



Elżbieta Hycnar*, Tadeusz Ratajczak**, Waldemar Jończyk***

**Węglanowe kopaliny towarzyszące
a możliwości ich wykorzystania
w charakterze sorbentów SO₂
(na przykładzie złoża węgla brunatnego Bełchatów)**

Streszczenie. W pracy przedstawiono rezultaty badań jurajskich wapieni i mioceńskiej kredy jeziornej – kopaliny towarzyszących w złożu węgla brunatnego Bełchatów. Celem badań było wykazanie przydatności badanych kopaliny towarzyszących jako sorbentów mineralnych w technologiach odsiarczania stosowanych w przemyśle energetycznym. Realizacja celów badawczych wymagała zastosowania kompleksowej metodyki badawczej obejmującej badania mineralogiczno-petrograficzne, chemiczne, fizykochemiczne (oznaczenie białości, kinetyki rozpuszczania kalcytu, współczynników reaktywności (RI) sorpcji bezwzględnej (CI)) oraz fizykochemiczne (m.in. Indeks pracy Bonda).

Dominującym składnikiem mineralnym badanych wapieni jest kalcyt. Zawartość CaCO₃ zawiera się w przedziale 91,11–99,15% wag. i wynosi średnio 97,14% wag. Wapienie będą mogły zostać wykorzystane zarówno w mokrych, jak i suchych technologiach odsiarczania gazów, w tym również w paleniskach fluidalnych. Białość kształtuje się na poziomie 72,4. Ponadto badane wapienie charakteryzują się znaczną prędkością rozpuszczania kalcytu. Oznaczone wartości parametrów reaktywności (RI = 2,3 mol Ca/mol S) i sorpcji bezwzględnej (CI = 126 gS/1000g sorbentu) spełniają wymagania stawiane sorbentom przemysłowym (RI < 2,5 mol Ca/mol S; CI > 120 gS/1000g sorbentu). Również wyniki badań energochłonności procesu mielenia (Wi od 7,03 do 12,90 kWh/Mg) odpowiadają innym tego typu surowcom dostępnym na rynku krajowym.

Kreda jeziorna występuje w złożu Bełchatów w trzech odmianach litologicznych. Dominują odmiany biała i zawęglona; zsylikowana występuje sporadycznie. Poszczególne odmiany są eksploatowane wspólnie i składowane na złożach antropogenicznych. Głównym składnikiem mineralnym wszystkich odmian kredy jeziornej jest kalcyt. Jednak skład chemiczny wskazuje na możliwość ich wykorzystania w roli sorbentu SO₂ tylko w paleniskach fluidalnych. Wartości wskaźników sorpcji bezwzględnej i reaktywności odmiany białej (RI = 1,63 mol Ca/mol S; CI = 185 gS/1000g sorbentu) i zawęglonej (RI = 1,43 mol Ca/mol S; CI = 124 gS/1000g sorbentu) pozwalają ocenić zdolności sorpcyjne kredy jeziornej jako znakomite, znacznie przewyższające parametry dostępnych na rynku krajowym sorbentów przemysłowych. Kreda jeziorna zsylikowana jest sorbentem niskiej jakości

* Dr inż., AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Katedra Mineralogii, Petrografii i Geochemii, Kraków;
e-mail: hycnar@geol.agh.edu.pl.

** Prof. dr hab. inż., Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN.

*** PGE Górnictwo i Energetyka Konwencjonalna, Oddział Kopalnia Węgla Brunatnego Bełchatów.

(RI = 7,30 mol Ca/mol S; CI = 15 gS/1000g sorbentu) ale z racji niewielkiego udziału w bilansie zasobów nie ma to znaczenia.

Słowa kluczowe: wapień jurajskie, mioceńska kreda jeziorna, odsiarczanie spalin, sorpcja SO₂

Carbonate associated minerals and possibilities for their utilization as SO₂ sorbents (on the example „Bełchatów” lignite deposit)

Abstract. The paper presents the results of research of Jurassic limestone and Miocene lacustrine chalk – the associated minerals in the “Bełchatów” lignite deposit. The aim of the study was to demonstrate the usefulness of the studied associated minerals as mineral sorbents in desulfurization technologies used in the energy industry. The research objectives’ realization required the use of complex research methodology including mineralogical and petrographic studies, chemical analysis, physico-chemical (determination of whiteness, calcite dissolution kinetics, indices of reactivity (RI), and absolute sorption (CI)), and physico-mechanical ones (including the Bond work index).

Calcite is the predominant mineral component in the limestone. CaCO₃ content is in the range of 91.11-99.15% by weight, and an average of 97.14% by weight. Limestone could be used both in wet and dry flue gas desulfurization technologies including fluidized bed combustion furnaces. The whiteness is 72.4. In addition, the limestone is characterized by a high rate of dissolution of calcite. The marked values of reactivity (RI = 2.3 mol Ca/mol S) and absolute sorption (CI = 126 gS/1000g of sorbent) meet the requirements of industrial sorbents (RI <2.5 mol Ca / mol S; CI > 120 gS / 1000 g of sorbent). Also, the results of the energy intensity of the grinding process (Wi from 7.03 to 12.90 kWh / Mg) correspond to other raw materials available on the domestic market. The lacustrine chalk occurs in the deposit in three lithological varieties. White and coaled varieties dominate, while silicified varieties occur sporadically. The different varieties are exploited together and stored in anthropogenic deposits. The main mineral ingredient of all varieties of lacustrine chalk is calcite. However, the chemical composition indicates its usefulness as a SO₂ sorbent in fluidized bed combustion furnaces only. The values of absolute sorption and reactivity of white (RI = 1.63 mol Ca /mol S; CI = 185 GS / 1000g sorbent) and coaled varieties (RI = 1.43 mol Ca / mol S; CI = 124gGS / 1000g of sorbent) enable one to characterize the sorption capacity of lacustrine chalk as excellent, far exceeding the parameters of industrial sorbents available on the domestic market. The silicified lacustrine chalk is sorbent of low quality (RI = 7.30 mol Ca/mol S; CI = 15 gS / 1000g sorbent), which due to its small share in the balance of resources has no importance.

