

Akademia Górniczo-Hutnicza
Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska
Zakład Geologii Ogólnej i Matematycznej
al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

BADANIA STATUTOWE NR.: 11.11.140.808

SPRAWOZDANIE ZA ROK 2003
(ETAP PRACY)

(OKRES REALIZACJI 2003 – 2004 r.)

Temat:

Parametry chemiczno - technologiczne
i oparte na nich klasyfikacje węgla brunatnych.

KIEROWNIK:
mgr inż. Tomasz Bartuś

WSTĘP

Węgiel brunatny jest najważniejszym w kraju surowcem energetycznym. Opracowanie niniejsze jest poświęcone rozpoznaniu najistotniejszych parametrów technologiczno – chemicznych węgla brunatnych takich jak: wartość opałowa, zawartość wilgoci, zawartość popiołu i zawartość siarki. W opracowaniu przedstawiono również, wszelkie istniejące polskie normy dotyczące parametrów węgla i ich klasyfikacji. Praca niniejsza finansowana była z badań statutowych nr 11.11.140.808 i stanowić będzie podstawę jednego z rozdziałów przyszłej rozprawy doktorskiej autora.

1. Parametry technologiczno - chemiczne węgla brunatnych.

Zasadniczymi parametrami chemiczno – technologicznymi węgla brunatnych, określającymi w Polsce ich przydatność przemysłową są: wartość opałowa (Q_t^r), określana przy średniej zawartości wilgoci całkowitej, zawartość popiołu (A^d), prasmoły (T^d), bituminów (B^d), zawartość alkaliów (Na_2O+K_2O) określanymi w stanie suchym. Uzupełniająco określa się też zawartość węgla (C^{daf}), części lotnych (V^{daf}), wodoru (H^{daf}) określanych w substancji suchej bezpopiołowej, zawartość siarki całkowitej (S_t^d), palnej (S_c^d) i popiołowej (S_a^d) oraz siarki pirytovej (S_p^d) w substancji bezwodnej, pozostałe produkty destylacji rozkładowej – półkoks (K^d), woda rozkładowa, (W_k^d) w substancji bezwodnej. Ponadto określa się ciepło spalania (Q_s^{daf}) w substancji bezwodnej i bezpopiołowej, zawartość piasku (P_d^d) w węglu bezwodnym, podatność przemiałową (GrH), oraz gęstość pozorną węgla w stanie bezwodnym (d_a^d). Określa się skład chemiczny popiołów i wybrane parametry termiczne (Matl K., 1981). Pełen zestaw parametrów dla paliw stałych podzielonych na grupy: właściwości ogólne (19 parametrów), składniki chemiczne (25 parametrów), wskaźniki koksowalności (15 parametrów), wskaźniki wytrzymałości mechanicznej (13 parametrów), zdolność reagowania koksu (4 parametry), wskaźniki petrograficzne (36 parametrów), produkty półkoksowania (6 parametrów), produkty koksowania (5 parametrów) i parametry fizyczne (19 parametrów) określa Polska Norma PN-91/G-04510. W praktyce do dokumentacji geologiczno złożowej zakłady górnicze wykorzystują wybrane przez siebie parametry węgla kierując się przy tym głównie wymogami stawianymi przez odbiorców.

Parametry chemiczno - technologiczne paliw stałych mogą być wyrażane w normach w jednym z sześciu stanów:

- **stan roboczy paliwa** - stan paliwa z taką zawartością wilgoci i popiołu, jaką ma paliwo wydobywane, załadowywane lub użytkowane, z którego pobiera się próbkę ogólną (pomocniczy indeks górny przy symbolu parametru paliwa: *r*),
- **stan analityczny paliwa** - stan paliwa z taką zawartością wilgoci i popiołu, jaką ma próbka analityczna (wielkości ziarn poniżej 0,2 mm lub innej wielkości ziarn wymaganej w specjalnych metodach badań) doprowadzona do stanu równowagi z otaczającą atmosferą (pomocniczy indeks górny przy symbolu parametru paliwa: *a*),
- **stan suchy paliwa** - stan paliwa nie zawierającego wilgoci całkowitej, ale mogącego zawierać wodę krystalizacyjną (pomocniczy indeks górny przy symbolu parametru paliwa: *d*),
- **stan wilgotny i bezpopiołowy paliwa** - umowny stan paliwa nie zawierającego popiołu, a zawierającego wilgoć przemijającą (W_{ex}) oznaczoną w specjalnych warunkach wg PN-83/G-04520 (pomocniczy indeks górny przy symbolu parametru paliwa: *af*). W projekcie klasyfikacji międzynarodowej „w pokładzie” – (UN – ECE z roku 1995) posiada pomocniczy indeks górny *maf*.
- **stan suchy i bezpopiołowy paliwa** - umowny stan paliwa nie zawierającego wilgoci całkowitej i popiołu (pomocniczy indeks górny przy symbolu parametru paliwa: *daf*).
- **stan organiczny paliwa** – umowny stan paliwa nie zawierającego wilgoci całkowitej i substancji mineralnej (pomocniczy indeks górny przy symbolu parametru paliwa: *o*).

W zależności od wartości parametrów węgla ustala się jego gatunek i możliwości wykorzystania. W związku z tym, że większość polskich węgli brunatnych stosowana jest do celów energetycznych w geologicznych bazach danych dokumentuje się okrojone zestawy parametrów technologicznych, z których najważniejsze to: wartość opałowa, zawartość wilgoci, zawartość popiołów i zawartość siarki.

1.1 Wartość opałowa

Wartość opałowa jest jednym z ważniejszych parametrów węgla do celów energetycznych. Oblicza się ją laboratoryjnie na drodze pomiarów kalorymetrycznych poprzez rejestrację ciepła spalania i zawartości wodoru oznaczonego podczas analizy elementarnej.

Zagadnienia oznaczania ciepła spalania i obliczania wartości opałowej są treścią Polskiej Normy PN-81/G-04513. Precyzuje ona termin ciepła spalania paliwa stałego jako ilość ciepła wydzielająca się przy całkowitym spalaniu paliwa stałego w bombie kalorymetrycznej w atmosferze tlenu w odniesieniu do temperatury 25 °C, na jednostkę masy paliwa. W pojęciu normy parametrem służącym klasyfikacjom jest jednak wyliczona na podstawie ciepła spalania - wartość opałowa ($Wz.1.1$), która oznacza ciepło spalania,

pomniejszone o ciepło parowania wody, wydzielonej podczas spalania paliwa i powstałej z wodoru zawartego w paliwie.

$$Q_i^a = Q_s^a - 24,42(W_t^a + 8,94H^a) \text{ [kJ/kg]} \quad (\text{Wz.1.1})$$

w którym:

Q_i^a – wartość opałowa paliwa w stanie analitycznym, [J/g];

Q_s^a – ciepło spalania paliwa w stanie analitycznym wyliczona z pomiarów kalorymetrycznych, [J/g];

24,42 – ciepło parowania wody w temperaturze 25 °C odpowiadające 1 % wody w paliwie, [J/g];

W_t^a – zawartość wilgoci w próbce analitycznej, [%];

8,49 – współczynnik przeliczania zawartości wodoru na wodę;

H^a – zawartość wodoru w próbce analitycznej paliwa oznaczona wg PN-73/G-04521, [%]; przybliżoną procentową zawartość wodoru dla węgla brunatnego można również obliczyć ze wzoru Wz.1.2.

$$H^a = \frac{100 - W^a - A^a}{18} \text{ [%]} \quad (\text{Wz.1.2})$$

gdzie:

A^a – zawartość popiołu w próbce analitycznej węgla, oznaczona wg PN-80/G-04512, [%]; pozostałe symbole jak we wzorze Wz.1.1.

