



Elżbieta Hycnar*, Ewa Wisła-Walsh**, Tadeusz Ratajczak***

Kopaliny towarzyszące i mineralne surowce odpadowe ze złóż kopalin węglanowych jako potencjalna baza surowców do produkcji sorbentów SO₂

Streszczenie: W pracy przedstawiono ocenę właściwości sorpcyjnych kopaliny towarzyszących, będących wapieniami i odpadów mineralnych, pochodzących z przeróbki wapieni, dolomitu i magnezytu. Wykazano, że w warunkach krajowych za potencjalne surowce do produkcji sorbentów wapniowych można uważać kopaliny towarzyszące i mineralne surowce odpadowe powstające na etapie eksploatacji i przeróbki kopaliny, w tym również te zgromadzone na hałdach. Wykazano, że nie istnieje prosta zależność pomiędzy wielkością sorpcji a zawartością CaCO₃ w sorbencie czy jego powierzchnią właściwą. Ustalono, że właściwości sorpcyjne są determinowane przede wszystkim przez zdolność do odpowiednio szybkiej kalcynacji wraz z wytworzeniem grupy porów rzędu 0,1–2,0 μm.

Słowa kluczowe: sorbenty SO₂, odsiarczanie spalin, kopaliny towarzyszące, mineralne surowce odpadowe

The accompanying minerals and mineral wastes from the carbonate deposits as a potential raw materials base for the production of SO₂ sorbents

Abstract: This paper presents an evaluation of the sorption properties of limestones being accompanying mineral in porphyry deposit and mineral wastes resulting from the processing of limestone, dolomite, and magnesite. It shows that raw materials for calcium sorbents' production may be found in accompanying minerals and mineral wastes generated during exploitation and/or mineral processing, including those collected in dumps. It was demonstrated that there is no simple relationship between the sorption capacity of the sorbent and both CaCO₃ content and the surface area of such raw materials. It was established that the sorption properties are mainly determined by the sorbent's rapid calcination ability with the creation of pore groups in the range of 0.1–2.0 μm.

Key words: SO₂ sorbents, flue gas desulphurization, accompanying minerals, mineral wastes

* Dr inż., *** Prof. dr hab. inż., Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków; e-mail: hycnar@geol.agh.edu.pl

** Dr, Wydział Inżynierii Mechanicznej i Robotyki, AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków

1. Wstęp i cel badań

Otrzymywanie energii elektrycznej i ciepłej w Polsce oparte jest prawie całkowicie na przetwórstwie energetycznym kopalnych paliw stałych, tj. węgla kamiennych i brunatnych. Procesy spalania węgla nieodzwrotnie związane są z emisją do atmosfery wielu związków toksycznych. Jednym z nich jest SO_2 . Problem ten staje się jednym z głównych wyzwań współczesnej cywilizacji, dotyczy bowiem ochrony środowiska i to w skali globalnej. Nasz kraj, z chwilą podpisania w czerwcu 1994 roku „Protokołu siarkowego” zobowiązany został do obniżenia poziomu emisji SO_2 .

Zmniejszenie ilości SO_2 emitowanego do atmosfery w procesach spalania można osiągnąć poprzez stosowanie paliw o mniejszej zawartości siarki lub w czasie ich energetycznego przetwarzania poprzez:

- stosowanie suchych metod odsiarczania,
- zmianę techniki spalania,
- oczyszczanie gazów odlotowych.

Obniżenie emisji SO_2 poprzez zastosowanie suchych metod odsiarczania (FSI, LIMB) polega na podawaniu, w wybraną strefę komory spalania sorbentu, medium wiążącego SO_2 . Natomiast zmiana techniki spalania związana jest z konwersją starego paleniska pyłowego na fluidalne (FBC). Spalane w nim paliwo jest podawane równoległe z odpowiednim sorbentem wiążącym SO_2 . Z kolei obniżenie emisji SO_2 po procesie spalania (FGD) polega na płukaniu schłodzonych i wstępnie odpylonych gazów spalinowych roztworami wodnymi i/lub zawiesinami o charakterze alkalicznym.

Jako medium pochłaniające SO_2 stosuje się przede wszystkim odpowiednio przygotowane sorbenty wapienne. W metodach FSI, tak jak i w przypadku spalania fluidalnego, sorbent ten ulegając w komorze spalania dekarbonatyzacji staje się źródłem reaktywnego CaO posiadającego dużą powierzchnię właściwą. W atmosferze utleniającej wiąże on SO_2 lub SO_3 tworząc bezwodny siarczan wapnia (anhydryt). Z kolei w mokrych metodach odsiarczania gazów spalinowych wodna zawiesina węglanu wapnia przy ściśle określonym pH kontaktuje się i reaguje z odpylonymi i schłodzonymi gazami, zawierającymi SO_2 . Przy wymuszonym utlenianiu w wyniku reakcji wymiany podwójnej powstaje produkt – dwuwodny siarczan wapnia (gips) o wysokiej czystości.

Głównym kryterium przydatności sorbentu wapienowego do oczyszczania gazów z SO_2 jest wysoka zawartość CaCO_3 , przewyższająca 85% masowych, a także niski udział SiO_2 . W przypadku metod mokrych istotnym kryterium jest także ilość związków żelaza mogących obniżyć stopień białości otrzymanego półproduktu – gipsu.