Keywords: Jurassic limestone, Miocene lacustrine chalk, flue gas desulphurization, sorption of SO₂

Wprowadzenie

W 2014 roku ukazała się monografia nosząca tytuł „Węgiel brunatny – oferta dla polskiej energetyki. Możliwości rozwoju górnictwa węgla brunatnego w Polsce do 2050 roku.” Autorzy monografii dokonali kompleksowej analizy i oceny uwarunkowań związanych z rozwojem i funkcjonowaniem krajowego górnictwa węgla brunatnego w perspektywie do 2050 roku. Ich zdaniem dynamiczny rozwój tej branży górnictwa jest w stanie zagwarantować prawidłowe funkcjonowanie krajowego przemysłu energetycznego przez kolejne kilkadziesiąt lat. Biorąc pod uwagę zagadnienia geologiczno-złożowo-górnictwe niektórych złóż węgla brunatnego można sądzić, że ich oferta dla polskiej energetyki ma szansę ulec rozszerzeniu. Polskie górnictwo węgla brunatnego eksploatuje również wysokiej jakości kopaliny towarzyszące, mogące znaleźć zastosowanie w technologiach ograniczania emisji SO₂.

1. Kreda jeziorna i wapień ze złoża węgla brunatnego Bełchatów jako kopaliny towarzyszące

Warunki sedymentacji i budowa geologiczna złoża Bełchatów spowodowały obecność w profilu litologicznym skał węglanowych: jurajskich wapieni i mioceńskiej kredy jeziornej. Wieloletnie badania mające na celu określenie ich zasobów geologicznych, geologiczno-górnicznych warunków zalegania, charakteru mineralogiczno-petrograficznego, składu chemicznego, właściwości surowcowych dowiodły, że spełniają one kryteria dla kopaliny towarzyszących (Nieć 2010).

Wapień występuje w obrębie kompleksu skał podłoża mezozoicznego. Podczas eksploatacji węgla są sukcesywnie odsłaniane w zboczach odkrywek Bełchatów i Szczerców. W celu zapewnienia zboczom stateczności, podczas wydobycia węgla konieczne jest ich formowanie do odpowiedniego nachylenia. Nieodzowna jest w tym przypadku eksploatacja wapieni. Począwszy od 2004 roku są one selektywnie eksploatowane. Do tej pory w KWB Bełchatów wydobyto i zagospodarowano około 2 mln ton wapieni. W celu wydobycia zasobów bilansowych węgla brunatnego konieczna będzie dalsza ich eksploatacja i to w znacznych ilościach. Przewiduje się, że w obrębie Pola Bełchatów pozostało do wydobycia około 2 mln ton wapieni, a w Polu Szczerców, w zależności od wariantu ukształtowania konturu wyrobiska, od ponad 20 do prawie 70 mln ton (Adameczyk i in. 2012). Pomimo że wskazano wiele różnych możliwości gospodarczego wykorzystania tych skał, m.in. w przemyśle cementowym, hutniczym, do produkcji wapna palonego, wapień wykorzystywane są jedynie w charakterze kruszywa drogowego głównie na potrzeby własne kopalni.

Kreda jeziorna, zwana również wapieniem jeziornym, zalega w obrębie trzeciorzędowego kompleksu węglowego w kilku ogniwach stratygraficznych, tj. w przystropowej i przyspągowej części dolnomioceńskiego kompleksu węglowego, gdzie osady te mogą facjalnie zastępować węgiel, a także w obrębie kompleksu ilasto-węglowego oraz powęglowego (Kompleksowa Dokumentacja Geologiczna 1983; Wagner i in. 2000). Obecność kredy jeziornej w rejonie bełchatowskim stwierdzono już w latach sześćdziesiątych ubiegłego wieku podczas prowadzenia prac poszukiwawczych za węglem brunatnym. Dopiero Kompleksowa Dokumentacja Geologiczna z roku 1983 uwzględniała występowanie kredy jeziornej w obrębie nadkładu złoża Bełchatów, co umożliwiło jej selektywną eksploatację. W związku z brakiem nabywców kopalina ta począwszy od 1992 roku jest składowana na złożach antropogenicznych – północnym i wschodnim. W ten sposób zabezpieczono około 1,8 mln Mg tej kopaliny. Zasoby szacunkowe kredy jeziornej w Polu Szczerców (w Polu Bełchatów eksploatację kredy zakończono w 2002 roku) oszacowano na 20,9 mln Mg, z czego do wydobycia będzie możliwe około 7,1 mln Mg (Ocena występowania 1986). Pomimo szerokich możliwości gospodarczego wykorzystania, m.in. do produkcji kredy malarskiej i technicznej, w przemyśle cementowym, materiałów budowlanych, szklarskim, ceramicznym, celulozowym, a nawet do produkcji syntezowanego krzemianu wapnia – wollastonitu (Ratajczak i Jończyk 2010), bełchatowska kreda jeziorna jest zagospodarowywana w formie nawozu rolniczego w ilości kilkunastu tysięcy Mg.

Mając na uwadze zasoby wapieni i kredy jeziornej przewidziane do eksploatacji, jak i zgromadzone na złożach antropogenicznych, konieczne stało się podjęcie dalszych badań nad nowymi realnymi możliwościami ich gospodarczego wykorzystania. Od 2007 roku pro-

wadzone są badania mające na celu wykazanie przydatności tych kopalin w technologiach ograniczania emisji SO₂ stosowanych w krajowym przemyśle energetycznym.

