

# Mieszanki mułów węgla kamiennego z pyłami węgla brunatnego jako alternatywne surowce energetyczne



**IGSMiE**  
PAN

Beata Kłojzy-Karczmarczyk, Janusz Mazurek  
Marek Wienczek, Jacek Feliks

**XXXIII**

**40**-lecie Konferencji!

**Konferencja**

z cyklu:

Zagadnienia surowców energetycznych i energii w gospodarce krajowej

[www.min-pan.krakow.pl](http://www.min-pan.krakow.pl)

13-16.10.2019  
Zakopane



## Mieszanki mułów węglowych z pyłami węgla brunatnego jako alternatywne surowce energetyczne

2 /15



**IGSMiE**  
PAN

**Beata Kłojzy-Karczmarczyk**

[beatakk@min-pan.krakow.pl](mailto:beatakk@min-pan.krakow.pl)

**Janusz Mazurek**

[janusz@min-pan.krakow.pl](mailto:janusz@min-pan.krakow.pl)

Pracownia Badań Środowiskowych i Gospodarki Odpadami

**EP Coal Trading**

**Marek Wienczek**

[marek.wienczek@epcoaltrading.pl](mailto:marek.wienczek@epcoaltrading.pl)

EP Coal Trading Polska S.A. Czechowice-Dziedzice



**AGH**  
AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA  
IM. STANISŁAWA STASZICA  
W KRAKOWIE

**Jacek Feliks**

[feliks@agh.edu.pl](mailto:feliks@agh.edu.pl)

Katedra Inżynierii Maszyn i Transportu WIMiR AGH



## Cel pracy

3 / 15

- Potrzeba poszukiwania nowych sposobów wykorzystania mułów węglowych: wykorzystanie energetyczne w różnych mieszankach, rekultywacja obszarów zdegradowanych, uszczelnianie składowisk.
- Poszukiwanie sposobu zwiększenia atrakcyjności mułów węglowych, jako paliwa dla energetyki zawodowej.
- Podniesienie wartości opałowej mułów węglowych poprzez domieszkę innego materiału, także materiału odpadowego.
- W analizowanym przypadku: **podniesienie wartości opałowej mułów węglowych poprzez domieszkę pyłów węgla brunatnego (produkt wyjściowy).**



## Muły węgla kamiennego (muły węglowe):

**Odpad** powstały w wyniku przeróbki węgla o kodzie 01 04 12 (*Odpady powstające przy płukaniu i oczyszczaniu kopalni inne niż wymienione w 01 04 07 i 01 04 11*) lub 01 04 81 (*Odpady z flotacyjnego wzbogacania węgla inne niż wymienione w 01 04 80*); **Produkt uboczny** w produkcji węgla kamiennego o **zróżnicowanym znaczeniu energetycznym**.

## Pył węgla brunatnego:

**Produkt wyjściowy** suszenia a następnie bardzo drobnego mielenia węgla brunatnego. Cechuje go **wysoka wartość opałowa**, stosowany jest w ciepłowniach i elektrociepłowniach oraz w wielu gałęziach przemysłu m.in. w cementowniach, zakładach wapienniczych, suszarniach czy wytwórniach mas bitumicznych, jako paliwo podstawowe lub zastępcze dla oleju opałowego.

Spalanie i oferowanie na rynku detalicznym paliwa, jakim są muły węglowe oraz węgiel brunatny zostało ograniczone ustawą z dnia 5 lipca 2018 r. o *zmianie ustawy o systemie monitorowania i kontrolowania jakości paliw oraz ustawy o Krajowej Administracji Skarbowej* (Dz.U. z 2018r. poz. 1654) oraz uchwałami sejmikowymi poszczególnych województw.