Do produkcji sorbentów SO_2 wykorzystuje się skały wapienne o wysokiej jakości. Powinny one spełniać wymagania strukturalno-teksturalne, a także wymagania dotyczące składu mineralnego i chemicznego. Aktualna krajowa lista wytwórców tego typu sorbentów jest ograniczona. Są nimi następujące firmy: Lhoist Polska Sp. z o.o., Nordkalk Sp. z o.o., KW Czatkowice Sp. z o.o., ZPW Trzuskawica S.A., Labtar Sp. z o.o. Eksploatują one i przetwarzają różnowiekowe skały wapienne ze złóż Bukowa, Chęciny-Wolica, Czatkowice, Tarnów Opolski, Trzuskawica.

Nieuchronna intensyfikacja procesów odsiarczania, która nie ominie energetyki zawodowej, spowoduje, że wielkość zapotrzebowania na sorbenty wapienne ulegnie dalszemu zwiększeniu. W związku z tym należy się spodziewać wzrostu popytu na odmiany skał

wapiennych, spełniających kryteria umożliwiające wytwarzanie tego typu sorbentów. Krajowa baza surowcowa aktualnie nie do końca jest przygotowana na rozwiązanie tego problemu. Może się pojawić też zagadnienie ochrony niektórych złóż wapieni, które mogłyby być wykorzystywane do produkcji sorbentów. W rezultacie sytuacja może ulec dodatkowej komplikacji. W związku z tym zajdzie potrzeba znalezienia substytutów, względnie innych odmian kopalin węglanowych czy surowców, których wykorzystanie w technologiach odsiarczania spalin służyłoby rozwiązaniu tego problemu. Dane literaturowe (m.in.: Wisła-Walsh 1997; Kocaefe i in. 1987; Murthi i in. 1971) wskazują, że nie tylko wysokiej jakości wapienie, ale również skały węglanowe o niższej zawartości CaO, a nawet dolomity czy magnezyty, bywają uznawane za sorbent SO₂ stosowane w paleniskach fluidalnych. Mogą nimi być także wapienne odmiany kopalin towarzyszących gromadzonych na zwałach (złożach antropogenicznych) lub mineralne surowce odpadowe powstające w procesach eksploatacji czy przetwarzania skał węglanowych. Celem badań prezentowanych w niniejszej pracy było wykazanie przydatności wybranych surowców tego rodzaju.

2. Materiał do badań

Materiał do badań stanowiły:

- odmiany skał węglanowych inne niż wapienie: magnezyty z Braszowic, margle z Morawicy III oraz dolomity z Rędzin;
- skały wapienne będące kopalinami towarzyszącymi, występujące w złożach skał niewęglanowych i gromadzone na zwałach: wapienie z nadkładu porfirów w Zalasie;
- mineralne surowce odpadowe powstające na etapach przeróbki czy przetwarzania wapieni ze złoża Morawica III, dolomitów z Żelatowej i kredy piszącej z Mielnika.

3. Metodyka badań

Ocenę zdolności sorpcyjnych skał węglanowych i odpadów mineralnych względem SO₂ przeprowadzono zgodnie z wytycznymi opracowanymi przez Ahlstrom Pyropower Development Laboratory (1995). Metoda ta opiera się na wyznaczeniu dwóch wskaźników: reaktywności (RI) oraz sorpcji bezwzględnej (CI). Wskaźnik reaktywności RI określa stosunek zawartości wapnia w próbce do ilości siarki po procesie sorpcji [mol Ca/mol S]. Wskaźnik sorpcji bezwzględnej CI ustala z kolei ilość siarki zaadsorbowanej przez 1000 g sorbentu [g S/1000 g sorbentu]. Badania sorpcji SO₂ prowadzono zgodnie z wymienionymi wytycznymi na materiale o uziarnieniu 0,125–0,250 mm. Przed zasiarczeniem próbki poddano kalcynacji w temp. 850°C przez 0,5 godziny, a następnie przez kolejne 0,5 godziny przepuszczano przez nie gaz zawierający 1780 ppm SO₂, 3% O₂ i 16% CO₂ z prędkością 950 ml/sek. Ilość zaadsorbowanej siarki oznaczono na aparacie do analizy elementarnej LECO. Na podstawie otrzymanych wyników wyznaczono wskaźnik RI i CI. Ocenę zdolności sorpcyjnych przeprowadzono według Lyska (1997), opierając się na wartości wymienionych parametrów podane w tabeli 1.

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

TABLE 1. Reference values of reactivity index (RI) [mol Ca/mol S] and absolute sorption (CI) [g S/ 1000 g sorbent] according to 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

Ponadto wykonano szereg badań dodatkowych, których celem było poznanie wpływu składu chemicznego oraz cech strukturalno-teksturalnych badanych skał i odpadów na właściwości sorpcyjne względem SO₂.

Ilościową analizę chemiczną wykonano metodą atomowej spektroskopii (ASA) na spektrofotometrze PHILIPS 9100 X. Koncentracje krzemionki ustalono metodą wagową poprzez stapianie badanych próbek z sodą (Na₂CO₃). Zawartość CaCO₃ określono przy użyciu aparatu Scheiblera.