2. Cel i metodyka badań

Celem badań było wykazanie możliwości gospodarczego wykorzystania wapieni i kredy jeziornej w formie sorbentów SO₂ stosowanych w technologiach odsiarczania gazów odłotowych w przemyśle energetycznym. Cel osiągnięto poprzez zastosowanie kompleksowej metodyki badawczej, która uwzględniała:

1. Badania mineralogiczno-petrograficzne. Poza rozpoznaniem składu mineralnego, badania umożliwiły poznanie cech strukturalno-teksturalnych oraz procesów wtórnej mineralizacji zachodzących w obrębie tych skał. Do badań wykorzystano:
 - mikroskopy polaryzacyjne typu BX-51 firmy OLYMPUS oraz typu Optiphot 2 firmy Nikon wyposażony w przystawkę do badań w katodoluminescencji firmy Cambridge Image Technology Ltd. model CCL 8200 mk3,
 - mikroskop scanningowy firmy FEI QUANTA 200 FEG,
 - dyfraktometr rentgenowski PHILIPS X'PERT PW 3020, stosując następujące parametry: promieniowanie Cu_{K α} , refleksyjny monochromator grafitowy, napięcie lampy 35 kV, prąd lampy 30 mA, rejestracja: krok 0,05, czas zliczania na 1 krok = 1 s.
2. Analizy chemiczne. Z identyfikowanych składników największe znaczenie miało oznaczenie zawartości CaCO₃ i MgCO₃. W tym przypadku zastosowano metodę miareczkowania kompleksometrycznego. Oznaczenie przeprowadzono miareczkując roztwory po ekstrakcji próbek kwasem solnym 0,02 M EDTA wobec czerni eriochromowej (suma Ca, Mg) oraz kalcesu (Ca). Wykonano także badania chemiczne na zawartość składników głównych, takich jak: SiO₂, Al₂O₃, K₂O i Na₂O, Fe₂O₃, CaO, MgO, MnO, TiO₂ oraz wybranych metali (Hg, Pb, Cd). Wielkość koncentracji krzemionki (SiO₂) wyznaczano wagowo. W celu oznaczenia zawartości pozostałych składników zastosowano metodę atomowej spektroskopii absorpcyjnej (ASA). Do badań wykorzystano spektrofotometr firmy GBC Scientific SavantAA, a do oznaczenia zawartości Hg, analizator firmy LECO AMA 254.
3. Badania fizykochemiczne. Oznaczano białość, kinetykę rozpuszczania kalcytu – parametry istotne z punktu widzenia mokrych metod odsiarczania, a także współczynniki reaktywności (RI) i sorpcji (CI). Oznaczenia białości wykonano przy pomocy urządzenia Lange Color Test LFM 1 stosując filtr zielony. Standard odniesienia kalibrowania stanowiła płytka z białej emalii wartości współczynników RI i CI wyznaczono zgodnie z wytycznymi opracowanymi przez Ahlstrom Pyropower Development Laboratory (1995). Wskaźnik reaktywności (RI) określa stosunek zawartości wapnia w próbce do ilości siarki po procesie sorpcji [mol Ca/mol S]. Wskaźnik sorpcji bezwzględnej (CI), określa z kolei ilość siarki zasorbowanej przez 1000 g sorbentu [g S/1000 g sorbentu]. Badania prowadzono na materiale o uziarnieniu 0,125–0,250 mm. Zgodnie z wymogami, przed zasiarzeniem próbki zdekarbonatyzowano w temperaturze 850°C w czasie 0,5 godz. Następnie, przez kolejne 0,5 godz. przepuszczano przez nie gaz zawierający 1780 ppm SO₂, 3% O₂ i 16% CO₂ z prędkością 950 ml/sek. W kolejnym etapie oznaczono ilość zasorbowanej siarki na aparacie do analizy elementarnej firmy LECO model SC832. Na

podstawie otrzymanych wyników badań wyznaczono wskaźniki RI i CI. Ocenę zdolności sorpcyjnych przeprowadzono na podstawie wartości wymienionych parametrów podane w tabeli 3.

Badano także przebieg procesów dekarbonatyzacji sorbentu i sorpcji SO₂ poprzez oznaczenie parametrów tekstury badanych próbek skał (powierzchni właściwej i porowatości) w stanie naturalnym, po procesie dekarbonatyzacji i sorpcji SO₂. Badania wykonano metodą niskotemperaturowej sorpcji azotu (S_{BET}) w szerokim zakresie ciśnień względnych ($1 \cdot 10^{-3}$ – 0,99) wykorzystując aparat ASAP 2020 firmy Micrometrics. W przypadku palenisk fluidalnych ważnym elementem metodyki badawczej były również badania termograwimetryczne, które posłużyły określeniu temperatury i stopnia rozkładu kalcytu. Badania przeprowadzono wykorzystując derywatograficzną analizę różnicową (DTA), termograwimetrię (TG) i termograwimetrię różnicową (DTG). Analizy wykonano przy wykorzystaniu urządzenia DERIVATOGRAPH C systemu Paulik-Paulik-Erday firmy MOM. Próbki analizowano w zakresie temperatur 20–1000°C. Szybkość grzania wynosiła 20°C/min. Pomiaru były wykonywane w atmosferze powietrza.

TABELA 1. Wartości wzorcowe reaktywności (RI) [mol Ca/mol S] i sorpcji bezwzględnej (CI) [g S/1000 g sorbentu] (Lysek 1997)

TABLE 1. The reference indices of reactivity (RI) [mole Ca / mole S] and absolute sorption (CI) [g S / 1000g of sorbent] (Lysek 1997)

Ocena zdolności sorpcyjnych sorbentu	RI	CI
Znakomity	< 2,5	> 120
Bardzo dobry	2,5–3,0	100–120
Dobry	3,0–4,0	80–100
Dostateczny	4,0–5,0	60–80
Niskiej jakości	> 5,0	<60

4. Badania fizyko mechaniczne: indeks pracy Bonda (Wi), gęstość (G), wytrzymałość na ściskanie (Rc). Prowadzone jedynie w przypadku wapieni. Parametry te nie wpływają wprawdzie na wydajność sorbentu, ale są istotne z punktu widzenia przygotowania surowca do odsiarczania (kruszenia, mielenia). Indeks pracy Bonda określono na podstawie wyznaczonego doświadczalnie współczynnika podatności na mielenie (G). Do badań wykorzystano standardowy młynek kulowy o wymiarach wewnętrznych: 305 × 305 mm, wypełniony 285 kulami (mielnikami) o średnicy od 15,2 mm do 38,1 mm i łącznej masie 20,125 kg. Oznaczenie gęstości i badania wytrzymałości na ściskanie prowadzono zgodnie z wytycznymi zawartymi w normach PN-G-04303:1997 i EN 1926:2007.