W krajowej praktyce nie stosuje się ciepła spalania w stanie analitycznym. W badaniach laboratoryjnych wyznacza się ciepło spalania w stanie daf (suchy bezpopiołowy), w praktyce przemysłowej natomiast wartość opałową w stanie roboczym (Q_i^r) (B. Kwiecińska, M. Wagner, 1997). W związku z tym stosuje się więc wzór Wz.1.1 w postaci dla stanu roboczego paliwa:

$$Q_i^r = Q_s^r - 0,0250(W_t^r + 8,94H^r) \text{ [MJ/kg]} \quad (\text{Wz.1.3})$$

gdzie:

$$Q_s^r = Q_s^a \frac{100 - W_t^r}{100 - W^a} \text{ [MJ/kg]} \quad (\text{Wz.1.4})$$

W^a – wilgotność próbki analitycznej, [%];

Ciepło spalania i wartość opałowa zależą od składu pierwiastkowego węgla. W oparciu o prawo Hessa opracowano wzory obliczeniowe opisujące te zależności (Wz.1.5, Wz.1.6).

$$Q_s^{daf} = 85C^{daf} + 270H^{daf} + 25S_o^{daf} - 25,5O^{daf} \text{ [MJ/kg]} \quad (\text{Wz.1.5})$$

$$Q_i^r = 85C^r + 270H^r + 25S_o^r - 5,96(8,94H^r - W_t^r) \text{ [MJ/kg]} \quad (\text{Wz.1.6})$$

Ciepło spalania zależy od składu petrograficznego węgla i stopnia uwęglenia substancji organicznej. Jak dowodzą badania istnieją zależności korelacyjne w obrębie grup węgla (miękkich, matowych - twardych i twardych) pomiędzy ciepłem spalania, a współczynnikiem refleksyjności węgla (B. Kwiecińska, M. Wagner, 1997).

Na własności energetyczne węgla może mieć wpływ zawartość w węglu brunatnym ksyliłów, które są z reguły mniej uwęglone (B. Kwiecińska, M. Wagner 1997).

Popiół i wilgoć obniżają wartość opałową węgla brunatnego (Fig. 1.2). Dla polskich miękkich węgla brunatnych, pochodzących z trzeciorzędu pomiędzy sumą wilgoci (W_i^r) i popiołu (A^r) nazywanymi często wspólnie balastem, a wartością opałową zachodzi statystyczna regresja liniowa o korelacji $r = -0,96$ wyrażona równaniem Wz.1.7. (Fig. 1.1). (Tomków K., 1981).

$$Q_i^r = 27,16 - 0,298(W_i^r + A^r) \text{ [MJ/kg]} \quad (\text{Wz.1.7})$$

Temat zależności ciepła spalania od wilgotności bardziej szczegółowo potraktowany jest przy okazji omawiania wilgoci w węglu brunatnym (rozdział 1.2).

Wartość opałowa (Q_i^r) surowego węgla brunatnego może się zmieniać w szerokim zakresie od 5,86 – 20,9 MJ/kg. Przeciętne wartości ciepła spalania przeliczone na substancję suchą i bezpopiołową (Q_s^{daf}) wahają się w granicach 22,6 – 31,8 MJ/kg. Dla miękkich węgla ziemistych średnia wartość opałowa (Q_i^r) wynosi 8,4 MJ/kg, a ciepło spalania (Q_s^{daf}) wynosi 25,1 MJ/kg (Tomków K., 1981).

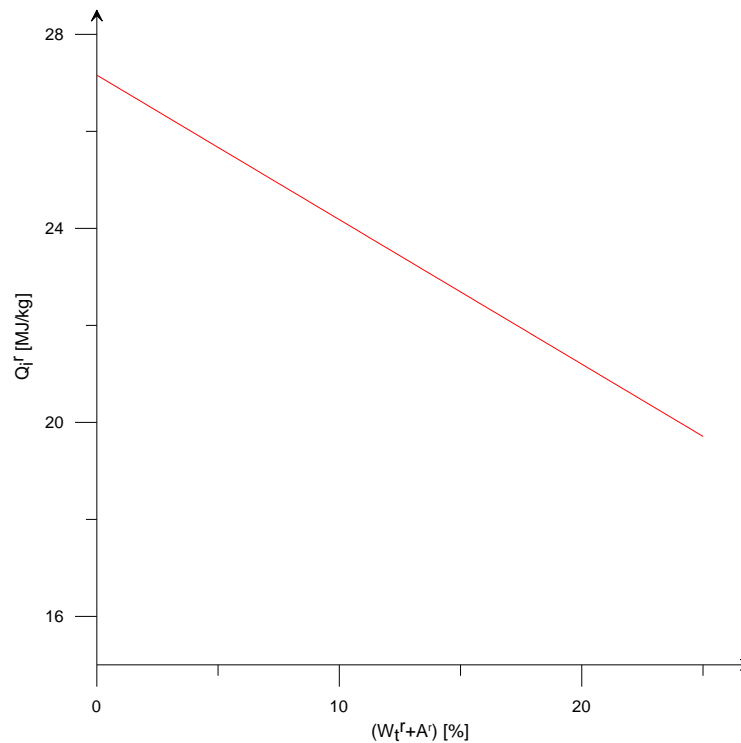


Fig. 1.1 Zależność wartości opałowej (Q_i^r) od balastu (sumarycznej zawartości wilgoci (W_i^r) i zawartości popiołu (A^r)).

W praktyce bardzo często w miejsce zalecanych przez normy jednostek ciepła spalania i wartości opałowej - [J/kg] używa się - [cal/kg]. Przeliczenia jednostek dokonuje się ze stosunku: 1 [cal] = 4,1868 [J].

1.2 Wilgoć

Wilgotność węgla brunatnego jest nie tylko jego cechą genetyczną – surowy węgiel brunatny jest hydrozelem koloidalnym, lecz również ważną cechą użytkową. Jest wskaźnikiem, który najlepiej charakteryzuje stopień uwęglenia substancji organicznej (Twardowski K., Fąfara Z., 1995, 1999, 2000). Węgiel brunatny o małej zawartości wilgoci złożowej należy do twardych odmian petrograficznych, stanowiących poza Europą Środkową, Rosją i Australią główne zasoby światowe (Tomków K., 1981). Oznaczanie zawartości wilgoci reguluje Polska Norma PN-80/G-04511. Wyróżnia ona następujące rodzaje wilgoci charakterystyczne dla węgla brunatnego:

- **wilgoć przemijająca (W_{ex})** - część wilgoci całkowitej zawartej w węglu, którą traci podczas suszenia do osiągnięcia przybliżonej równowagi z wilgocią otoczenia.

- **wilgoć węgla powietrznosuchego** (W_h) – część wilgoci całkowitej zawartej w węglu, pozostała w nim po wysuszeniu go do stanu przybliżonej równowagi z wilgocią otoczenia.
- **wilgoć całkowita węgla** (W_t) – łączna zawartość wilgoci przemijającej i wilgoci w węglu powietrznosuchym.
- **wilgoć w próbce analitycznej** (W^a) – wilgoć zawarta w próbce analitycznej.