Badania mineralogiczno-petrograficzne polegały na rozpoznaniu składu fazowego badanych próbek zarówno w stanie surowym, jak i po procesie kalcynacji w temperaturze 850°C oraz po sorpcji SO₂. Badania wykonano przy zastosowaniu mikroskopii optycznej i scanningowej, wykorzystując mikroskopy: polaryzacyjny Olympus BX-41 oraz elektronowy (SEM) FEI Quanta 200FEG wyposażony w spektrometr rentgenowski (EDX Genesis) oraz detektor elektronów wstecznie rozproszonych (BSE). Ponadto prowadzono obserwacje metodą katodoluminescencji, stosując aparaturę firmy Cambridge Image Technology Ltd. model CCL 8200 mk3 oraz mikroskop polaryzacyjny typu Optiphot 2 firmy Nikon. Określenia składu fazowego (jakościowego i ilościowego) dokonano również przy wykorzystaniu dyfraktometrii rentgenowskiej stosując metodę proszkową Debye'a-Sherrera-Hulla; w badaniach wykorzystano dyfraktometr rentgenowski PHILIPS X·PERT PW 3020.

Badania porowatości i powierzchni właściwej wykonano metodą porozymetrii rtęciowej (S_{POR}) i niskotemperaturowej sorpcji azotu (S_{BET}). Do badań wykorzystano odpowiednio porozymetr rtęciowy Poremaster 60, Quantachrome Inst. oraz aparat Nova 1200e, Quantachrome Inst. Badaniami objęto próbki surowe, po kalcynacji i po procesie sorpcji.

4. Wyniki badań

4.1. Skały węglanowe (wapienie) spełniające kryteria kopalin towarzyszących

Tego typu kopaliny reprezentowane są przez wapienie pochodzące z nadkładu złoża porfiru w Zalasie. Skały węglanowe występujące w nadkładzie tego złoża od dawna stanowiły przedmiot badań surowcowych, których wyniki sprawiły, że uznano je za kopaliny towarzyszące.

Kompleks skał węglanowych z nadkładu złoża porfiru w Zalasie jest dwudzielny. Obejmuje on:

- wyżej leżące skaliste wapienie płytowe, gruboławicowe o miąższości do 20 metrów,
- margle z wkładkami wapieni marglistych o miąższości od 3 do 7 metrów.

Przedmiot zainteresowania stanowiły skaliste odmiany skał wapiennych. Ich skład chemiczny podano w tabeli 2. Badania fazowe wykazały, że reprezentują one organogeniczne, biomikrytowe odmiany wapieni skalistych. Wyniki badań chemicznych (99,84% mas. CaO) i dyfraktometrycznych wskazują, że są to skały monomineralne, zbudowane prawie wyłącznie z kalcytu. Zawartości kwarcu i minerałów ilastych (montmorillonit, illit, kaolinit) można uznać za śladowe (Hycnar i in. 2012).

W tabeli 3 podano wartości powierzchni właściwej S_{BET} wyznaczone metodą niskotemperaturowej sorpcji azotu, a także wartości powierzchni skumulowanych uzyskane w wyniku pomiarów porozymetrycznych. W tabeli 4 przedstawiono rezultaty badań sorpcyjnych

TABELA 2. Skład chemiczny (niepełny) wapieni z nadkładu złoża porfiru w Zalasie

TABLE 2. Chemical composition of limestone from overburden of Zalas porphyry deposit

Składnik	Zawartość [% mas.]
SiO ₂	2,64–11,05 (5,07)
Al ₂ O ₃	0,62–1,50 (0,89)
Fe ₂ O ₃	0,55–1,40 (0,76)
CaO	46,34–52,45 (50,66)
MgO	0,66–1,06 (0,78)
Na ₂ O + K ₂ O	0,17–0,66 (0,32)
SO ₃	0,14–0,22 (0,15)

TABELA 3. Parametry tekstury wapieni z Zalasu

TABLE 3. Textural parameters of limestone from Zalas

S_{BET} (1)	S_{POR} (1)	S_{BET} (2)	S_{POR} (2)	S_{BET} (3)	S_{POR} (3)
4,13	6,54	9,96	11,57	2,10	2,35

S_{BET} – powierzchnia właściwa wyznaczona za pomocą niskotemperaturowej sorpcji azotu [m²/g], S_{POR} – powierzchnia skumulowana wyznaczona za pomocą porozymetrii rtęciowej [m²/g], (1) – próbka surowa, (2) – próbka po kalcynacji, (3) – próbka po kalcynacji i zasiarczeniu

TABELA 4. Wskaźniki sorpcji (CI) i reaktywności (RI) wapieni z nadkładu złoża porfiru w Zalasie

TABLE 4. Sorption index (CI) and reactivity index (RI) of limestone from Zalas

Wskaźnik	Wartość
CI [g/100 g]	137
RI [mol/mol]	2,32
Ocena reaktywności	znakomita

(wskaźniki reaktywności RI oraz sorpcji bezwzględnej CI) wraz z oceną ich reaktywności. Wartości te wskazują, że badane wapienie charakteryzują się najwyższą – znakomitą reaktywnością względem SO₂. Stanowią one odmianę kopaliny o bezdyskusyjnej przydatności do wytwarzania sorbentów SO₂.