3. Skały węglanowe z KWB Bełchatów jako sorbenty mineralne

3.1. Wapienie

Badano wapienie górnourajskie, reprezentowane przez oksford i kimeryd stanowiące stropowe partie podłoża mezozoicznego w złożu Bełchatów. Zdecydowanie dominującym typem litologicznym tych skał są odmiany mikrobialno-gąbkowe, stanowiące około 80% badanej populacji skał. Podrzednie spotyka się wapienie detrytyczne, organodetrytyczne i ooidowe. Zgodnie z klasyfikacją Folka (1959) utwory te można określić jako allochemiczne wapienie mikrokrystaliczne. Miejscami, zwłaszcza w stropowych partiach, są skrasowiałe i zrumoszowane. Intensywność tych procesów jest zróżnicowana. Głównym, często nawet jedynym składnikiem mineralnym badanych wapieni jest kalcyt. Jego zawartość zawiera się w przedziale 90–99% obj. Poza kalcytem identyfikowano również minerały z grupy krzemionki: opal, chalcedon, kwarc autigeniczny. Wymienione minerały tworzyły konkrety krzemionkowe – krzemienie, impregnowały tło skalne wapieni, występowały w formie bioklastów (głównie igieł gąbek). Krzemionka jest składnikiem niepożądanym z punktu widzenia proponowanego kierunku wykorzystania wapieni. Obniża jakość surowca wpływając negatywnie m.in. na białość oraz parametry mechaniczne, odpowiadające za energochłonność procesów przeróbki. Ważne z punktu widzenia jakości produktów odsiarczania spalin (syntetycznego gipsu) są fazy mineralne zawierające w swoim składzie pierwiastki barwiące, takie jak Fe, Mn czy Ti. W tym przypadku identyfikowano głównie piryty (FeS_2) oraz skrytokrystaliczne związki żelaza i manganu o charakterze tlenkowym. Obecność manganu, żelaza i manganu należy łączyć również z występowaniem kalcytu. Prowadząc obserwacje mikroskopowe w katodoluminescencji stwierdzono obecność tych pierwiastków na powierzchni oraz w strukturze kryształów tego minerału.

Poza składem mineralnym istotną cechą surowców wykorzystywanych w formie sorbentów SO_2 w warunkach palenisk fluidalnych jest ich charakter strukturalno-teksturalny. Za wysoce korzystną cechę strukturalną uznano obecność sparytowych kryształów kalcytu w mikrokrystalicznym tle skalnym. Z kolei za najważniejsze cechy teksturalne uznano obecność porów międzyziarnowych i wewnątrzziarnowych w kalcyście, spękań w obrębie tła skalnego, nieciągłości kompakcyjnych (tzw. szwów stylolitowych), porów krasowych. Wymienione cechy teksturalno-strukturalne miały bezpośredni wpływ na przebieg i efektywność procesu dekarbonatyzacji, który z kolei kształtował właściwości sorpcyjne badanych wapieni.

Podstawowym parametrem jakościowym, charakteryzującym przydatność badanych wapieni w procesach odsiarczania gazów odlotowych, jest skład chemiczny (tab. 1), a przede wszystkim zawartość CaCO_3 . W przypadku mokrych metod odsiarczania powinna wynosić powyżej 95% wag., a w przypadku palenisk fluidalnych powinna kształtować się na poziomie co najmniej 85% wag. (Lysek 1997). Badane wapienie spełniają powyższe wymagania. Zawartość CaCO_3 w badanych wapieniach zamyka się w przedziale 91,11–99,15% wag. i wynosi średnio 97,14% wag. Również zawartość innych składników chemicznych, takich jak SiO_2 , Al_2O_3 , MgCO_3 , Fe_2O_3 , K_2O , Na_2O (tab. 2). Również zawartość metali Hg, Pb, Cd kształtuje się na niskim poziomie i nie powinna mieć negatywnego wpływu na jakość produktów odsiarczania – syntetycznego gipsu (Hycnar i in. 2014).

TABELA 2. Skład chemiczny wapieni z Pola Szczerców [% wag]

TABLE 2. The chemical composition of limestone from the "Szczerców" Field [wt. %]

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	CaCO ₃	MgCO ₃
Min.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,001	0,000	0,00	91,11	0,02
Maks.	7,11	0,00	1,01	1,09	0,110	0,124	0,31	99,15	1,63
Średnia	1,46	0,00	0,10	0,08	0,016	0,009	0,02	97,14	0,58

3.2. Kreda jeziorna

Kreda jeziorna z Belchatowa jest skałą kruchą, silnie porowatą o zróżnicowanej barwie od białej aż do brunatnej. Barwa kredy jest uzależniona głównie od zawartości i formy występowania uwęglonej substancji roślinnej. Na tej podstawie wyróżniono dwie podstawowe odmiany kredy jeziornej: białą i zawęgloną. Odmiana biała zawiera ponad 90% wag. CaCO₃, do 5% wag. substancji węglistej i poniżej 2% wag. składników terygenicnych. W odmianie zawęglonej zawartość CaCO₃ kształtuje się na zdecydowanie niższym poziomie, 60–65% wag. Substancja organiczna stanowi około 25–35% wag. Obecna jest w postaci pylastego pigmentu, uwęglonego detrytusu roślinnego, fragmentów ksyliatów o zróżnicowanej wielkości często żżelifikowanych. Może być zarówno rozproszona w skale równomiernie, jak i występować w formie smug, warstewek czy soczewek. W znacznych ilościach, do około 15% wag., może występować materiał terygeniczny, głównie w postaci ziaren kwarcu oraz substancja ilasta reprezentowana przez kaolinit i illit. Odrębną odmianą litologiczną jest kreda zsylikowana, charakteryzująca się znaczną zawartością krzemionki, od 30 do 60% wag. (Hycnar i in. 2013). Należy zaznaczyć, że wymienione odmiany kredy są wspólnie eksploatowane i składowane na złożach antropogenicznych. W złożu zdecydowanie dominują odmiany biała i zawęglona. Odmiana zsylikowana kredy jeziornej występuje sporadycznie.