# Próbki przeznaczone do badań

5 / 15

Numer i nazwa próbki	Założony skład procentowy substratów w poszczególnych mieszankach przeznaczonych do granulowania i analizy parametrów jakościowych
<b>Próbka 1 i 1a</b> (muł 1 + pył 1)	Muł węglowy 1 (50%) + pył węgla brunatnego 1 (50%)
<b>Próbka 2 i 2a</b> (muł 2 + pył 1)	Muł węglowy 2 (50%) + pył węgla brunatnego 1 (50%)
<b>Próbka 3 i 3a</b> (muł 1 + pył 2)	Muł węglowy 1 (50%) + pył węgla brunatnego 2 (50%)
<b>Próbka 4 i 4a</b> (muł 2 + pył 2)	Muł węglowy 2 (50%) + pył węgla brunatnego 2 (50%)
<b>Próbka 5 i 5a</b> (muł 1 + pył 3)	Muł węglowy 1 (50%) + pył węgla brunatnego 3 (50%)
<b>Próbka 6 i 6a</b> (muł 2 + pył 3)	Muł węglowy 2 (50%) + pył węgla brunatnego 3 (50%)
<b>Próbka 7 i 7a</b> (muł 2)	Muł węglowy 2

Materiał przeznaczony do badań:

**muły węglowe - PG SILESIA** (po przejściu przez prasy filtracyjne),  
pobrane w lutym 2018 roku (muł 1) oraz w marcu 2019 roku (muł 2),  
**pył węglowy z węgla brunatnego - LEAG – Niemcy**, z bezpośredniej produkcji  
(3 próby pobrane w odstępach tygodniowych w marcu 2019 roku: pył 1, pył 2, pył 3),

**Próbki z oznaczeniem „a” – próbki z dodatkiem CaO (3%),**



- Substraty zmieszano w stanie powietrzno-suchym
- Badania **wartości opałowej**, zawartości popiołu, zawartości części lotnych oraz siarki prowadzono w stanie roboczym a następnie przeliczono na stan suchy.
- Badania zawartości **metali ciężkich oraz siarki** prowadzone metodą ICP OES wykonano po rozтворzeniu w mineralizatorze mikrofalowym i podano w mg/kg suchej masy.
- Badania zawartości **rtęci** prowadzono metodą AAS z wykorzystaniem spektrometru dedykowanego do oznaczenia rtęci AMA 254. Zawartość rtęci w poszczególnych próbkach oznaczano w stanie analitycznym ( $Hg^a$ ). Wilgotność próbek oznaczono na poziomie około 1,5 – 2 %. Można przyjąć, że zawartość rtęci w stanie analitycznym jest bliska zawartości rtęci w stanie suchym ( $Hg^d$ ).
- Badania parametrów jakościowych prowadzono dla próbek po procesie **granulowania** w granulatorze wibracyjnym (WIMiR AGH).
- Na podstawie danych literaturowych wytypowano **12 pierwiastków toksycznych i dodatkowo siarkę**, pod kątem których przeprowadzono badania próbek materiału podstawowego oraz mieszanek po procesie granulowania.



# Muł węglowy oraz pyły węgla brunatnego – skład chemiczny – przed procesem granulowania

7 / 15

Oznaczenie	Muł węglowy		Pył węgla brunatnego		
	Muł 1	Muł 2	Pył 1	Pył 2	Pył 3
<b>S [%]</b>	0,53	0,46	0,62	0,56	0,65
PN-EN ISO 11885:2009					
<b>Hg [mg/kg]</b>	0,1318	0,1908	0,0902	0,0814	0,0683
<b>As [mg/kg]</b>	10,80	5,82	5,83	0,82	5,18
<b>Cd [mg/kg]</b>	0,07	0,75	<0,03	0,01	0,02
<b>Cr [mg/kg]</b>	63,78	80,85	4,77	3,08	1,92
<b>Co [mg/kg]</b>	18,11	12,38	0,32	0,34	0,28
<b>Cu [mg/kg]</b>	40,27	38,52	1,78	2,12	1,17
<b>Mn [mg/kg]</b>	176,00	182,70	133,70	127,63	129,21
<b>Ni [mg/kg]</b>	53,53	34,77	1,20	1,92	1,34
<b>Pb [mg/kg]</b>	35,66	18,85	0,98	0,68	0,84
<b>Sb [mg/kg]</b>	no	no	3,87	no	no
<b>Tl [mg/kg]</b>	0,45	0,76	0,03	0,01	0,01
<b>W [mg/kg]</b>	0,09	0,04	0,08	0,05	0,05

W pracy z roku 2018 pył węglowy zastosowany do badań charakteryzował się podwyższoną zawartością siarki na poziomie 1,5% (brak jednoznacznej identyfikacji producenta).