4.2. Inne odmiany skał węglanowych

Magnezyty z Braszowic

Złoże Braszowice zbudowane jest ze zróżnicowanych petrograficznie serpentynitów. Obecność mineralizacji magnezytowej w tych skałach jest wynikiem procesów serpentyzacji kwaśnych skał magmowych (Kowarz 1965). Magnezyt pod względem petrograficznym stanowi utwór skrytokrystaliczny lub nawet metakoloidalny, rzadziej mikrokrystaliczny. Zmienna – ale zawsze co najmniej kilkuprocentowa – jest w nim domieszka minerałów z grupy SiO₂, a także wtórnych związków żelaza. Mineralizacja magnezytowa jest zazwyczaj silnie rozproszona i występuje w postaci drobnych żyłek, przerostów lub odizolowanych skupień o wielkości od ułamka milimetra do 10 cm. Przyjęto nazywać to mineralizacją „siatkową”. Spotykana jest ona również w pozazłożowej części braszowickiego masywu serpentynitowego (Kubicz 1994).

W Braszowicach skały serpentynitowe są urabiane łącznie ze znajdującymi się w nich żyłami magnezytów, które następnie separowane są w zakładzie przerobczym i gromadzone na zwałowisku. Odpady te zawierają ponad 40% masowych MgO (tab. 5). Reprezentują magnezyt mikrokrystaliczny, posiadający kolomorficzną, nieco porowatą teksturę. Kryształy MgCO₃ tworzą nieregularne laminy o skomplikowanym przebiegu i grubości od 0,05 do 0,5 mm. W obrębie lamin obserwuje się gradacyjny wzrost wielkości ziaren magnezytu od kilku do 20 µm. Pomiędzy laminami widoczne są nieliczne pory o wielkości

TABELA 5. Skład chemiczny magnezytów z Braszowic, margli z Morawicy III i dolomitów z Rędzin

TABLE 5. Chemical composition of magnesite from Braszowice, marl from Morawica III and dolomite from Rędziny

Składnik	Odmiana kopaliny i zawartość [% mas.]		
	magnezyty z Braszowic	margle z Morawicy III	dolomity z Rędzin
SiO ₂	4,89	22,70	0,15
TiO ₂	0,02	0,18	0,05
Al ₂ O ₃	2,14	3,25	0,25
Fe ₂ O ₃	1,26	0,86	0,48
CaO	0,73	35,71	28,34
MgO	43,22	0,36	26,76
MnO	0,02	0,01	0,07
K ₂ O	0,03	1,80	0,04
Na ₂ O	0,08	0,16	0,01
Strata prażenia	47,81	33,06	43,95

dochodzącej do 0,5 mm. Są one niekiedy wypełnione minerałami serpentynowymi. Niezabudowana przestrzeń porowa stanowi maksymalnie 5% objętości skały.

Niekompletny skład chemiczny magnezytów z Braszowic podano w tabeli 5. Otrzymane wyniki wskazują na minimalną zawartość CaO. Magnezyt zawiera w swej strukturze zapewne izomorficzne wtrącenia żelaza. Domieszki innych składników, tj. SiO₂, Al₂O₃, Na₂O, K₂O są nieznaczne.

Badania dyfraktometryczne wykazały dość zróżnicowany skład mineralny odpadów magnezytowych. Zidentyfikowany magnezyt ma charakter żelazisty. Poza tym stwierdzono obecność kwarcu, minerałów ilastych (illitu, kaolinitu, montmorillonitu) oraz klinochryzotyłu.

W tabeli 6 zestawiono parametry teksturalne magnezytów z Braszowic wyznaczone na podstawie badań niskotemperaturowej sorpcji azotu i porozymetrii rtęciowej. Wielkości powierzchni właściwej i skumulowanej magnezytów są zdecydowanie wyższe (około 10-krotnie) w stosunku do charakterystycznych wartości tego parametru w przypadku wapieni. W wyniku procesu dekarbonatyzacji zwiększają się one dwukrotnie, co wskazuje na wzrost porowatości w wyniku tego procesu. Po procesie sorpcji SO₂ wartości te z kolei spadają. Zapewne na ma to wpływ mechanizm pochłaniania SO₂.

Badane magnezyty zarówno podczas procesu kalcynacji, jak i sorpcji zachowują się jak typowe sorbenty. Jednak wartość wskaźnika sorpcji bezwzględnej (CI = 17,5 g/g) klasyfikuje je jako surowiec o niskiej jakości, wykluczając tym samym możliwość wykorzystania w charakterze sorbentów SO₂ w paleniskach fluidalnych. Podczas procesu dekar-

TABELA 6. Parametry tekstury magnezytów z Braszowic, margli z Morawicy III i dolomitów z Rędzin

TABLE 6. Textural parameters of magnesite from Braszowice, marl from Morawica III and dolomite from Rędziny

Odmiana kopaliny	S _{BET} (1)	S _{POR} (1)	S _{BET} (2)	S _{POR} (2)	S _{BET} (3)	S _{POR} (3)
Magnezyty z Braszowic	4,13	6,54	9,96	11,57	2,10	2,35
Margle z Morawicy III	14,16	16,84	3,97	2,84	n.o.	n.o.
Dolomity z Rędzin	0,14	0,22	14,61	12,66	2,59	5,51

S_{BET} – powierzchnia właściwa wyznaczona za pomocą niskotemperaturowej sorpcji azotu [m²/g], S_{POR} – powierzchnia skumulowana wyznaczona za pomocą porozymetrii rtęciowej [m²/g], (1) – próbka surowa, (2) – próbka po kalcynacji, (3) – próbka po kalcynacji i zasiarczeniu, n.o. – nie oznaczono