Głównym składnikiem mineralnym kredy jeziornej zarówno odmiany białej, zawęglonej, jak i zsylikowanej jest kalcyt. Występuje on przede wszystkim w postaci mikrokrystalicznej, budując głównie tło skalne oraz składniki allochemiczne, takie jak onkoidy i intraklasty. Rzadziej obecny jest w formie większych sparytowych kryształów rozsianych w obrębie tła skalnego a także budujących bioklasty. Zgodnie z klasyfikacją Folka (1959) kredę jeziorną z Belchatowa można zaliczyć do wapieni mikrokrystalicznych, zawierających na ogół mniej niż 10% składników allochemicznych, głównie bioklastów (Hycnar i in. 2013).

Spośród cech strukturalno-teksturalnych, istotnych przede wszystkim z punktu widzenia właściwości sorpcyjnych w warunkach palenisk fluidalnych, w przypadku kredy jeziornej istotna jest przede wszystkim porowatość. Znaczną porowatością charakteryzują się odmiany biała i zawęglona. Z kolei odmiana zsylikowana na skutek procesów silifikacji, które miały miejsce na etapie diagenety i epigenety, posiada teksturę masywną powstałą w wyniku wtórnego wypełnienia porów krzemionką.

Podstawowym parametrem charakteryzującym przydatność kredy jeziornej jako sorbentu do ograniczenia emisji SO₂ jest skład chemiczny (tab. 3). Zarówno zawartość CaCO₃, jak i innych składników chemicznych wskazuje, że należy brać pod uwagę jedynie zastosowanie kredy jeziornej jako sorbentu SO₂ w paleniskach fluidalnych.

TABELA 3. Skład chemiczny kredy jeziornej z Pola Szczerców [% wag.]

TABLE 3. The chemical composition of lacustrine chalk from the Szczerców Field [wt. %]

Składniki	Odmiana kredy		
	biała	zawęglona	zsylikowana
[% wag.]			
CaCO ₃	95,12	68,11	33,93
SiO ₂	0,65	1,45	30,08
TiO ₂	0,02	0,05	0,05
Al ₂ O ₃	0,37	3,12	1,60
Fe ₂ O ₃	0,13	1,23	0,68
MgO	0,18	0,35	0,40
MnO	0,01	0,03	0,02
K ₂ O	0,01	0,32	0,04
Na ₂ O	0,02	0,02	0,03
Corg.	0,24	15,13	0,35

3.3. Parametry fizykochemiczne

Określona wstępnie, na podstawie składu chemicznego, przydatność wapieni i kredy jeziornej w technologiach odsiarczania stosowanych w energetyce, weryfikowano badaniami właściwości fizykochemicznych. W przypadku mokrych metod odsiarczania były to: białość i kinetyka rozpuszczania kalcytu (badaniom tym poddano jedynie wapienie), z kolei w przypadku palenisk fluidalnych – współczynniki sorpcji (CI) i reaktywności (RI) oraz parametry tekstury, takie jak powierzchnia właściwa i porowatość (w tym przypadku badaniom poddano zarówno wapienie, jak i kredę jeziorną).

Białość wapieni jest zróżnicowana, zamyka się w przedziale 42,6–85,9, jednak średnia wartość jest wysoka i wynosi 72,4 (Hycnar i in. 2014). Niskie wartości białości dotyczą nielicznych próbek. Wynikają z obecności przede wszystkim pierwiastków o właściwościach barwiących głównie Fe i Mn. Spośród zidentyfikowanych faz mineralnych, bezpośredni wpływ na białość wapieni będzie miał bez wątpienia również piryt (minerał ten po sproszkowaniu posiada barwę czarną), minerały ilaste, które w swoim składzie często zawierają domieszki żelaza, a także bezpostaciowe formy tlenków i wodorotlenków żelaza i manganu. Tego typu fazy mineralne identyfikowano podczas obserwacji mikroskopowych. Kolejnym składnikiem badanych wapieni, mającym negatywny wpływ na ten parametr, jest uwęglona substancja organiczna pochodzenia roślinnego.

Badania kinetyki rozpuszczania kalcytu wykazują na bardzo dużą prędkość przebiegu tego procesu, co dowodzi wysokiej efektywności odsiarczania.

W przypadku palenisk fluidalnych najważniejszym parametrem oceny jakości potencjalnych sorbentów SO₂, wykorzystywanych w paleniskach fluidalnych, jest wartość wskaźnika

reaktywności (RI). Określa on stosunek zawartości wapnia w sorbencie do ilości siarki po procesie sorpcji [mol Ca/mol S] i tym samym odpowiada zarówno za efektywność procesu odsiarczania, jak i za zawartość w popiołach nieprzereagowanego CaO. Odzwierciedleniem wartości wskaźnika reaktywności (RI) jest wskaźnik sorpcji bezwzględnej (CI), który określa ilość siarki zasorbowanej przez 1000 g sorbentu [gS/1000g sorbentu]. W praktyce przyjęto, że wartości wskaźników reaktywności i sorpcji dla wysokiej klasy sorbentów przemysłowych powinny wynosić: poniżej 2,5 mol Ca/mol S w przypadku RI oraz powyżej 120 g S/1000 g w przypadku CI (Lysek 1997).

