

SKAŁY WĘGLANOWE ZE ZŁOŻA SZCZERCÓW JAKO POTENCJALNE SORBENTY DO OBNIŻANIA EMISJI SO₂ W PALENISKACH FLUIDALNYCH

THE CARBONATE ROCKS FROM FIELDS SZCZERCÓW AS POTENTIAL SORBENTS FOR REDUCING EMISSIONS OF SO₂ IN FLUIDIZED BED

Elżbieta Hycnar, Ewa Wisła-Walsh, Łukasz Zych - Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków

W artykule przedstawiono ocenę właściwości sorpcyjnych mioceńskiej kredy jeziornej i górnio jurajskich wapieni ze złoża węgla brunatnego „Szczerców”. Wykazano, że skały te mogą być traktowane jako surowce do produkcji wysokiej klasy sorbentów do usuwania kwaśnych zanieczyszczeń powstających w czasie spalania kopalnych paliw stałych w paleniskach fluidalnych. Wykazano, że zdolności sorpcyjne skał są związane z procesem tworzenia się porów o średnicach rzędu 0,07- 0,6 μm.

This paper presents an evaluation of sorption properties of the Miocene and Upper Jurassic from lignite deposit „Szczerców”. It was shown that these rocks may be considered as raw materials for production of high quality sorbents to remove SO₂ formed during combustion of solid fossil fuels in fluidized beds. Proved that the sorption capacity of the rocks are mainly related to the formation of pores with diameters of the order of 0,07 – 0,6 microns.

Słowa kluczowe: sorbenty, odsiarczanie spalin, kreda jeziorna, wapień, złożo „Szczerców”

Key words: sorbents, flue gas desulphurization, lacustrine chalk, limestones, “Szczerców” deposit

Wprowadzenie

Wzrastające zapotrzebowanie na energię przy równoczesnym wyczerpywaniu się złóż paliw wysokojakościowych wymusza konieczność spalania paliw niskogatunkowych tj. zasiarzonych i zapopielonych węgla kamiennych i brunatnych, torfów, łupków bitumicznych, koksu węglowego i naftowego, mazutów czy gudronów, a nawet odpadów energonośnych takich jak odpady poflotacyjne i muły z przeróbki węgla [1-4]. Wykorzystanie niskogatunkowych paliw i odpadów do produkcji energii stało się możliwe wraz z rozwojem technologii spalania fluidalnego z tego powodu, że wartości energetyczne paliw spalanych w paleniskach fluidalnych mogą być bardzo zróżnicowane (4000—36 000 MJ/kg). Sprawność termiczna kotłów z paleniskami fluidalnymi jest przy tym porównywalna do palenisk pyłowych i wzrasta, przechodząc od palenisk ze złożem stacjonarnym do złóż cyrkulacyjnych i od spalania w warunkach atmosferycznych do ciśnieniowego [3-6].

Prowadzenie procesu spalania w paleniskach fluidalnych w porównaniu z paleniskami pyłowymi czy rusztowymi, jest również korzystne ze względu na obniżenie emisji tlenków azotu poprzez prowadzenie procesu spalania w temperaturze ok 850°C [3,5]. Dodatkowo, w paleniskach fluidalnych jednocześnie ze spalaniem paliwa można przeprowadzić proces odsiarczania spalin przy użyciu sorbentów wapieniowych [3,6-16]. Czynnikiem sorbującym SO₂ jest CaO, tworzący się in situ w procesach rozkładu, wprowadzanych do paleniska wraz z paliwem: wodorotlenku wapnia Ca(OH)₂ lub węglanu wapnia CaCO₃ [6,7,12,15,16]. Podstawowym sorbentem stosowanym

w instalacjach fluidalnych jest CaCO₃ o ustalonym stopniu czystości i uziarnieniu [11]. Dekarbonizacja węglanu wapnia prowadzi do rozbudowy porowatości ziaren sorbentu (CaO), udostępniając wewnętrzną powierzchnię porowatą powstałą na skutek wydzielania CO₂ zdolną do reakcji chemicznej z SO₂ w obecności tlenu [8-10,13]. W niektórych przypadkach zachodzi zjawisko spiekania się ziaren co obniża skuteczność odsiarczania [15]. Kinetyka procesów zachodzących podczas dekarbonizacji uzależniona jest głównie od warunków panujących w palenisku oraz od właściwości fizykochemicznych sorbentu natomiast wielkość powierzchni właściwej sorbentu dodatkowo zależy od rodzaju zastosowanego surowca [5,6].