TABELA 7. Wskaźniki sorpcji (CI) i reaktywności (RI) wraz z oceną reaktywności magnezytów z Braszowic, margli z Morawicy III i dolomitów z Rędzin

TABLE 7. Sorption index (CI) and reactivity index (RI) of magnesite from Braszowice, marl from Morawica III and dolomite from Rędziny

Wskaźnik	Magnezyty z Braszowic	Margle z Morawicy III	Dolomity z Rędzin
CI	17,5	74	189
RI	6,1	3,45	1,66
Ocena reaktywności	niskiej jakości	dostateczna	znakomita

bonatyzacji nie dochodzi do powstania charakterystycznych pęknięć kryształów magnezytu. Uwalnianie CO₂ ze struktury tych minerałów prowadzi do utworzenia porów o średnicach poniżej 0,05 μm, które są niedostępne dla SO₂. Pory te są blokowane przez porcje dostarczanego SO₂ i przy braku ścierania powierzchni ziaren sorbentu powodują wyłączenie z procesu sorpcji kolejnych warstw.

Margle ze złoża Morawica III

Mezozoiczne margle ze złoża Morawica III wyróżniają się ciemniejszą barwą od otaczających je eksploatowanych wapieni płytowych. Analizy chemiczne (tab. 5) wskazują, że zawierają one mniej CaO niż typowe wapienie. Zawartość krzemionki SiO₂ jest w nich natomiast dość znaczna. Jej obecność w parze z Al₂O₃ i K₂O może sygnalizować udział minerałów ilastych. Taka interpretacja składu chemicznego znalazła potwierdzenie w wynikach badań fazowych: dyfraktometrycznych i mikroskopowych. Poza dominacją kalcytu wykazały one obecność kwarcu, a także mniejsze ilości minerałów ilastych (kaolinitu i illitu) oraz pirytu.

Dodatkowych informacji na temat składu mineralnego margli dostarczyły obserwacje mikroskopowe w świetle spolaryzowanym oraz badania katodoluminescencyjne (CL). Wykazały one, że badane margle są skałą o charakterze organodetrytycznym. Posiadają teksturę zbitą i bezładną, z tłem skalnym o charakterze mikrokrystalicznym, w obrębie którego obecne są większe kryształy stanowiące fragmenty bioklastów. Skałę przecinają cienkie żyłki zbudowane ze sparytu węglanowego, który wypełnia również pory skalne.

Ponadto w skale zidentyfikowano:

- nieliczne składniki terygeniczne (ziarna kwarcu, rzadko skaleni, o wielkości około 0,1 mm),
- niezbyt częste nagromadzenia substancji organicznej pochodzenia roślinnego,
- pirit występujący w formie framboidalnych mikrokonkrekcji; zauważono zarówno pojedyncze wystąpienia tego siarczku, jak i całe jego kolonie; noszą one wyraźnie ślady utlenienia stając się przez to źródłem powstawania wodorotlenku żelaza; w efekcie skała bywa brunatno pigmentowana.

W tabeli 6 podano cechy teksturalne margli w stanie surowym i po procesie rozkładu, wyznaczone na podstawie badań niskotemperaturowych sorpcji azotu (SBET) i porozymetrii rtęciowej. Margle charakteryzują się znacznymi wartościami powierzchni właściwej w porównaniu z typowymi sorbentami, produkowanymi nawet z wysokiej jakości wapieni. Po rozkładzie termicznym w temperaturze 850°C wielkość powierzchni właściwej margli spada czterokrotnie. Należy to tłumaczyć zjawiskiem spiekania, co w przypadku margli wiąże się z obecnością domieszek minerałów ilastych, które w czasie ogrzewania ulegają dehydroksylacji, a następnie dalszym transformacjom, przyczyniając się do zmniejszenia powierzchni właściwej.

Uzyskane wartości wskaźników sorpcji i reaktywności (tab. 7) pozwalają ocenić te utwory jako sorbenty o co najwyżej dostatecznej reaktywności. Stosowanie margli z Morawicy III jako sorbentów SO₂ może okazać się problematyczne.

Dolomity z Rędzin

Badania mikroskopowe wykazały, że dolomity z Rędzin reprezentują marmury dolomityczne o strukturze gruboblastycznej i słabo zaznaczonej teksturze. Jest ona podkreślona

kierunkowym ułożeniem nieco wydłużonych blastów dolomitów oraz lepidoblastów talku. Głównym składnikiem skały jest średniokrystaliczny dolomit, którego anhedralne, niekiedy wydłużone kryształy osiągają rozmiary 0,1–0,6 mm. Kryształy dolomitu wykazują często typowe dla tego węglanu wielokrotne zbliżnięcia. W dolomitowym tle rozproszone są nieliczne, amebowate enklawy wypełnione włóknistym minerałem serpentynowym (prawdopodobnie chryzotyl) oraz anhedralnymi, romboedrycznymi kryształami dolomitu. Wielkość enklaw dochodzi do 1 mm. Pomiędzy kryształami dolomitu występują nieliczne blaszkowate kryształy o wielkości do 0,06 mm. Łączny udział minerałów niewęglanowych w skale można ocenić na około 5% obj.

