furnance Operators. *Coke-making International* Vol. 13, 1.
- Heilpern, S. 1997. *Wpływ stopnia uwęglenia węgla koksujących na ich parametry koksotwórcze i plastometryczne*. Ekspertyza zlecona przez Węglkokoks S.A., Zabrze.
- Heilpern, S. 1998. Problematyka odpowiedniego wykorzystania bazy węglowej w koksownictwie krajowym. *Karbo* nr 3, s. 98–102.
- Hereźniak i in. 2011 – Hereźniak, W., Jarno, M. i Warzecha, A. 2011. Perspektywy rozwoju rynku dla koksu produkowanego w Polsce. *Karbo* nr 1, s. 6–18.
- International Classification of Seam Coals. Final Version, Economic Commission For Europe, Committee On Energy. Working Party On Coal. Fifth session, 1995.
- International Committee for Coal Petrology (ICCP), 1998. International Committee for Coal Petrology (ICCP). The new vitrinite classification (ICCP System 1994), *Fuel* 77(5), s. 349–358.
- International Committee for Coal Petrology (ICCP), 2001. International Committee for Coal Petrology (ICCP). The new inertinite classification (ICCP System 1994), *Fuel* 80, s. 459–471.
- ISO 11760, 2005, ISO 11760, Classification of Coals 9, s. 2005.
- Jasieńko i in. 1995 – Jasieńko, S. red. 1995. *Chemia i fizyka węgla*. Wrocław: Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej.
- Jelonek i in 2015 – Jelonek, I.A., Kruszewska, K.J., Czudek, S., Gómez Borrego, M.A., Kožušniková, A., Liszjo, H. i Zmuda, E. 2015. Improvement of coal carbonization through the optimization of fuel in coking coal blends. Luxembourg: Publications Office of the European Union, doi: 10.2777/46767, s. 156.
- Karcz A., 1991. Koksownictwo. Część pierwsza. *Skrypty Uczelniane* nr 1266, Kraków: Wyd. AGH, s. 100.
- Kosewska, M. i Wróblewska, K. 2001. Współczesne wymagania dla koksu wielkopiecowego a surowcowe uwarunkowania jego produkcji w polskich koksowniach. *Karbo* nr 10, s. 350–57.
- Kruszewska, K.J. 1989. The use of reflectance to determine maceral composition and the reactive – inert ratio of coal components. *Fuel* Vol. 68.
- Kruszewska, K. i Dybowa-Jachowicz, S. 1997. *Zarys petrologii węgla*. Katowice: Wyd. Uniwersytetu Śląskiego.
- Michalik, A. i Bronny, M. 2001. Parametry jakościowe koksu spełniające wymagania procesu wielkopiecowego, a właściwości dostępnej bazy węglowej. *Karbo* nr 2, t. 46, s. 53.
- Ozga-Blaschke, U. 2003. Metoda powiązania parametrów jakościowych węgla koksowego z jego wartością użytkową. *Studia, Rozprawy. Monografie* nr 119, Kraków: Wyd. IGSMiE PAN, 84 s.

- Pearson, D.E. 1985. The quality of Canadian Coal – a petrographic approach to its characterization and classification. Coal in Canada. Montreal, Quebec, Canada.
- Polska Norma PN-82/87002: Klasyfikacja węgla kamiennego. Typy węgla.
- Probierz i in. 2012 – Probierz, K., Marcisz, M. i Sobolewski, A. 2012. *Od torfu do węgla koksowych monokliny Zofiówki w obszarze Jastrzębia (południowo-zachodnia część Górnośląskiego Zagłębia Węglowego)*. s. 1–285.
- Roga, B. i Tomków, K. 1971. *Chemiczna technologia węgla*. Warszawa: Wyd. Naukowo-Techniczne.
- Stach i in. 1982 – Stach, E., Mackowsky, M.Th., Teichmüller, M., Taylor, G.H., Chandra, D. i Teichmüller, R., 1982. *Stach's Textbook of Coal Petrology*. Gebrüder Borntraeger, Berlin.
- Sýkorová i in. 2005 – Sýkorová, I., Pickel, W., Christanis, K., Wolf, M., Taylor, G.H., Flores, D. 2005. Classification of huminite – ICCP System 1994. *International Journal of Coal Geology* vol. 62, s. 85–106.
- Taylor i in 1998 – Taylor G.H., Teichmüller M., Davis A., Diessel C.F.K., Littke R., Robert P., 1998 – *Organic Petrology*. Gebrüder Borntraeger, Berlin, Stuttgart, 704 s.
- Van Krevelen, D.W. i Schuyer, J. 1959. *Węgiel. Chemia węgla i jego struktura*. Warszawa: Państwowe Wydawnictwo Naukowe.
- Żarczyński i in 2012 – Żarczyński, P., Sikorski, C. i Strugała, A. 2012. Określenie strategicznych kierunków rozwoju technologicznego koksowni w Polsce na podstawie prognozy bazy surowcowej oraz oczekiwań odbiorców koksu. *Polityka Energetyczna – Energy Policy Journal* t. 15, z. 4, s. 269–283.