Ponad to Polska Norma PN-75 G-97051/00 do celów klasyfikacji węgla brunatnych używa wilgoci całkowitej w węglu w stanie roboczym przeliczonej na stan bezpopiołowy (W_t^{raf}). Korzysta się przy tym ze wzoru Wz.1.8.

$$W_t^{raf} = \frac{100 * W_t^r}{100 - A^r} [\%] \quad (\text{Wz.1.8})$$

W wyżej wymienionej normie parametr ten zmienia się w przedziałach 45 – 60 % dla węgla miękkich i 20 – 45 % dla węgla twardych.

W geologiczno – złożowych pracach dokumentacyjnych stosuje się najczęściej wilgoć całkowitą w stanie roboczym (W_t^r).

Ponieważ większość wydobywanego w Polsce węgla brunatnego użytkowana jest w energetyce – obowiązuje klasyfikacja węgla do celów energetycznych, która nie uwzględnia wilgoci całkowitej, zaliczając jej rejestrację w poczet badań specjalnych (Instrukcja nr 3 Ministra Górnictwa i Energetyki z dnia 10.11.1982). Instrukcja ta każe przyjmować stałą normatywną wartość wilgotności całkowitej w stanie roboczym (W_t^r) na poziomie 50 % - co odpowiada przeciętnym wartościom tego parametru. W praktyce pociąga to za sobą poważne negatywne skutki, polegające na popełnianiu błędów przy przeliczeniach właściwości węgla ze stanu suchego lub analitycznego na stan roboczy (Twardowski K., Fąfara Z., 1995). W chwili obecnej jedynym sposobem na prawidłową ocenę wilgotności naturalnej węgla jest możliwość jej obliczenia przy pomocy aparatu statystycznego.

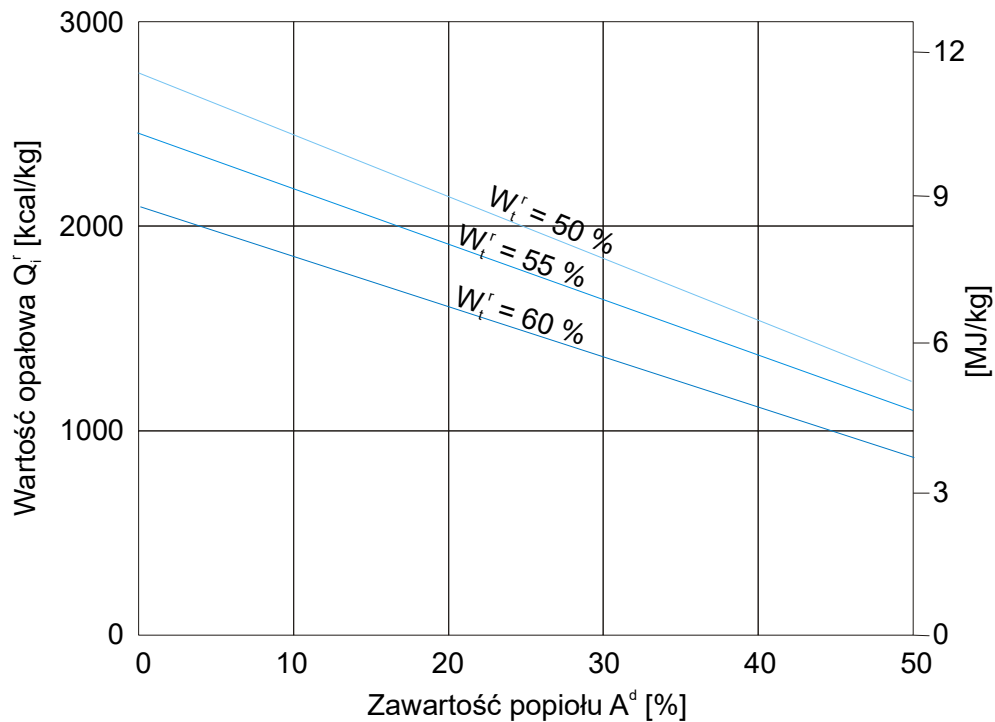


Fig. 1.2 Zależność wartości opałowej węgla brunatnego od zawartości popiołu i wilgoci (Tomków K., 1981).

Ogólnie znana jest zależność wartości opałowej od wilgoci i zawartości popiołu. Ma ona z reguły charakter silnie odwrotnej korelacji pomiędzy wartością opałową i popielnością (Fig. 1.2). Zależność ta daje możliwość konstruowania bardzo dobrze dopasowanych prostych regresji. W literaturze znaleźć można wiele modeli matematycznych określających omawianą zależność. K. Tomków (1981) podaje wzór (Wz.1.7) określający zależność pomiędzy sumą wilgoci (W_t^r) i popiołu (A^r) (balast), a wartością opałową.

Podobny model podaje K. Twardowski i Z. Fąfara (1995) (Wz.1.9).

$$Q_i^r = 29,08 - 0,3376 W_t^r - 0,2774 A^r \text{ [MJ/kg]} \quad (\text{Wz.1.9})$$

Ogólnie ujmując, najprostsze równania określające zależność sumy wilgoci i popiołu od wartości opałowej zawsze mają postać liniową (Wz.1.10).

$$W_t^r = a - bA^r \quad (\text{Wz.1.10})$$

gdzie:

a i b są współczynnikami regresji określanymi empirycznie.

Współczynnik „a” we wzorze (Wz.1.10) należy traktować jako wilgotność bezpopiołowej substancji węglowej (W_t^{raf}).

W praktyce okazuje się, że współczynniki „a” i „b” w różnych opracowaniach, dla różnych złóż i u różnych autorów mniej lub bardziej się różnią wykazując jednak

podobne współczynniki korelacji na poziomie $-0,8$ do $-0,9$. Jak wykazuje K. Twardowski i Z. Fąfara (1995) na wartość wskaźnika (W_t^{raf}) zasadniczy wpływ ma głębokość zalegania węgla – ze wzrostem głębokości maleje wilgotność. Jak się wydaje wiązać to należy z kompaktacją w złożu, a także wzrostem uwęglenia substancji organicznej wraz ze wzrostem głębokości. Wpływ głębokości zalegania węgla brunatnego na jego wilgotność jest znany od dawna i nosi nazwę „reguły Shürmanna”. Dokładna analiza wykazuje, że wpływ głębokości na wilgotność nie jest funkcją liniową (np. krzywe kompaktacji mają charakter wykładniczy) niemniej w odniesieniu do ograniczonych zakresów głębokości (rzędu 200 m.) zmiany te mogą być opisywane jako liniowe (Twardowski K., Fąfara Z., 1995).

Równanie regresji liniowej (Wz.1.10) wyznaczone dla złoża Bełchatów ma współczynniki $a = 61,87$ i $b = 0,63$ przy współczynniku korelacji $r = -0,88$ (Twardowski K., Fąfara Z., 1995).

Poza prostymi modelami liniowymi opisującymi zależność wilgotności od zawartości popiołu istnieje cała grupa bardziej skomplikowanych lecz lepiej skorelowanych, uniwersalnych modeli uwzględniających głębokość zalegania złoża (Wz.1.11), (Wz.1.12), (Wz.1.13) (Fąfara Z., Twardowski K., 2000).