Skład chemiczny dolomitów przedstawia tabela 5. Mimo śladowych ilości Al_2O_3 , K_2O , Na_2O , obecność minerałów ilastych: kaolinitu, illitu i montmorillonitu potwierdzono metodą rentgenograficzną. Stwierdzono również występowanie śladowych ilości kalcytu.

Dolomity z Rędzin charakteryzują się stosunkowo niskimi wartościami powierzchni właściwej (tab. 6). Są jednak zbliżone do wielkości typowych dla sorbentów uzyskiwanych z wapieni. Parametry RI i CI (tab. 7) wskazują, że dolomity z Rędzin mogą być z powodzeniem stosowane jako sorbenty do usuwania zanieczyszczeń powstających zarówno w czasie spalania węgla, jak i mieszanek z biomasą. Wartości wskaźników RI i CI są porównywalne, a nawet lepsze niż zdolności sorpcyjne wielu innych wysokiej jakości wapieni eksploatowanych ze złóż naturalnych. Zatem dolomity z Rędzin mogą stanowić kopalinę odpowiednią do produkcji sorbentów o parametrach porównywalnych ze standardowymi sorbentami otrzymywanymi z wapieni.

4.3. Mineralne surowce odpadowe

Kreda pisząca ze złoża Mielnik

Procesy przerobcze, którym poddawana jest kreda pisząca eksploatowana w Mielniku, prowadzą do powstania mineralnych surowców odpadowych, które stanowi klasa ziarnowa $>1,4$ mm (tzw. nadziarno). Stanowią one zaledwie około 0,5% nadawy. Odpad ten to kreda wapienna, a ściślej wapień mikrytowy typu mudston. W węglanowym tle rozproszone są pojedyncze kalcytowe bioklasty o wielkości nie przekraczającej 0,3 mm oraz niewielkie skupienia brunatnie przeświecających wodorotlenków żelaza.

Badania rentgenograficzne wykazały monomineralny, kalcytowy charakter tych odpadów. Potwierdzają to rezultaty badań chemicznych, które wykazały dominację CaO , niedużą zawartość SiO_2 i śladowe ilości innych składników (tab. 8).

Wykonano badania mające na celu wykazanie możliwości wykorzystania odpadów mineralnych z Mielnika jako sorbentu SO_2 w cyrkulacyjnych paleniskach fluidalnych. Poza wyznaczeniem wskaźników RI i CI polegały one na określeniu parametrów teksturalnych, (porowatość oraz powierzchnia właściwa i skumulowana). Ich wyniki przedstawiono w tabeli 9 i 10.

Wielkość powierzchni właściwej i skumulowanej odpadów w stanie surowym odpowiada typowym sorbentom wapiennym. Po procesie kalcynacji rosną one ponad dwukrotnie. Natomiast po procesie sorpcji SO_2 wartości oznaczanych parametrów tekstury maleją siedmiokrotnie, obrazując w ten sposób intensywność przebiegu procesu pochłaniania SO_2 .

TABELA 8. Skład mineralny mineralnych surowców odpadowych
(kreda z Mielnika, wapień z Morawicy i dolomity z Żelatowej)

TABLE 8. Chemical composition of waste mineral raw materials
(chalk from Mielnik, limestone from Morawica and dolomite from Żelatowa)

Składnik	Odmiana odpadów i zawartość [% mas.]		
	kreda z Mielnika	wapień z Morawicy	dolomity z Żelatowej
SiO ₂	2,45	20,10	1,60
TiO ₂	>0,05	0,05	0,15
Al ₂ O ₃	0,28	0,91	0,40
Fe ₂ O ₃	0,12	0,31	2,13
CaO	54,05	38,25	27,10
MgO	0,05	0,18	26,00
MnO	0,01	0,01	0,11
Na ₂ O	0,08	0,32	0,09
K ₂ O	0,05	0,10	0,01
Strata prażenia	42,42	39,78	42,20

TABELA 9. Parametry teksturalne mineralnych surowców odpadowych
(kreda z Mielnika, wapień z Morawicy i dolomity z Żelatowej)

TABLE 9. Textural parameters of waste mineral raw materials
(chalk from Mielnik, limestone from Morawica and dolomite from Żelatowa)

Rodzaj o odpadu	S _{BET} (1)	S _{POR} (1)	S _{BET} (2)	S _{POR} (2)	S _{BET} (3)	S _{POR} (3)
Kreda z Mielnika	2,15	3,02	7,30	7,77	1,94	2,31
Wapień z Morawicy III	8,15	8,05	7,90	5,33	2,65	2,05
Dolomity z Żelatowej	4,64	3,68	16,08	12,06	1,24	0,85

S_{BET} – powierzchnia właściwa wyznaczona za pomocą niskotemperaturowej sorpcji azotu [m²/g], S_{POR} – powierzchnia skumulowana wyznaczona za pomocą porozymetrii rtęciowej [m²/g], (1) – próbka surowa, (2) – próbka po de kalcynacji, (3) – próbka po kalcynacji i zasiarczeniu

TABELA 10. Wartości wskaźników sorpcji (CI) i reaktywności (RI) mineralnych surowców odpadowych
(kreda z Mielnika, wapień z Morawicy i dolomity z Żelatowej)