# Pierwiastki toksyczne w próbkach

## skład chemiczny – po procesie granulowania

8 / 15

Oznaczenie	Próbki						
	1 muł 1 + pył 1	2 muł 2 + pył 1	3 muł 1 + pył 2	4 muł 2 + pył 2	5 muł 1 + pył 3	6 muł 2 + pył 3	7 muł 2
S [%] PN-EN ISO 11885:2009	0,50	0,55	0,51	0,51	0,56	0,48	0,53
Hg [mg/kg]*	0,1422	0,1533	0,1287	0,1188	0,1027	0,1229	0,1832
As [mg/kg]	4,58	3,06	3,72	3,66	7,01	4,90	5,69
Cd [mg/kg]	0,10	0,07	0,10	0,07	0,03	0,08	0,09
Cr [mg/kg]	51,06	44,71	39,46	43,45	33,64	52,35	65,45
Co [mg/kg]	8,58	6,51	7,17	6,90	7,48	8,38	10,52
Cu [mg/kg]	26,67	23,53	24,15	21,20	18,89	27,46	37,62
Mn [mg/kg]	168,42	147,52	149,00	154,70	145,31	165,16	161,38
Ni [mg/kg]	23,61	19,32	20,56	19,51	19,76	24,17	30,78
Pb [mg/kg]	16,61	10,91	10,44	11,41	14,85	15,02	18,24
Tl [mg/kg]	0,42	0,39	0,31	0,35	0,34	0,42	0,58
W [mg/kg]	0,02	0,02	0,03	0,01	0,01	0,02	0,02





# Parametry jakościowe próbek

9 / 15

Oznaczenie	Próbki						
	1 muł 1 + pył 1	2 muł 2 + pył 1	3 muł 1 + pył 2	4 muł 2 + pył 2	5 muł 1 + pył 3	6 muł 2 + pył 3	7 muł 2
Wartość opałowa $Q_{ir}$ [kJ/kg]	15900	15610	15991	14067	16232	13903	12041
Wartość opałowa $Q_{id}$ [kJ/kg]	17152	17060	17325	14965	17682	14854	12388
Zawartość popiołu $A_r$ [%]	32,4	32,0	31,2	40,4	29,2	40,0	54,6
Zawartość siarki całkowitej $S_{tot}^r$ [%]	0,66	0,66	0,64	0,61	0,66	0,60	0,65
Zawartość siarki całkowitej $S_{tot}^d$ [%]	0,71	0,72	0,69	0,65	0,72	0,64	0,67
Zawartość wilgoci całkowitej $W_r$ [%]	7,3	8,5	7,7	6,0	8,2	6,4	2,8