W przypadku wapieni wartości wskaźnika RI są zawarte w przedziale 1,5–3,0 mol Ca/mol S, a ich średnia wartość wnosi 2,3 mol Ca/mol S. Z kolei współczynnik sorpcji obejmuje interwał 101–195 g S/1000 g, i wynosi średnio 126 g S/1000 g. Zgodnie z wytycznymi Ahlstrom Pyropywe-Reactivity index (1995) średnie wartości współczynników RI i CI pozwalają ocenić zdolności sorpcyjne wapieni jako znakomite. W przypadku kredy jeziornej wartości współczynników kształtują się następująco: odmiana biała RI = 1,63 mol Ca/mol S, CI = 185 g S/1000 g sorbentu; odmiana zawęglona RI = 1,43 mol Ca/mol S, CI = 124 g S/1000 g; odmiana zsylikowana RI = 7,30 mol Ca/mol S, CI = 15 g S/1000 g. Odmiana biała i zawęglona kredy jeziornej są sorbentem znakomitym, a odmiana zsylikowana jest sorbentem niskiej jakości. W związku z tym, że odmiana zsylikowana występuje w złożu rzadko i w niewielkiej ilości należy sądzić, że kreda jeziorna eksploatowana w KWB Bełchatów spełnia wymagania stawiane sorbentom stosowanym w paleniskach fluidalnych

Odzwierciedleniem właściwości sorpcyjnych badanych wapieni i odmian kredy jeziornej wykazywanych w warunkach palenisk fluidalnych są wyznaczone parametry tekstury, przede wszystkim powierzchnia właściwa (S_{BET}) i porowatość.

W tabeli 4 przedstawiono poszczególne parametry tekstury badanych wapieni w stanie naturalnym (1), po procesie dekarbonatyzacji (2) i sorpcji (3). Analiza wielkości oznaczonych parametrów pozwala opisać przebieg procesów dekarbonatyzacji i sorpcji SO_2 , zachodzących w obrębie badanych skał.

TABELA 4. Zestawienie parametrów tekstury charakterystycznych dla wapieni i kredy jeziornej z Pola Szczerców

TABLE 4. The summary of texture parameters of limestone and lacustrine chalk from the Szczerców Field

	S_{BET} [1]	S_{BET} [2]	S_{BET} [3]	V [2]	V [3]	D [2]	D [3]
Wapienie							
Wartości średnie	1,19	4,87	1,10	0,95	0,87	0,87	1,11
Kreda jeziorna							
Odmiana biała	3,43	4,07	1,94	0,64	0,39	0,82	1,87
Odmiana zawęglona	7,07	6,20	2,30	1,92	1,07	1,51	3,33
Odmiana zsylikowana	3,71	3,94	1,27	0,59	0,53	2,04	0,91

S_{BET} – powierzchnia właściwa wyznaczona za pomocą niskotemperaturowej sorpcji azotu [m^2/g]; V – objętość porów [cm^3/g]; D – średnia wielkość średnicy porów [μm]; (1) – próbka surowa; (2) – próbka po kalcynacji; (3) – próbka po zasiarczeniu.

Badane wapienie w stanie naturalnym charakteryzują się niskimi wartościami powierzchni właściwej ($S_{\text{BET}}(1) - 1,19 \text{ m}^2/\text{g}$). Z kolei kreda jeziorna, zwłaszcza odmiany zawęglonej charakteryzuje znaczną powierzchnią właściwością – $S_{\text{BET}}(1) - 7,07 \text{ m}^2/\text{g}$. Po procesie dekarbonatyzacji wartości powierzchni właściwej wapieni rosną w stopniu znaczącym ($S_{\text{BET}}(2) - 4,87 \text{ m}^2/\text{g}$). W przypadku kredy jeziornej przyrost powierzchni właściwej nie jest znaczący, a w przypadku odmiany zawęglonej nawet spada (z $7,07$ do $6,20 \text{ m}^2/\text{g}$). Znaczna powierzchnia kredy jeziornej, jak i obserwowany spadek jej wielkości po procesie dekarbonatyzacji, jest związany z obecnością substancji organicznej pochodzenia roślinnego. Na skutek całkowitego jej utlenienia w trakcie procesu dekarbonatyzacji powierzchnia kredy jeziornej maleje, dochodzi jednak do rozbudowy systemu wtórnej porowatości na skutek termicznej dysocjacji kalcytu. Po procesie sorpcji SO_2 zarówno wartość powierzchni właściwej, jak i objętość porów tak w przypadku wapieni, jak i kredy, znacząco maleją (tab. 3), co dowodzi wysokiej skuteczności procesu odsiarczania. Zmienia się również wartość średniej średnicy porów w próbkach po procesie sorpcji SO_2 w stosunku do próbek zdekarbonatyzowanych (tab. 3). Świadczy to o tym, że w procesie sorpcji SO_2 biorą udział tylko pory o określonej średnicy. Wyznaczona doświadczalnie średnica porów biorących udział w procesie sorpcji SO_2 zawiera się w przedziale $0,07-0,6 \mu\text{m}$ (Hycnar i in. 2013). W przypadku, gdy pory o żądanych rozmiarach zostaną wytworzone w ograniczonej ilości, sorbent charakteryzuje się gorszymi wartościami parametrów RI i CI. W takim przypadku proces sorpcji zachodzi przede wszystkim na zdekarbonatyzowanej powierzchni ziaren, która w krótkim czasie zostaje pokryta warstwą tworzącego się siarczanu doprowadzając do zablokowania procesu sorpcji SO_2 w początkowym etapie zasiarczania. Niewykluczone, że w warunkach rzeczywistych w warstwie fluidalnej, gdzie ziarna sorbentu ulegając dynamicznemu przemieszczaniu ścierają swoją powierzchnię, parametry sorpcyjne ulegną polepszeniu.

Kolejnym równie ważnym parametrem wpływającym na prędkość procesu dekarbonatyzacji (rozkładu) i co za tym idzie skuteczność wychwytu SO_2 w warunkach palenisk fluidalnych, jest temperatura dekarbonatyzacji kalcytu. W przypadku badanych wapieni i kredy jeziornej proces dekarbonatyzacji kalcytu rozpoczyna się stosunkowo wcześniej, bo już w temperaturze 680°C (w przypadku wapieni) i 620°C (w przypadku kredy), a kończy odpowiednio w 880°C (w temperaturze 850°C wynosi ponad 80%) i 800°C .