TABLE 10. Sorption index (CI) and reactivity index (RI) of waste mineral raw materials
(chalk from Mielnik, limestone from Morawica and dolomite from Żelatowa)

Wskaźnik	Odmiana odpadów i wartość		
	kreda z Mielnika	wapień z Morawicy III	dolomity z Żelatowej
CI	217	98	138
RI	1,43	2,75	2,16
Ocena reaktywności	znakomita	dobra	znakomita

Wartości parametrów CI i RI dla odpadów powstających w trakcie przeróbki kredy jeziornej z Mielnika pozwalają ocenić ich reaktywność jako znakomitą. Ich parametry są porównywalne z sorbentami przemysłowymi otrzymywanymi z wysokiej jakości wapieni. Mogą się stać tanim zamiennikiem typowego sorbentu wapiennego (mączka wapienna), który jest stosowany do usuwania SO₂ z gazów poelektrownianych.

Wapienie ze złoża Morawica III

Surowcem odpadowym procesu przeróbki, któremu poddawane są wapienie ze złoża Morawica III, jest materiał o uziarnieniu 0–120 mm, stanowiący nawet 20% nadawy.

Badania mikroskopowe w świetle spolaryzowanym i katodoluminescencyjne wykazały, że odpady te reprezentowane są przez wapienie o mikrokrystalicznym wykształceniu. Większe, sparytowe kryształy kalcytu występują sporadycznie. Badania katodoluminescencyjne ujawniły, że kalcyt charakteryzuje się przede wszystkim pomarańczową barwą. Badanie reakcji z roztworem Evamy'ego wskazywać może na obecność wodorotlenkowych form żelaza na powierzchni jego kryształów. Jedynie pojedyncze sparytowe kryształy charakteryzowała barwa żółta, która z kolei świadczy o krystalizacji w warunkach niedoboru żelaza, a przy znacznym udziale manganu (Sikorska 2005). Ponadto w składzie mineralnym odpadów wykazano obecność:

- bezpostaciowych lub mikrokrystalicznych minerałów krzemionkowych typu opalu A lub CT,
- bardzo drobnych minerałów nieprzezroczystych, których morfologia przypomina piryt framboidalny,
- zdeintegrowanych szczątków fauny wypełnionych kaolinitem.

Badania rentgenograficzne wykazały niemal monomineralny – kalcytowy charakter omawianych odpadów. Na dyfraktogramach śladowo zaznaczone są jedynie refleksy pochodzące od kwarcu.

Wyniki badań chemicznych odpadów podano w tabeli 8.

W tabeli 9 przedstawiono cechy teksturalne odpadów w stanie surowym i po procesie rozkładu oznaczone metodami niskotemperaturowej sorpcji azotu (S_{BRT}) i porozymetrii rtęciowej. Odpady charakteryzują się znacznymi rozmiarami powierzchni właściwej w porównaniu z typowymi sorbentami produkowanymi nawet z wysokiej jakości wapieni. Po rozkładzie termicznym w temperaturze 850°C wartości te nieznacznie spadają. Odpady nie zawierają bowiem kryształów o takich rozmiarach, które w czasie dekarbonatyzacji tworzyłyby znaczącą wewnętrzną strukturę porową.

Uzyskane wartości wskaźników sorpcji pozwalają stwierdzić, że odpady te mogą być z powodzeniem stosowane jako sorbenty do usuwania kwaśnych zanieczyszczeń powstających w trakcie spalania zarówno paliw kopalnych, jak i mieszanek z biomasą (tab. 10). Ze względu na ich zdolności sorpcyjne, które są porównywalne ze standardowymi sorbentami SO₂, można je traktować jako potencjalne sorbenty. W obu jednak przypadkach muszą spełniać kryteria odpowiadające wytrzymałości mechanicznej.

Dolomity ze złoża Żelatowa

Zarówno eksploatacja dolomitów, jak i ich przeróbka powodują, że w przypadku kopalni Żelatowa aktualny pozostaje problem mineralnych surowców odpadowych. Stanowi je klasa ziarnowa 0–10 mm. Materiał ten od lat jest gromadzony na zwałowisku

o powierzchni ponad 5 ha, gdzie do tej pory zgromadzono około 4,5 mln ton takiego materiału.

Skład chemiczny odpadów przerobczych z kopalni Żelatowa przedstawiono w tabeli 8. Zawartości CaO i MgO świadczą o ich dolomitycznym charakterze. Uwagę zwraca ponadto udział żelaza – ponad 2% masowych Fe_2O_3 . Badania rentgenograficzne odpadów potwierdziły, że dominującym ich składnikiem jest dolomit, a kalcyt i kwarc występują jako minerały poboczne.

Badania mikroskopowe w świetle spolaryzowanym wykazały, że odpady te stanowi dolomit wtórny. Powstał on w wyniku procesów dolomityzacji kalcytu prawdopodobnie w późnym stadium diagenety. Przemawia za tym budowa pasowa romboedrów dolomitowych. W skale obecne są ponadto ziarna węglanowe (ooidy, pellety) zbudowane z drobnosparytowego kalcytu. Mineralizacja żelazista gromadzi się wzdłuż spękań kryształów dolomitu lub wypełnia interstycje pomiędzy jego kryształami. Krzemionka występuje w formie chalcedonu. Na uwagę zasługuje również podwyższona ilość związków manganu w formie tlenków występujących w spękaniach kryształów dolomitu.