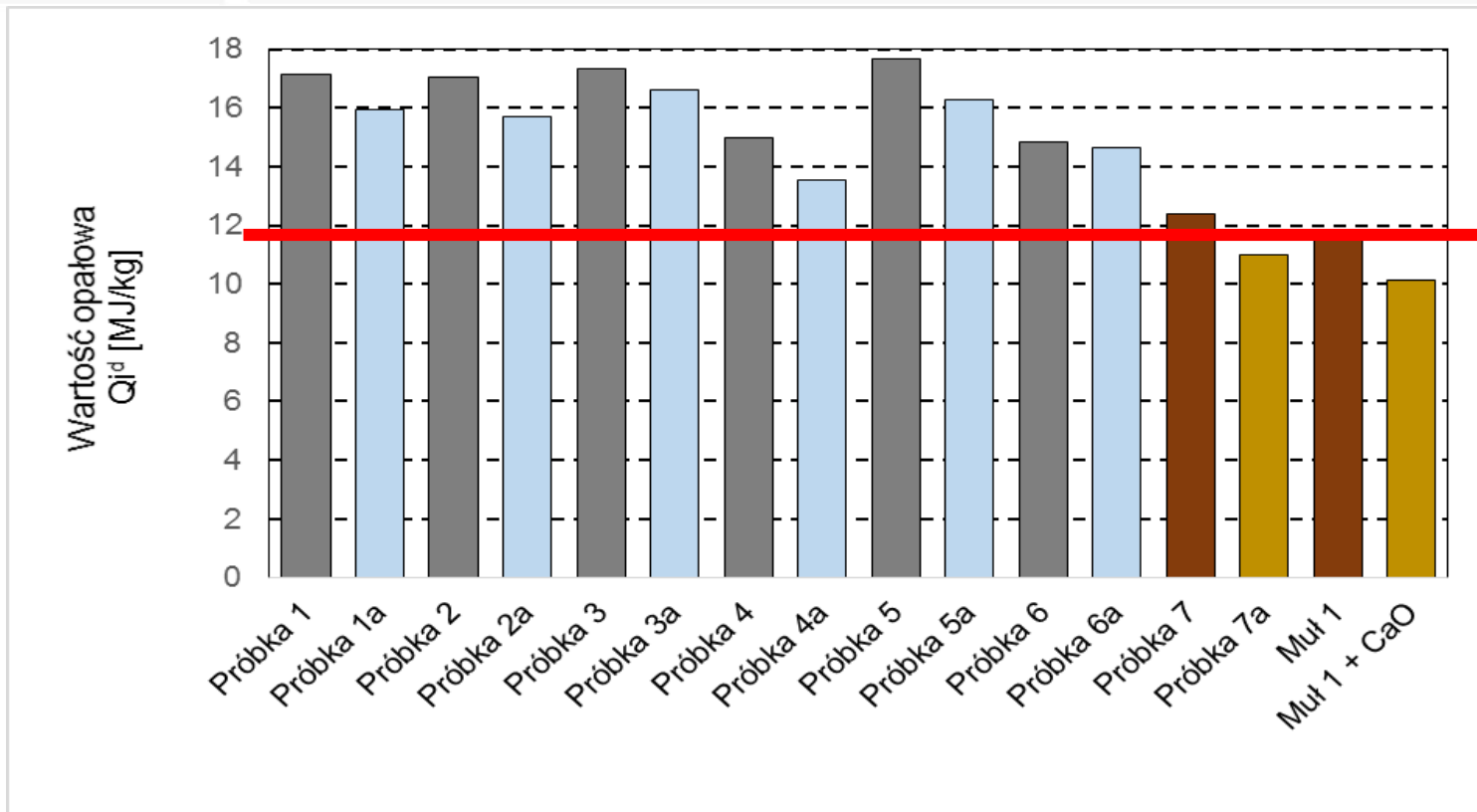
*r – stan roboczy, d – stan suchy, Badania wykonano przez  
Laboratorium Chemiczne PG SILESIA Sp. z o.o.*

*Zastosowano współczynnik przeliczenia na stan suchy:  $\frac{1}{1-W_r}$*



# Wartość opałowa - zestawienie

10 / 15



Obserwuje się nieznaczne obniżenie wartości opałowej w przypadku granulowania z dodatkiem CaO.



Próbki „a”

- Wartość opałowa mułów węglowych w przeliczeniu na stan suchy mieści się w granicach **11,0-12,4 MJ/kg**.
- W mieszaninach mułu węglowego z pyłami węgla brunatnego (LEAG) wartość opałowa zdecydowanie wzrasta do wartości w przeliczeniu na stan suchy **14,8-17,7 MJ/kg**.
- Dla porównania, wartość opałowa samych węgli kamiennych wynosi **24,5-33,8 MJ/kg**, natomiast węgli brunatnych **7-21 MJ/kg**.