Model liniowy: $W_t^r = 60,72 - 0,5308 A^r - 0,0371 H$ (Wz.1.11)

Model nieliniowy mieszany: $\log(W_t^r) = 1,89 - 0,0055 A^r - 0,066 \log(H)$ (Wz.1.12)

Model wykładniczy: $\log(W_t^r) = 1,80 - 0,0055 A^r - 0,00033 H$ (Wz.1.13)

Charakteryzują się one wysokimi współczynnikami korelacji (kolejno: 0,877, 0,890, 0,899) oraz możliwością zastosowania niezależnie od rejonu.

Wilgotność jest parametrem wskazującym na przybliżony typ petrograficzny węgla. Jest parametrem wskazującym na potrzebę suszenia przed zastosowaniem go do określonych celów. Duża wilgotność węgla przekłada się na niską opłacalność transportu surowca i konieczność stosowania suszenia w pobliżu miejsca wydobycia. Ze wzrostem wilgoci rośnie jego podatność przemiałowa. Węgłe o małej wilgoci można wzbogacać w cieczach ciężkich natomiast węgle o dużej wilgoci nie wzbogaca się metodami mokrymi, ponieważ tworzą się znaczne ilości zawiesin wodnych i substancji huminowych (szlamów i mułów); stosuje się natomiast po wcześniejszym podsuszeniu wzbogacanie pneumatyczne (Tomków K., 1981).

Wykorzystanie surowego węgla brunatnego do celów energetycznych wiąże się z koniecznością odparowania wilgoci w odpowiednich procesach technologicznych.

1.3 Popiół

Popiołem w myśl Polskiej Normy PN-80/G-04512 nazywamy stałą pozostałość po wyprażeniu paliwa w warunkach oznaczania przyjętych w normie. Zawartością popiołu nazywamy masę stałej pozostałości po wyprażeniu odważki paliwa w warunkach oznaczania przyjętych w normie, odniesioną do masy paliwa i wyrażoną w procentach.

Substancję mineralną, która w wyniku spalania węgla przechodzi do popiołów z grubsza można podzielić na alkaliczną i kwaśną. Do alkalicznej zaliczyć można: Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , CaO , MgO , Na_2O i K_2O , a do kwaśnej: SiO_2 , SO_3 , P_2O_5 , Cl i J .

Zasadnicze znaczenie ma dla technologii procesów spalania węgla brunatnych ma stosunek ilościowy składników kwaśnych do zasadowych. Zależności te opisują wskaźniki zużłowania R_z i obrastania R_o . Niezależnie od wymienionych głównych składników popiołu mogą wystąpić małe lub śladowe ilości najróżniejszych pierwiastków rzadkich. Skład chemiczny popiołów może się zmieniać w szerokim zakresie.

Substancja mineralna powoduje obniżenie wartości opałowej węgla i zależnie od składu chemicznego wpływa na przebieg spalania. Popioły powstające w wyniku spalania węgla są produktami utleniającego rozkładu termicznego (rozkład w atmosferze redukcyjnej) pierwotnej substancji mineralnej. Z powodu złożoności problemów związanych z procesami technologii spalania oraz utylizacji odpadów i pozbywania się spalin, zarówno w praktyce badawczej jak i przemysłowej określa się ilość jak i jakość popiołów.

W Polsce przyjęto zawartość 40 % popiołu w przeliczeniu na stan suchy (A^d) jako górną granicę umożliwiającą stosowanie węgla brunatnego do celów energetycznych. Węgiel zawierający powyżej tej ilości popiołu jest uważany za skałę płoną (Tomków K., 1981). W praktyce czasami wykorzystuje się taki „węgiel” w mieszaninach z węglami o mniejszej zawartości popiołu. Duża zawartość popiołu w węglu brunatnym, określonego typu klasyfikacyjnego pociąga za sobą zwykle obniżenie zawartości wilgoci złożonej (Tomków K., 1981).

W wyniku rozkładu termicznego substancji mineralnej podczas spalania węgla brunatnych powstają złożone mieszaniny tlenków metali i metaloidów oraz mieszaniny krzemianów i glinokrzemianów w postaci luźnej, stopów szklistych lub krystalicznych. Produkty te zanieczyszczają paleniska i kotły. Wydzielają się agresywne gazy i pary (SO_2 , SO_3 , Cl_2 , J_2) korodujące urządzenia palenisk i kotłów i zanieczyszczające atmosferę. Do

stałych i gazowych produktów rozkładu dołączają produkty rozkładu termicznego i utleniania substancji organicznej węgla brunatnego i jej związków metaloorganicznych (soli kwasów huminowych i woskowo - żywicznych) w postaci m. in.: SO_2 , SO_3 , NO_x , tlenków: sodu, potasu i innych metali. (Tomków K., 1981). Przy spalaniu tworzą się krzemianowe i glinokrzemianowe żużle, które oblepiają ziarna węgla, powodując odcięcie tlenu i zahamowanie procesów spalania. Proces ten powoduje obniżanie sprawności kotłów oraz powstawanie strat związanych z niecałkowitym spalaniem węgla i odprowadzaniem ciepła przez ogrzany żużel.

Duże znaczenie dla zużytkowania węgla ma znajomość parametrów termicznego rozkładu popiołów. Największe znaczenie ma tu temperatura mięknięcia (t_A), topnienia (t_B) i płynięcia (t_C). Popioły Polskich węgla brunatnych wykazują średnie wielkości tych parametrów: dla t_A : 1150 – 1310 °C, t_B : 1240 – 1400 °C, t_C : 1290 – powyżej 1400 °C . (Tomków K., 1981).

1.4 Związki siarki

Terminologia i procedury związane z oceną zawartości siarki w węglu brunatnym są przedmiotem Polskiej Normy: PN-76/G-04514/00. Norma ta precyzuje rodzaje siarki związanej w węglu i dzieli ją na:

- Siarka całkowita (S_t) – całkowita zawartość siarki w paliwie stałym, na którą składa się zawartość siarki organicznej i nieorganicznej.
- Siarka popiołowa (S_A) – siarka zawarta w popiele z paliw stałych otrzymanym wg PN-80/G04512.
- Siarka palna (S_C) – palne związki siarki zawarte w paliwie stałym, których zawartość oblicza się jako różnicę pomiędzy zawartością siarki całkowitej i zawartością siarki popiołowej.
- Siarka siarczanowa (S_{SO_4}) – siarka występująca w postaci siarczanów.
- Siarka pirytowa (S_p) – siarka występująca w węglu w postaci pirytu lub markasytu.
- Siarka nieorganiczna (S_M) – umownie przyjęta zawartość siarki występującej w postaci związków nieorganicznych w paliwie stałym; w węglu jest to zawartość siarki siarczanowej i pirytowej.
- Siarka organiczna (S_o) – siarka związana z substancją organiczną paliwa stałego, której zawartość oblicza się jako różnicę pomiędzy zawartością siarki całkowitej, a zawartością siarki nieorganicznej.
- Siarka elementarna – siarka występująca jako siarka niezwiązana chemicznie (pierwiastkowa) w paliwie stałym.

Związki siarki są wybitnie niekorzystnymi składnikami paliw stałych. Z reguły ich zawartość w węglach brunatnych przewyższa średnie zawartości w węglach

kamiennych. Węgle brunatne uważane są za zasiarczone, gdy zawartość siarki całkowitej przekracza 0,7 g/t.