Dolomityczny charakter badanych odpadów został potwierdzony badaniami z zastosowaniem mikroskopii scanningowej. Wykazała ona romboedryczną morfologię kryształów dolomitu. Analizy EDX obok jonów wapnia i magnezu wykazały obecność żelaza oraz niewielkich ilości krzemionki. Widoczne w interstycjach formy ziarniste można łączyć z występowaniem wodorotlenków żelaza. Ponadto obserwacje te ujawniły porowatą teksturę odpadów.

Szczegółowych informacji dotyczących tekstury odpadów dostarczyły badania z zastosowaniem niskotemperaturowej sorpcji azotu i porozymetrii rtęciowej. Wielkość powierzchni właściwej – 4,64 m²/g (tab. 9) – odpowiada typowym sorbentom wapiennym. Po procesie kalcynacji wartość ta rośnie w stopniu znaczącym – do 16,08 m²/g. Wartość uzyskana na drodze badań porozymetrycznych – 12,06 m²/g jest niższa. Wskazuje to na obecność w odpadach porów o średnicy poniżej 0,003 μm przy założeniu, że im mniejsza ich średnica i węższy rozkład, tym większa powierzchnia.

Wskaźnik reaktywności RI oraz wskaźnik sorpcji bezwzględnej CI kształtują się na poziomie odpowiednio 138 mol/mol oraz 2,16 g/1000 g (tab. 10). Według obowiązujących kryteriów można je uznać za znakomite. Oznacza to, że odpady te mogą być z powodzeniem stosowane w celu usuwania zanieczyszczeń gazowych powstających zarówno w czasie spalania paliw kopalnych, jak i mieszanek z biomasą.

Zakończenie i wnioski

Przyjęty cel badań przewidywał wykazanie możliwości zastosowania – do wytwarzania sorbentów w instalacjach odsiarczania spalin – surowców innych niż wysokiej jakości skały wapienne. Były nimi:

- odmiana wapieni będąca kopaliną towarzyszącą,
- inne niż wapienie skały węglanowe,
- węglanowe mineralne surowce odpadowe powstające w procesach eksploatacji i przetwarzania macierzystych skał węglanowych.

Uzyskane rezultaty należy uznać za pozytywne. Dotyczy to:

- wapieni z Żalasu będących kopaliną towarzyszącą w złożu porfirów,

- innych niż wapienie skał węglanowych, tj. dolomitów z Rędzin i w mniejszym stopniu margli z Morawicy III,
- mineralnych surowców odpadowych uzyskanych po przeróbce: kredy piszącej z Mielnika, wapieni z Morawicy III oraz dolomitów z Żelatowej.

Nieprzydatne dla tego typu technologii okazały się natomiast magnezyty z Braszowic.

Przeprowadzone badania miały charakter wstępny i wrywkowy. Ich pozytywne rezultaty wskazują jednak na potrzebę kontynuowania tego typu analiz dla innych odmian kopalin i mineralnych surowców odpadowych. Może to oznaczać możliwość zwiększenia krajowej bazy surowcowej kopalin przydatnych do wytwarzania sorbentów wapiennych. Pamiętać należy również o tym, że oprócz spełnienia kryteriów sorpcyjnych powinny wykazywać odpowiednie właściwości fizyczne (np. ścieralność), a zakres dotychczas wykonanych badań nie obejmował oznaczenia parametrów fizykomechanicznych.

Praca powstała w ramach działalności statutowej Katedry Mineralogii, Petrografii i Geochemii Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica (nr 11.11.140.174)

Literatura

- Hycnar E., Ratajczak T., Nieć M., 2012 – Złoże porfiry w Zalasie – problem kopalin towarzyszących nadal aktualny. *Górnictwo odkrywkowe* 1–2.
- Kocaefe D., Karman D., Seward F.R., 1987 – Interpretation of the Sulfation Rate of CaO, MgO, and ZnO with SO₂ and SO₃. *AIChE Journal*, 33, 1835.
- Kowarz M., 1965 – Rozważania nad genezą magnezytów rejonu Braszowic koło Ząbkowic Śląskich. *Biuletyn Geologiczny Uniwersytetu Warszawskiego*, t. 5.
- Kubicz A., 1994 – Możliwości wykorzystania skał perydotytowo-serpentytowych towarzyszących złożu magnezytu w masywie Grochowa-Braszowice. *Górnictwo Odkrywkowe*, 36, 3.
- Lysek N., 1997 – Sorbenty do odsiarczania gazów. *Produkcja i zastosowanie*. Opolwap S.A., Tarnów Opolski.
- Murthi K.S., Harrison, D., Chan R.K., 1971 – Reaction of Sulfur Dioxide with Calcined Limestone and Dolomites. *Environ. Sci. Technol.*, 5, 776.
- Sikorska M., 2005 – *Badania katodoluminescencyjne minerałów*. Wyd. PIG, Warszawa.
- Wisła-Walsh E., 1997 – Nowoczesne metody odsiarczania gazów odlotowych. *Materiały II ogólnopolskiej konferencji naukowo-technicznej pt. „Sorbenty do odsiarczania spalin”*, Kamień Śląski.
- Wytyczne Ahlstrom Pyropower – Reactivity index. Ahlstrom Pyropower 1995.