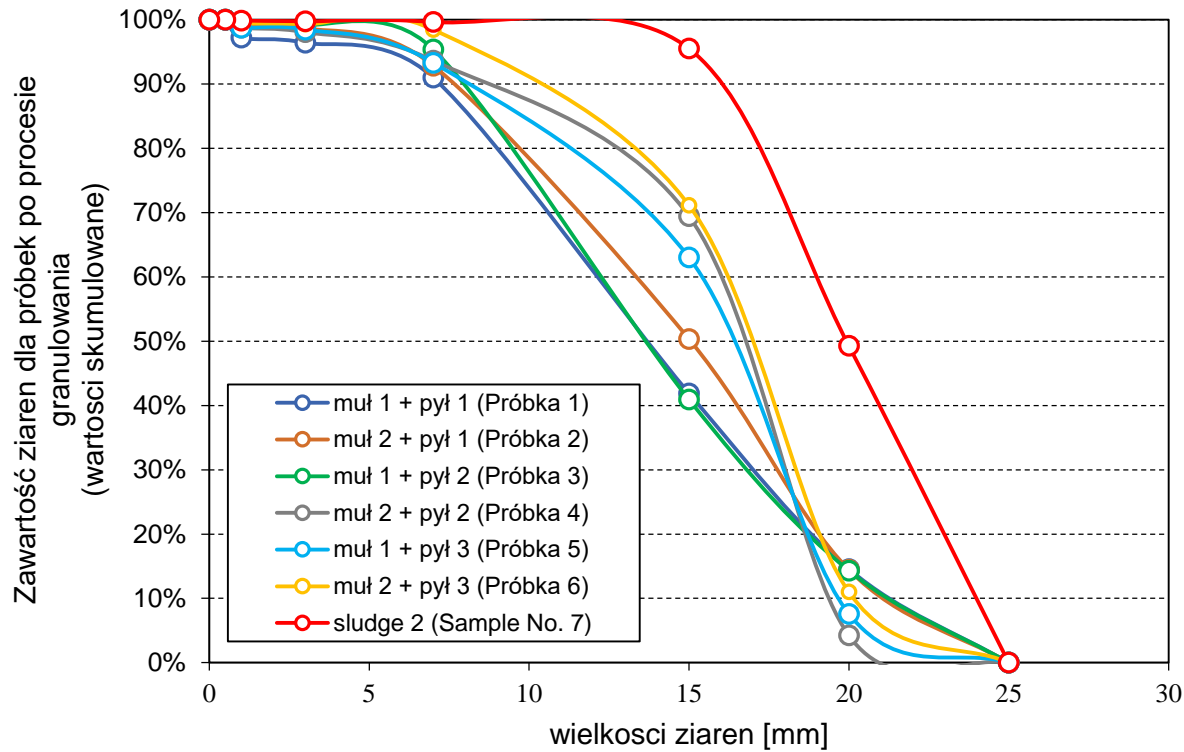


- Z dostarczonego mułu węglowego i przygotowanych mieszanek wydzielono próbki, o masie 1 kg. Wszystkie próbki **rozdrobiono mechanicznie** a następnie do próbek dodawano odpowiednią ilość wody. Tak przygotowaną mieszankę dostarczano do rynny grudkownika wibracyjnego. Parametry pracy granulatora ustalono na podstawie wcześniejszych doświadczeń.
- W trakcie grudkowania **korygowano ilość dostarczanej wody**. W chwili uzyskania zadawalających efektów grudkowania (ok. 50-100s) uruchamiano ślimak czyszczący, który transportował materiał do kuwety.
- Następnie pobierano kilka grudek o średnicy około 12 mm do badań wytrzymałości. Dla celów tego badania wybrano **metodę wytrzymałości (odporności) na zrzuty**. Badania przeprowadzono bezpośrednio po grudkowaniu (20 min.) a zrzuty wykonywano z wysokości 500 mm.
- Kolejnym etapem badań było **określenie składu ziarnowego**, które wykonywano po czasie ok. 24 godzin.
- Po dłuższym okresie czasu (48 h) przeprowadzono **powtórne badania wytrzymałości na zrzuty**, również z wysokości 500 mm.