Zaostrzające się w ostatnim czasie wymagania w zakresie ochrony środowiska kładą szczególnie duży nacisk na znajomość form występowania siarki w węglach. Ich znajomość jest kluczowa dla doboru technologii odsiarczania. W procesach przeróbki mechanicznej można pozbyć się części siarki siarczkowej (piryt, markasyt). Minerale zawierające siarkę siarczanową (gips, melanteryt) są z reguły łatwo rozpuszczalne przez wodę i przez to przechodzą do roztworów płuczkowych. Siarkę organiczną można usunąć jedynie w procesach odsiarczania chemicznego lub mikrobiologicznego (Ratajczak T., Stachura E., 2002). Oznaczania siarki siarczkowej i siarczanowej wykonuje się w oparciu o polskie normy: PN-77/G-04514/11 i PN-77/G-04514/09.

Związki siarki ulegają procesom spalania głębokim przemianom chemicznym. Siarczki żelaza ulegają egzotermicznemu rozkładowi z utworzeniem korozyjnego dwutlenku siarki i trójtlenku siarki oraz żelaza i jego związków. Wpływają one niekorzystnie na właściwości żużli i wchodzi w stopy z urządzeniami kotłowymi. Lotne związki siarki obok tlenków azotu stają się niezwykle toksycznymi składnikami atmosfery. Emisja związków siarki powoduje wokół dużych elektrowni ciepłych obszary śmierci biologicznej. Siarka siarczanowa występująca w postaci gipsu przechodzi w formę bezwodną – anhydryt i staje się składnikiem żużli i popiołów. Siarka organiczna ulega spalaniu wraz z substancją organiczną i przechodzi w gazowy SO₂. Nieznaczne ilości mogą reagować z zasadowymi tlenkami Ca i Mg – powstającymi w procesie dysocjacji termicznej węglanów tych metali z substancji mineralnej. Te związki nie mogą być usunięte metodami fizycznymi czy fizykochemicznymi, a metody chemiczne i fizykochemiczne nie zawsze są opłacalne. Z tego powodu obecność siarki organicznej w węglu jest szczególnie niekorzystna (Ratajczak T., Stachura E., 2002).

W celu zmniejszenia emisji związków siarki stosuje się techniki odsiarczania węgla przed wprowadzeniem do palenisk, oczyszczanie gazów spalinowych oraz rozcieńczanie stężenia gazów przez budowę wysokich kominów.

1.5 Graniczne wartości parametrów węgla brunatnego.

Tab. 1.1 Graniczne wartości wybranych parametrów węgla brunatnego (Tomków K., 1981).

Parametr	Stan	Jednostka	Wartość
Węgiel	C ^{daf}	[%]	58 - 78
Wodór	H ^{daf}	[%]	4,9 – 7,0
Tlen	O ^{daf}	[%]	12 – 30
Azot	N ^{daf}	[%]	0,6 – 2,4
Siarka organiczna	S _o ^{daf}	[%]	0,2 – 3,8
Siarka całkowita	S _t ^d	[%]	0,3 – 6,0
Siarka siarczkowa	S _{SO4} ^d	[%]	0,01 – 0,4
Siarka siarczkowa	S _S ^d	[%]	0,1 – 3,8
Siarka palna	S _{pl} ^d	[%]	0,2 – 5,0
Części lotne	V ^{daf}	[%]	37 – 68
Ciepło spalania	Q _s ^{daf}	[MJ/kg]	23,4 – 32,6
Wartość opałowa	Q _t ^r	[MJ/kg]	5,9 – 23,0
Kwasy huminowe		[%]	5 – 70
Tlen w grupach funkcyjnych	O _{COOH} ^{daf}	[%]	0,2 – 2,5
	O _{OH} ^{daf}	[%]	5 – 13
	O _{CO} ^{daf}	[%]	1 – 2,5
	O _{OCH3} ^{daf}	[%]	0 - 3
Lignina	L ^{daf}	[%]	3 – 72
Celuloza	C _{el} ^{daf}	[%]	1 – 47
Bituminy	B ^d	[%]	2 – 37
Żywice w bituminach	Z	[%]	10 - 80
Zawartość produktów wylęwania			
Półkoks	P _k ^d	[%]	40 – 65
Prasmoła	T _k ^d	[%]	5 – 27
Woda rozkładowa	W _k ^d	[%]	6,5 – 14
Gaz wylęwny	G _k ^d	[%]	8 – 25
Wilgotność	W _t ^r	[%]	15 – 70
Popiół	A ^d	[%]	1 - 50
Skład popiołu	SiO ₂	[%]	2 – 86
	Al ₂ O ₃	[%]	0,8 – 48
	Fe ₂ O ₃	[%]	0,2 – 33
	CaO	[%]	0,5 – 50
	MgO	[%]	0,5 – 11
	SO ₃	[%]	1 – 40
	Na ₂ O+K ₂ O	[%]	0,1 – 26
Alkalia w węglu (Na ₂ O+K ₂ O) ^d	[%]	0,01 – 6	
Topliwość popiołu	Temperatura spiekania	[°C]	830 – 1050
	Temperatura topnienia	[°C]	900 – 1250
	Temperatura płynięcia	[°C]	1050 - 1550

2. Krajowe klasyfikacje węgla brunatnych.

Węgiel brunatny może być klasyfikowany na podstawie wielu kryteriów. Do celów przemysłowych stosuje się podziały wskazujące na jego potencjalne wykorzystanie. Wykorzystuje się w nich cechy technologiczno – chemiczne i litologiczno – petrograficzne

w możliwie niewielkiej liczbie parametrów. W Polsce obowiązuje podział węgla brunatnych według typów.

W związku z ogromnym zróżnicowaniem właściwości węgla do chwili obecnej brak jest znormalizowanych klasyfikacji węgla w skali międzynarodowej. Charakterystyczny brak jednolitych międzynarodowych podziałów wynikał z tego, że węgiel brunatny nie nadaje się do długiego transportu i jest uważany za krajowy surowiec energetyczny. Na konferencjach normalizacyjnych (ISO) były i są przedstawiane propozycje bardziej szczegółowych klasyfikacji węgla brunatnych. Na razie znalazły one odzwierciedlenie w klasyfikacjach szczegółowych dla poszczególnych typów użytkowania, np. klasyfikacja węgla brunatnych do celów energetycznych.

2.1. Klasyfikacja węgla brunatnych według typów.

Podział węgla brunatnych na typy (w zgodzie z Polską Normą PN-75/G-97051/00) odbywa się w oparciu o ocenę zawartości wilgoci całkowitej (W_t^{raf}) oraz wydajności smoły wytłewnej (prasmoły) w węglu, przeliczonej na stan suchy i bezpopiołowy (T_k^{daf}). Przeliczenia z wilgoci całkowitej w stanie roboczym do stanu bezpopiołowego odbywają się z wykorzystaniem wzoru Wz.1.8. W zależności od tych wskaźników wyróżniono 30 typów węgla, którym nadano odpowiednie liczby kodowe.

W związku z uwzględnieniem w tej klasyfikacji tylko dwóch parametrów węgla wyróżniających określony typ - postuluje się wprowadzenie nowych klasyfikacji, złożonych z większej ilości parametrów.