3.4. Cechy fizykomechaniczne

Badaniom energochłonności procesu mielenia (indeks pracy Bonda (W_i), współczynnik podatności na mielenie (G)), wytrzymałości na ściskanie (R_C) i gęstości (ρ) poddano jedynie wapienie. Wyniki przedstawiono w tabeli 5. W przypadku kredy jeziornej badania te pominięto z uwagi na to, że kopalina ta jest skałą kruchą i słabozwiązłą.

Najistotniejszym parametrem spośród oznaczanych jest indeks pracy Bonda. Wartości W_i są zróżnicowane. Obejmują interwał od $7,03$ do $12,90 \text{ kWh/Mg}$. Nie wykraczają jednak poza wartości uznawane za charakterystyczne dla tego typu surowców. Należy zaznaczyć, że spośród wszystkich surowców mineralnych wapienie wykazują największą zmienność parametrów fizykomechanicznych, a przede wszystkim współczynnika podatności na mielenie (G) i co za tym idzie, indeksu pracy Bonda (W_i). Znaczne zróżnicowanie wartości tych parametrów jest powszechnie notowane w obrębie odmian równowiekowych czy nawet

eksploatowanych z jednego złoża. Przykładowo dla wapieni karbońskich eksploatowanych ze złoża Czatkowice indeks pracy Bonda dochodzi nawet do ponad 13 kWh/Mg.

Zróznicowaniem charakteryzują się również pozostałe parametry fizykomechaniczne badanych wapieni, przede wszystkim wytrzymałość na ściskanie (R_C od 10,3 do 172,5 MPa), w mniejszym stopniu gęstość objętościowa (ρ od 2127,3 do 2659,3 kg/m³). Wysokie wartości wytrzymałości na ściskanie należy wiązać przede wszystkim z procesami silifikacji i kalcytyzacji, które doprowadziły do zwiększenia zwięzłości i twardości badanych wapieni. Z kolei niskie wartości tego parametru należy wiązać z procesami krasowymi, czy obecnością nieciągłości kompakcyjnych (szwów stylolitowych, pęknięć i szczelin kompakcyjnych).

TABELA 5. Współczynnik podatności na mielenie (G) i indeks pracy Bonda (W_i) wapieni pochodzących z odkrywki Szczerców

TABLE 5. The factors of grinding susceptibility (G) and Bond work index (W_i) of limestone from the Szczerców Field

Współczynnik podatności na mielenie G [g/oBr]			Indeks pracy Bonda W_i [kWh/Mg]*		
min.	maks.	średnia	min.	maks.	średnia
1,46	3,06	2,17	7,03	12,90	9,69

* Podano zużycie energii na tak zwaną „krótką tonę” (907 kg); dla przeliczenia na tonę metryczną należy wartość W_i pomnożyć przez współczynnik 1,1.

Podsumowanie

Badania przydatności jurajskich wapieni i mioceńskiej kredy jeziornej – kopalin towarzyszących, eksploatowanych selektywnie w KWB Bełchatów w obrębie Pola Szczerców, wykonane w skali laboratoryjnej wykazały, że kopaliny te spełniają wymagania stawiane surowcom do produkcji sorbentów stosowanych do obniżania emisji SO_2 .

Wapienie mogą pełnić rolę sorbentów zarówno w mokrych, jak i suchych metodach odsiarczania, w tym również w paleniskach fluidalnych. Przedstawione w tabeli 6 porównanie składu chemicznego badanych wapieni z odmianami sorbentów wapiennych stosowanych na potrzeby IOS w elektrowniach: Bełchatów, Opole, Dolna Odra i Ostrołęka wskazuje, że wapienie pochodzące z Pola Szczerców prezentują wysoką jakość, wykazując wyższą zawartość $CaCO_3$, przy wyraźnie niższej zawartości pozostałych składników uznawanych za niepożądane z punktu widzenia przebiegu procesu odsiarczania i jakości produkowanego gipsu. Wartości współczynników RI i CI, będące podstawowym parametrem odzwierciedlającym efektywność odsiarczania w warunkach palenisk fluidalnych, kształtują się na wysokim poziomie i wynoszą średnio 2,3 mol Ca/mol S w przypadku RI oraz 126 g S/1000 g sorbentu w przypadku CI.

Z kolei kreda jeziorna będzie znakomitym sorbentem SO_2 w technologii spalania fluidalnego. Wartości współczynników sorpcji i reaktywności kredy jeziornej odmiany białej i zawęglonej kształtują się na bardzo wysokim poziomie (RI = 1,63 mol Ca/mol S,

TABELA 6. Porównanie składu chemicznego wapieni z Pola Szczerców i surowców stosowanych na potrzeby IOS w elektrowniach Belchatów, Opole, Dolna Odra i Ostrołęka (Szmigielska i Głomba 2012)

TABLE 6. The comparison of the chemical composition of limestone from Field Szczerców and raw materials used for the purposes of IOS in power stations Belchatow, Opole, Dolna Odra and Ostroleka (Szmigielska, Głomba 2012)

Składnik	Elektrownia Belchatów	Elektrownia Opole	Elektrownia Dolna Odra	Elektrownia Ostrołęka	Wapień z Pola Szczerców*
CaCO ₃	>95,0	>95,5	>95,0	>95,0	97,14
MgO	<1,0	<0,9	<2,0	<1,5	0,28
SiO ₂	<2,0			<2,1	1,46
Fe ₂ O ₃	<0,5	<0,5	<0,5	<0,25	0,08
Al ₂ O ₃	<0,5	<0,5	<0,7	<0,4	0,10
Na ₂ O	–	–	–	<0,06	0,016
K ₂ O	–	–	–	<0,1	0,009
Wilgotność	<0,2	<0,3	<1,0	<0,4	0,16

* Wyniki uzyskane w trakcie badań własnych

CI = 185 g S/1000 g sorbentu w przypadku odmiany białej; RI = 1,43 mol Ca/mol S, CI = 124 g S/1000 g sorbentu w przypadku odmiany zawęglonej). Wartości te znacząco przewyższają tego typu parametry charakterystyczne dla sorbentów przemysłowych, np. wapieni z Czatkowic, w przypadku których wartości współczynników RI i CI mieszczą się odpowiednio w zakresach 2,13–2,43 mol Ca/mol S i 141–148 g S/100 g sorbentu (Kosiba i Ratajczak 2013).