# Składy ziarnowe

12 / 15



Składy ziarnowe próbek mułów i ich mieszanin po granulowaniu na rynnowym grudkowniku wibracyjnym





# Wytrzymałość na zrzuty z wysokości 500 mm

13 / 15

Świeże grudki mułu poddane próbie na zrzuty po 20 minutach wytrzymały **od 10 do 11 zrzutów.**

Po czasie ilość wykonanych zrzutów wynosi **8–16.**

Produkt w postaci grudek, otrzymany w wyniku mieszania i granulowania mułów węglowych z pyłami węgla brunatnego wykazuje zdecydowanie niższą wytrzymałość na zrzuty. Dla materiału świeżego, ilość zrzutów wynosi **od 2 do 6.**

Po sezonowaniu materiału wytrzymałość grudek o średnicy ok. 12 mm maleje, **śr. o 30 %.**

Materiał	Próbki bez CaO			Próbki z dodatkiem CaO (3%)		
	Numer próbki	Średnia arytmetyczna liczby zrzutów		Numer próbki	Średnia arytmetyczna liczby zrzutów	
		po 20 min	po 48 h		po 20 min	po 48 h
muł 1 + pył 1	1	3,0	1,0	1a	3,0	2,7
muł 2 + pył 1	2	4,0	3,3	2a	4,0	1,0
muł 1 + pył 2	3	4,0	2,0	3a	4,0	1,0
muł 2 + pył 2	4	3,7	2,0	4a	4,0	1,7
muł 1 + pył 3	5	5,0	2,0	5a	6,0	2,0
muł 2 + pył 3	6	3,3	3,3	6a	3,3	1,7
muł 2	7	10,3	12,3	7a	14,7	12,0



- Badania pokazały, że w wyniku mieszania mułów węglowych z pyłem węglowym a następnie ich granulowania istnieje możliwość uzyskania produktu o odpowiednich parametrach jakościowych i fizycznych atrakcyjnych dla energetyki zawodowej.
- Generalnie pyły węgla brunatnego firmy LEAG wykazują niskie zawartości siarki  $S_{\text{tot}}^d$  0,6 %. Średnia wielkość tego parametru w analizowanych mułach wynosi 0,5 %. Z przeprowadzonych badań wynika, że w porównaniu do samych mułów węglowych, granulaty sporządzone z mułu i pyłu węgla brunatnego charakteryzują się średnią zawartością siarki całkowitej na poziomie 0,5 %. Jest to zawartość zadowalająca dla paliwa stałego w energetyce zawodowej.
- W odniesieniu do próbki podstawowej mułu węglowego obserwowany wzrost poszczególnych składników toksycznych w próbkach mieszanek jest niewielki i można stwierdzić, że dodatek pyłu węglowego węgla brunatnego nie ma znaczącego wpływu na całkowitą zawartość poszczególnych pierwiastków.



- Wartość opałowa mułów węglowych w przeliczeniu na stan suchy osiąga wartości 11,0–12,4 MJ/kg. W badanych mieszaninach wartość opałowa zdecydowanie wzrasta do wartości 14,8–17,7 MJ/kg. Takie wartości zwiększają możliwości zastosowania w energetyce zawodowej.
- Wszystkie mieszanki mułów z pyłami węgla brunatnego są podatne na proces grudkowania (granulowania). Wytrzymałość na zrzuty grudek świeżych jest zadawalająca i wynosi średnio 3,8 - 4,0. Po 48 godzinach sezonowania odporność na zrzuty mieszanek zdecydowanie maleje i przyjmuje uśrednione wartości średnio 2,3 - 1,7.
- W porównaniu do efektów grudkowania mułów węglowych z pyłami węgla brunatnego o wyższej zawartości siarki na poziomie 1,5 % stwierdza się, że w analizowanym przypadku mieszanek z pyłami węglowymi o zawartości siarki na poziomie 0,6 % wytrzymałość grudek na zrzuty jest zdecydowanie niższa. Gorsze są zatem możliwości transportowe wytworzonego materiału, przy założonych udziałach procentowych składników podstawowych.

**Dziękuję za uwagę!**



**Beata Klojzy-Karczmarczyk,  
Janusz Mazurek  
Marek Wiencek  
Jacek Feliks**