2.2. Klasyfikacja węgla brunatnych do celów energetycznych.

Do celów bezpośredniego spalania w stanie surowym przeznaczony jest węgiel energetyczny (typ 21), choć oczywiście możliwe jest użycie także węgla innych typów. Do celów energetycznych nadaje się węgiel o wartości opałowej w stanie roboczym co najmniej 6,7 MJ/kg (1600 kcal/kg) i popielności w stanie suchym mniejszej lub równej 40%. Jako parametry uzupełniające należy potraktować zawartość siarki w stanie suchym (poniżej 2% wagowych węgiel traktowany jest jako niezasiarczony, a powyżej jako zasiarczony) oraz zawartość alkaliów w przeliczeniu na sumę Na_2O+K_2O (gdy suma ta jest większa od 0,5% węgiel uważa się zasolony) (Matl K., 1981; Kwiecińska B., Wagner M., 1997).

Klasyfikacja węgla brunatnych do celów energetycznych zawiera się w polskiej normie PN-91/G-97051/01. Jej treścią jest klasyfikacja kodowa węgla z podziałem na parametry podstawowe i uzupełniające (Tab 2.1).

Parametry podstawowe:

- *popielność węgla* w stanie roboczym oceniana w 11 przedziałach zmienności (klasach) od poniżej 5 do 35% wag. (co 3%),
- *wartość opałowa węgla*, także w stanie roboczym, klasyfikowana od poniżej 6,0 do 12,0 MJ/kg w 13 klasach co 0,5 MJ/kg.

Wyróżnionym klasom nadaje się kod dwucyfrowy w odniesieniu do popielności, a trójcyfrowy do wartości opałowej.

Parametry uzupełniające:

- zawartość siarki całkowitej zestopniowano w 14 klas od poniżej 0,5 do 9% wag. z przedziałem co 0,5% wag. (kody 05-90),
- zawartość piasku w klasach od <0,5 do 10,0% wag co 0,5% (kody: 05-91),
- zawartość ksylitu włóknistego od <1,5 do 10,0% w przedziałach co 1,5% (kody: 15-91),
- temperatura topnienia popiołu od poniżej 1300 do 1340°C co 10°C (kody: 130-134).

Tabela 2.1 Nazwy, symbole i jednostki parametrów jakościowych węgla brunatnych do celów energetycznych wg. PN-91/G-97051/01.

Rodzaj parametrów	Parametr	Symbol	Jednostka
Podstawowy	Zawartość popiołu w węglu w stanie roboczym	A^r	[%]
	Wartość opałowa węgla w stanie roboczym	Q_i^r	[MJ/kg]
Uzupełniający	Zawartość siarki całkowitej w stanie suchym	S_d^d	[%]
	Zawartość piasku	p^r	
	Zawartość ksylitu włóknistego	k_w	
	Temperatura topnienia popiołu	t_B	[°C]

Wyróżnionym klasom nadaje się kod dwucyfrowy w odniesieniu do wszystkich parametrów poza temperaturą topnienia popiołu, której przynależy kod trójcyfrowy.

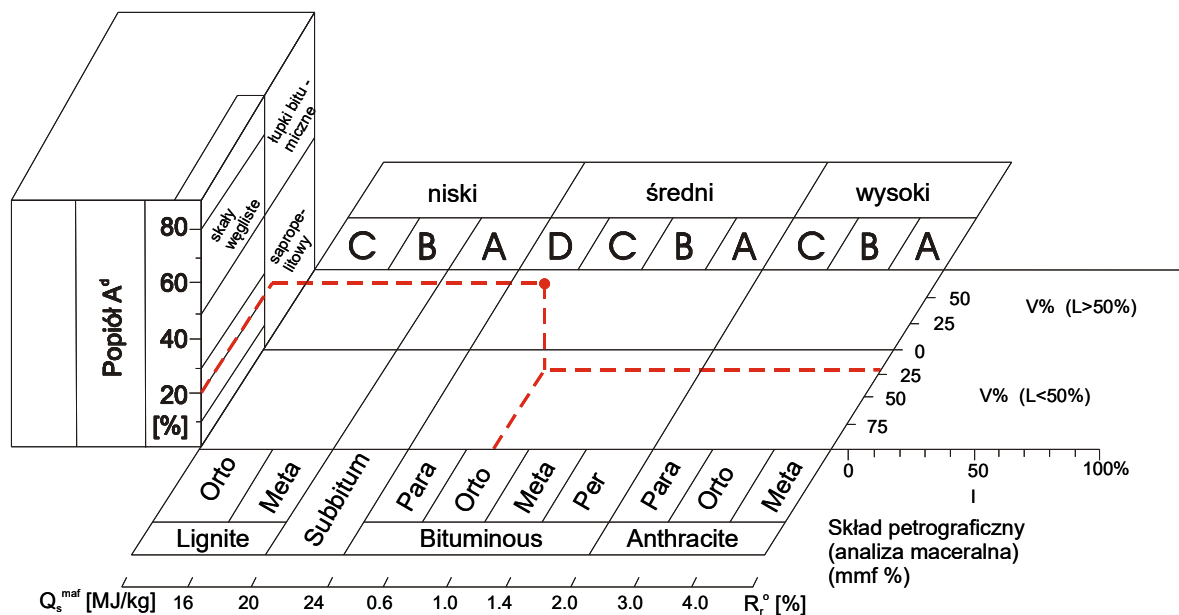
Kodowanie jest prostym ułożeniem szeregu cyfr odpowiadających kolejnym klasom parametrów podstawowych (5 cyfr) i uzupełniających (9 cyfr) wg. ustalonego porządku. Np. węgiel 17080 – 153060133 oznacza węgiel o popielności (A^r) – powyżej 14 do 17 %; wartości opałowej (Q_i^r) - powyżej 7,5 – 8 MJ/kg; zawartości siarki całkowitej (S_d^d) – powyżej 1,0 do 1,5 %; zawartości piasku (p^r) - powyżej 2,5 – 3 %; zawartości ksylitu włóknistego (k_w) – powyżej 4,5 – 6 % i temperaturze topnienia popiołu (t_B) – powyżej 1320 – 1330 °C.

2.3. Projekt podziału węgla brunatnych na typy technologiczne wg. kryteriów chemicznych i petrograficznych.

Jest to projekt konstruowany w miejsce omówionej w punkcie 2.1. normy PN-75/G-97051/00. Konieczność jej uwspółcześnienia według pomysłodawców wynika z twierdzenia, że typ technologiczny węgla brunatnego, wyraża stopień jego uwęglenia oraz technologiczną przydatność. Powinien więc być definiowany na podstawie parametrów będących miarami uwęglenia i najważniejszymi miernikami jego jakości.. Proponuje się aby typ technologiczny węgla określać nazwą jego przyszłego zużytkowania oraz wyróżnikami cyfrowymi w ramach trzech rzędów uwęglenia: miękki (C), matowy (B) i błyszczący (A), przyjmując jednak jako granice tych rzędów wg. klasyfikacji międzynarodowej odpowiednie wartości ciepła spalania w stanie wilgotnym bezpopiołowym (Q_s^{maf}) – parametr nieznormalizowany w świetle obowiązujących przepisów (Tab. 2.2) (Kwiecińska B., Wagner M., 1997).

Projekt opiera się o klasyfikację międzynarodową UN–ECE (Economic Commission for Europe United Nations) z roku 1995 nazywanej klasyfikacją Alperna lub też klasyfikacją węgla „w pokładzie” (Fig 2.1).

Fig. 2.1 Schemat międzynarodowej klasyfikacji węgla „w pokładzie” (ECE-UN, 1993) z zaznaczeniem sposobu nanoszenia danych analitycznych (Kwiecińska B., Wagner M., 1997).