Ostateczna decyzja o podjęciu eksploatacji wapieni z Pola Szczerców na potrzeby produkcji sorbentów wykorzystywanych do ograniczania emisji SO₂ powinna zostać poprzedzona badaniami w skali przemysłowej. Tylko tego typu badania są w stanie rozwiązać dyskusyjne problemy stwierdzone w trakcie badań laboratoryjnych. Z kolei kredę jeziorną z powodzeniem można uznać za przemysłowy sorbent SO₂. Właściwości sorpcyjne kredy jeziornej zostały potwierdzone w warunkach rzeczywistych w elektrowni Turów (Walkowiak i Bieniek 2013).

Praca zrealizowana w ramach działalności statutowej Katedry Mineralogii, Petrografii i Geochemii Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie w roku 2015 (nr 11.11.140.319) oraz badań statutowych Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN w 2015 roku.

Literatura

Adameczyk, K., Jończyk, M. i Skórzak, A. 2012. Wapień w Kopalni węgla brunatnego Belchatów. *Górnictwo Odkrywkowe* R. 53, nr 1–2, s. 47–54.

Ahlstrom Pyropower Reactivity index. Ahlstrom Pyropower 1995.

- Hycnar, E., Ratajczak, T. i Jończyk, M. 2013. *Kreda jeziorna z Belchatowa jako sorbent w paleniskach fluidalnych*. [W:] Bajda T., Rzepa G., Ratajczak T. red. *Sorbenty mineralne. Surowce, energetyka, ochrona środowiska, nowoczesne technologie*. Wydawnictwo AGH, Kraków, s. 153–168.
- Hycnar, E., Ratajczak, T. i Jończyk, M. 2014. Wapienie mezozoiczne ze Szczercowa (złoże węgla brunatnego Belchatów) jako sorbenty SO₂ stosowane w energetyce. *Zeszyty Naukowe Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią Polskiej Akademii Nauk* nr 88, s. 97–108.
- Kompleksowa dokumentacja geologiczna złoże węgla brunatnego Belchatów – pole Belchatów w kat. C₁ + B*. Przedsiębiorstwo Geologiczne we Wrocławiu, 1983.
- Kosiba, S. i Ratajczak, T. 2013. *Wapienie karbońskie z Czatkowic jako sorbenty wykorzystywane w procesach odsiarczania spalin*. [W:] Bajda T., Rzepa G., Ratajczak T. red. *Sorbenty mineralne. Surowce, energetyka, ochrona środowiska, nowoczesne technologie*. Wydawnictwo AGH, Kraków, s. 235–248.
- Lysek, N. 1997. *Sorbenty do odsiarczania gazów. Produkcja i zastosowanie*. Opolwap S.A., Tarnów Opolski.
- Nieć M., 2010. Kopaliny towarzyszące i złoże antropogeniczne. Problemy definicji i wykorzystania. *Górnictwo Odkrywkowe* R. 51, nr 2, s. 5–11.
- Ocena występowania jeziornych osadów węglanowych na obszarze złoże węgla brunatnego „Belchatów – Pole Szczerców”*. Przedsiębiorstwo Geologiczne, Wrocław, 1986.
- PN-G-04303:1997. Skąły zwięzłe. Oznaczanie wytrzymałości na ściskanie z użyciem próbek foremnych.
- PN-EN 1926:2007. Metody badań kamienia naturalnego. Oznaczanie jednoosiowej wytrzymałości na ściskanie.
- Ratajczak, T. i Jończyk, W. 2010. Kreda jeziorna z Belchatowa – ocean stanu badań. *Górnictwo Odkrywkowe* 57(2), s. 32–37.
- Szmiągalska, E. i Głomba, M. 2012. Analiza fizyko-chemiczna wapieni stosowanych w technologiach odsiarczania spalin energetycznych. Ochrona powietrza atmosferycznego – wybrane zagadnienia. Materiały z 11 konferencji „POL-EMIS 2012”, Sienna – Czarna Góra (k. Stronia Śląskiego) 13–16 czerwca 2012 r. PZITS nr 898, 301–310.
- Tajduś, A., Kaczorowski, J., Kasztelewicz, Z., Czaja, P., Cała, M., Bryja, Z. i Żuk, S. 2014. *Węgiel brunatny – oferta dla polskiej energetyki. Możliwości rozwoju działalności górnictwa węgla brunatnego w Polsce do 2050 roku*. Monografia. Wydawnictwo ART.-TEKST, Kraków.
- Wagner, M., Słomka, T. i Doktor, M. 2000. Skład petrograficzny i warunki sedymentacji wapieni jeziornych ze złoże węgla brunatnego Belchatów. [W:] Słomka T., Wagner M., red. Charakter petrograficzny i warunki sedymentacji wybranych kompleksów litologicznych w profilu miocenu w złoże węgla brunatnego „Belchatów”. *Prace Geologiczne Polskiej Akademii Nauk*, Oddział w Krakowie, 147, 47–73.
- Walkowiak, R. i Bieniek, R., 2013. *Sorbenty mineralne i nieminerale stosowane i/lub testowane w PGE GiEK S.A. Oddział Elektrownia Turów*. 511–528. [W:] Bajda T., Rzepa G., Ratajczak T. red. *Sorbenty mineralne. Surowce, energetyka, ochrona środowiska, nowoczesne technologie*. Wydawnictwo AGH, Kraków, 235–248.