Objaśnienia: R^o – współczynnik średniej refleksyjności wityryny (ulminitu B), Q_s^{maf} – ciepło spalania w stanie wilgotnym, bezpopiołowym, V – zawartość wityryny (huminitu), L – zawartość egzytyny (liptynytu), I – zawartość inertynytu (mmf – stan bezmineralny), A^d – popielność węgla w stanie suchym.

Klasyfikacja ta wprowadza trzy równorzędne grupy klasyfikacyjne: stopień uwęglenia – jako wynik działania na osad organiczny czasu geologicznego (lignite,

bituminous coal i anthracites), typ facjalny osadu wyrażający wpływ warunków przeobrażenia na materiał organiczny (rozkład aerobowy, anaerobowy w warunkach suchych lub wilgotnych) – określany na podstawie składu macerałów oraz fację, rozumianą jako skokową zmianę popielności.

Tabela 2.2 Projekt wyróżnienia typów miękkiego (C) i twardego węgla brunatnego odmian matowych (B) na podstawie kryteriów technologicznych i petrograficznych (Kwiecińska B., Wagner M., 1997).

Typ węgla		Parametry chemiczne					Parametry petrograficzne		
Nazwa	Wyróżnik	Q_i^r	S_t^d	A^d	B^d	T^d	I	II	III
		MJ/kg	%	%	%	%			
Węgiel energetyczny	21.1	< 6.7	-	≤ 40	-	-	-	-	-
	21.2	≥ 6.7	-	≤ 40	-	-	-	-	-
Węgiel brykietowy	22	≥ 8.4	-	≤ 15	-	-	< 20	< 20	< 20
Węgiel wytłewny	23	-	-	≤ 20	-	≥ 12	-	-	-
Węgiel ekstrakcyjny	24	-	-	-	≥ 8	-	-	-	-
Węgiel do zgazowania	25	≥ 8.4	≤ 1.5	≤ 9.0	-	-	< 20	< 20	< 20
Węgiel do uwodorniania (upłynniania)	26	-	-	≤ 6.0	-	-	-	-	-

Objaśnienia: Q_i^r - wartość opałowa w stanie wilgoci złożowej, S_t^d - zawartość siarki całkowitej w stanie suchym, A^d - popielność w stanie suchym, B^d - wydajność bituminów w ekstrakcji nietypowej w stanie suchym, T^d - wydajność prasmoly wytłewnej w stanie suchym, I - suma macerałów niekorzystnych w procesie bezpieczaszczowego brykietowania (humokolinit, euulminit, inertynit, minerały), II - suma macerałów obojętnych (tekstoulminit, densynit), III - suma macerałów pożądaných (tekstynit, atrynit, liptynit), " stosunek wagowy frakcji wosków do żywic w bituminach > od 3.

2.4. Projekt szczegółowej klasyfikacji technologicznej

Celem wprowadzenia tej klasyfikacji jest szczegółowa ocena technologicznej jakości węgla brunatnego według parametrów przyjętych za wiodące dla technologicznych typów. Proponuje się podział parametrów na główne – określające zasadnicze własności węgla (Tab. 2.3) i uzupełniające – obejmujące specyficzne parametry węgla dla określonej typu węgla. Zestopniowanym parametrom przyporządkowuje się liczby kodowe (Kwiecińska B., Wagner M., 1997). Proponuje się aby określenie kodów głównych odbywało się w kolejności:

- ranga (symbol stopnia uwęglenia – według klasyfikacji międzynarodowej (C, B, A));
- wskaźnik typu wg. Tabeli (Tab. 2.2);
- odmiana petrograficzna – litotyp węgla;
- wilgoć całkowita (W_t^r);
- popielność w stanie suchym (A^d);
- wartość opałowa (Q_i^r);
- siarka całkowita w stanie suchym (S_t^d);

- wydajność prasmoły w stanie suchym (T^d);
- wydajność bituminów w stanie suchym (B^d);

Poza parametrami głównymi proponuje się stosowanie zestawów różnych parametrów uzupełniających w zależności od docelowej techniki przetworzenia surowca.

Dla węgla energetycznego proponuje się następujący zestaw parametrów uzupełniających:

- zawartość piasku;
- zawartość ksylicy włuknistego;
- temperaturę topnienia popiołu;
- Zawartość alkaliów;
- współczynnik promieniotwórczości gamma węgla;
- współczynnik promieniotwórczości gamma popiołu;

Tabela 2.3 Projekt kodyfikacji głównych parametrów oceny technologicznej krajowego węgla brunatnego (Kwiecińska B., Wagner M., 1997).

Wilgoć złożowa		Popielność		Wartość opałowa		Siarka całkowita		Prasmoła		Bituminy	
W_r^t		A^d		Q_r^t		S_t^d		T^d		B^d	
[%]		[%]		[MJ/kg]		[%]		[%]		[%]	
35	≤35	05	Do 5	060	≤6,0	05	≤0,5	12	≤12	08	≤8
40	36-40	08	> 5-8	065	6,0-6,5	10	0,5-1,0	15	12-15	12	8-12
45	41-45	11	> 8-11	070	6,5-7,0	15	1,0-1,5	20	15-20	16	12-16
50	46-50	14	> 11-14	075	7,0-7,5	20	1,5-2,0	25	20-25	20	16-20
55	51-55	17	> 14-17	080	7,5-8,0	25	2,0-2,5	30	25-30	24	20-24
60	56-60	20	> 17-20	085	8,0-8,5	30	2,5-3,0	35	30-35	28	24-28
65	61-65	23	> 20-23	090	8,5-9,0	35	3,0-3,5	40	35-40	32	28-32
70	66-70	26	> 23-26	095	9,0-9,5	40	3,5-4,0	45	40-45	36	32-36
X	>70	29	> 26-29	100	9,5-10,0	45	4,0-4,5	50	45-50	40	36-40
		32	> 29-32	105	10,0-10,5	50	4,5-5,0	x	>50	x	>40
		35	> 32-35	110	10,5-11,0	X	>5,0				
		x	> 35	115	11,0-11,5						
				120	11,5-12,0						
				X	>12,0						

3. Polski trzeciorzędowy węgiel brunatny.

Polska należy do wyróżniających się w Europie krajów pod względem występowania, różnorodności gatunków i zasobności węgla brunatnego. Jego złoża występują wśród utworów kajprowo – retyckich, dolnojurajskich i górnokredowych. Najważniejsze znaczenie ze względu na zasobność i głębokość zalegania mają jednak węgle brunatne z trzeciorzędowych utworów Niżu Polskiego, i podrzędnie zapadliska przedkarpackiego (Matl K., 1981). Są one częścią obszaru węglonośnego Europy środkowej i zachodniej, do którego należą basen Morza Północnego wraz z przyległymi od południa lądowymi obszarami na Niżu Niemieckim i Polskim. Były one miejscami

częstych ingresji morskich głównie w paleogenie, a częściowo w neogenie (Matl K., 1999). Węgłe występują wśród utworów piaszczysto – mułowcowych, rzadziej ilastych. Stwierdzono 9 poziomów węglonośnych przedstawiających grupy pokładów węgla (Matl K., 1981). Spośród trzeciorzędowych horyzontów węglonośnych na uwagę zasługują miocénskie węgle brunatne należące do I środkowopolskiej grupy pokładów węglowych miocenu górnego, które eksploatowane są w kopalniach okolic Konina i Turka oraz węgle II ścinawskiej grupy pokładów węglowych miocenu środkowego eksploatowane m. in. przez kopalnie Turów i Bełchatów (Ciuk E., 1970, Matl K., 1981).

Najobficiej w złożach Polski występuje węgiel do celów energetycznych. Stanowi podstawową bazę paliwową energetyki. Zwykle posiada lepsze parametry niż zalecana wartość opałowa 6,28 MJ/kg przy średniej zawartości wilgoci całkowitej 50 % (Matl K., 1981) i 6,7 MJ/kg (B. Kwiecińska, M. Wagner, 1997) oraz zawartości popiołu mniej niż 40 %.

Jeżeli węgiel brunatny zawiera mało ksyliłów (gałęzie, korzenie, pnie), a głównie masę ziemistą niezapiaszczoną o zawartości popiołów mniejszej niż 15% oraz wartości opałowej nie mniejszej niż 8,4 MJ/kg – nosi nazwę węgla brykietowego. Węgiel ten w procesach technologicznych ulega rozdrabnianiu i bezlepiszczowemu prasowaniu przy współudziale tzw. filmu wodnego, po czym może być transportowany na większe odległości. W Niemczech w wyniku żmudnych badań laboratoryjnych określono petrograficzne znamiona przydatności węgla do brykietowania. Ustalono, że składników korzystnych (tekstynit, atrynit i liptynit) powinno być w nadmiarze powyżej 30%, natomiast niekorzystnych (składniki podgrupy humokolinitu, euulminitu, inertynit i minerały) poniżej 20%, a składników o nieustalonym znaczeniu poniżej 50% (B. Kwiecińska, M. Wagner, 1997). Wyniki badań przeprowadzone szczegółowo dla trzech największych kopalń węgla brunatnego uwzględniające przesłanki petrograficzne dowodzą, że węgiel KWB Bełchatów i Turów zalicza się generalnie do węgla trudno ulegających brykietowaniu, natomiast z KWB Konin jest surowcem nadającym się do bezlepiszczowego brykietowania (B. Kwiecińska, M. Wagner, 1997). Obecnie brykiety wytwarzane są w kopalni Konin.

Węgiel brunatny zawierający w stanie bezwodnym nie więcej niż 15% (Matl K., 1981), 20% (B. Kwiecińska, M. Wagner, 1997) popiołu i więcej niż 12% prasmoły, nosi nazwę węgla wylewnego. Jego zasoby są znaczne, ale występuje w pokładach w sposób bardzo nierównomierny. Występuje w Turowie, Legnicy, Bełchatowie, Koninie i innych. Zawartość prasmoły w niektórych przypadkach dochodzi do 18 – 20 % (Matl K., 1981).

Węgiel ekstrakcyjny powinien zawierać w stanie bezwodnym powyżej 12% bituminów, stąd nazywany jest też często węglem bitumicznym. Nie występuje w ilościach przemysłowych. W złożach występuje najczęściej w postaci jasnobrązowożółtych wkładek, przewarstwień i soczew (Matl K., 1981).

Średnie zawartości niektórych parametrów technologicznych polskich miocenijskich złóż węgla brunatnego przedstawia (Tab. 3.1).

Tabela 3.1 Główny parametry chemiczno – technologiczne miocenijskich węgla brunatnych w Polsce (Matl K., 1981).

Parametr			Wartości średnie
Wartość opałowa	Q _r ^f	[MJ/kg]	6,3 – 10,9
		[kcal/kg]	1505 – 2634
zawartość popiołu	A ^d	[%]	8,0 – 30,0
zawartość siarki całkowitej	S _t ^d	[%]	0,45 – 5,70
zawartość siarki palnej	S _c ^d	[%]	0,35 – 4,50
zawartość siarki popiołowej	S _a ^d	[%]	0,10 – 1,20
Prasmoła	T _k ^d	[%]	6,0 – 15,0
Bituminy	B ^d	[%]	2,3 – 5,7
Alkalia	(Na ₂ O+K ₂ O) ^d	[%]	0,01 – 0,86

Węgiel brunatny z KWB "Bełchatów" SA należy do grupy węgla energetycznych pochodzenia organicznego mający zastosowanie głównie do celów opałowych. Najważniejsze parametry podawane przez KWB Bełchatów przedstawia tabela (Tab. 3.2).

Tabela 3.2 Parametry jakościowe węgla brunatnego ze złoża KWB Bełchatów wg. KWB Bełchatów:

Parametr			Przedział wartości
Wartość opałowa	Q _r ^f	[MJ/kg]	7,6 – 8,1
		[kcal/kg]	1815 - 1935
wilgotność naturalna	W _t ^f	[%]	Śr. 53 - 58
zawartość siarki	S _t ^f	[%]	0,50 - 0,83
zawartość popiołu	A _t ^f	[%]	6,5 - 11

Literatura:

PN-91/G-04510 - Paliwa Stałe: Symbole i współczynniki przeliczeniowe.

PN-80/G-04511 - Paliwa Stałe: Oznaczanie zawartości wilgoci.

PN-80/G-04512 - Paliwa Stałe: Oznaczanie zawartości popiołu metodą wagową.

PN-81/G-04513 - Paliwa Stałe: Oznaczanie ciepła spalania i obliczanie wartości opałowej.

PN-76/G-04514/00 - Paliwa Stałe: Oznaczanie zawartości siarki; Terminologia i przygotowanie próbek.

PN-91/G-97051/00 – Węgiel brunatny; Typy.

PN-91/G-97051/01 – Węgiel brunatny do celów energetycznych; Wskaźniki kodowe.

Ciuk E., 1970 – Schematy litostratygraficzne trzeciorzędu Nizżu Polskiego. - Kwart. Geol., t. 14, nr 4: 754-767.

Fąfara Z., Twardowski K., 1999 - Analiza zmienności wilgotności naturalnej węgla brunatnych. – Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej. Górnictwo, z. 243, nr kol. 1436: 45 – 53.

Fąfara Z., Twardowski K., 2000 – Możliwości predykcji wilgotności naturalnej węgla brunatnych. – Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej. Górnictwo, z. 246, nr kol. 1480: 102 – 110.

Kwiecińska B., Wagner M., 1997 - Typizacja cech jakościowych węgla brunatnego z krajowych złóż według kryteriów petrograficznych i chemiczno – technologicznych dla celów dokumentacji geologicznej złóż oraz obsługi kopalń. Wyd. PPGSMiE PAN, Kraków.

Matl K., 1981 - Surowce mineralne świata, Węgiel Brunatny: Złóża. Wyd. Geolog.. Warszawa: 23-99.

Matl K., 1999 - Osady węglonośne trzeciorzędu na niżu środkowoeuropejskim. - Mat. XXII Symp. Geol. form. węgl. Polski, Wyd. AGH, Kraków.: 79-81.

Ratajczak T., Stachura E., 2002 - Formy mineralne siarki w węglu brunatnym ze złóża "Bełchatów". - Mat. XXV Symp. Geol. form. węgl. Polski, Wyd. AGH, Kraków.: 141-144.

Tomków K., 1981 - Surowce mineralne świata, Węgiel Brunatny: Użytkowanie i przetwórstwo. Wyd. Geolog.. Warszawa: 131-192.

Twardowski K., Fąfara Z., 1995 – Uniwersalny model statystyczny objaśniający zmienność wilgotności naturalnej węgla brunatnych. Mat. VI Krajowego Zjazdu Górnictwa Odkrywkowego, Konin. Wyd. AGH, Kraków: 223 – 236.