W Polsce do produkcji sorbentów wapiennych stosowanych do obniżenia emisji SO₂ wykorzystuje się wysokiej jakości wapień, eksploatowane ze złóż naturalnych. Minimalna zawartość CaCO₃ powinna wynosić ponad 85%. Postuluje się nawet aby węgiel wapnia występował w formie bezpostaciowej, co jeszcze bardziej zwiększyłoby jego reaktywność [11]. W Polsce tego typu złoża wapieni nie występują.

Mając na uwadze ochronę zasobów surowców mineralnych, która powinna być realizowana zarówno poprzez ich racjonalne wykorzystanie jak również poszukiwanie nowych alternatywnych źródeł ich pozyskiwania, celowym wydaje się być objęcie badaniami skał węglanowych gorszej jakości mających miano kopaliny towarzyszących czy odpadów mineralnych zarówno z bieżącej produkcji jak i zdeponowanych na składowiskach czy złożach antropogenicznych. Potencjalnym surowcem do produkcji sorbentów mogłyby być górnourajskie wapień skaliste oraz mioceńska kreda jeziorna występujące

w złożu węgla brunatnego „Szczerców”.

Material do badań

Materiał do badań stanowiły skały węglanowe: kreda jeziorna oraz wapienie występujące w złożu węgla brunatnego „Szczerców”.

Kreda jeziorna jest jedną z najważniejszych kopalnin towarzyszących w złożu „Szczerców”. Rozprzestrzeniona jest na 3/4 powierzchni złoża a jej zasoby szacowane są na 7,1 mln Mg [Ocena wyst. 1986]. Tym niemniej w pierwszych dokumentacjach geologicznych kopalina ta była pomijana. Dopiero w momencie stwierdzenia jej obecności robotami górniczymi została uwzględniona w Kompleksowej dokumentacji geologicznej (1983) [18]. W złożu „Szczerców” kreda jeziorna zalega w formie warstw o miąższości dochodzącej do kilku metrów. Obecna jest głównie w obrębie osadów kompleksu węglowego, tworząc dwa poziomy: starszy dolnomioceni (ottang, karpatian) zalegający w dolnej części kompleksu węglowego oraz młodszy, którego wiek oceniany jest na przełom miocenu środkowego i górnego (baden, sarmat) znany z górnej części tego kompleksu [19].

Z kolei wapienie skaliste górnej jury stanowią bezpośrednie podłoże osadów trzeciorzędowych oraz budują zbocza Rowu Kleszczowa gdzie sukcesywnie, w miarę postępu eksploatacji, zostają odsłaniane robotami górniczymi. Kompleksy wapieni w częściach stropowych charakteryzują się silnym zrumoszeniem oraz skrasowieniem co znacznie obniża ich jakość. Zasoby wapieni w polu Szczerców, w zależności od wariantu ukształtowania zboczy, ocenia się na 20-60 mln m³ [20].

Wykorzystane w badaniach próbki skał kredy jeziornej i wapieni pobrano z rdzeni wiertniczych zlokalizowanych w obrębia pola eksploatacyjnego „Szczerców”. Badania zdolności sorpcyjnych przeprowadzono na trzech próbkach kredy jeziornej (K1-K3) i trzech próbkach wapieni (W1-W3).

Metodyka badań

W Polsce, w celu określenia zdolności sorpcyjnych skał węglanowych względem SO₂ przyjęło się stosować metodę opracowaną w oparciu o wytyczne podane przez Alstom Pyropower Development Laboratory [21]. Wspomniana metoda opiera się na wyznaczeniu dwu wskaźników: reaktywności (RI) oraz sorpcji bezwzględnej (CI). Wskaźnik reaktywności 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 [gS/1000g sorbentu]. Badania sorpcji SO₂, zgodnie z ww. wytycznymi, prowadzono na materiale o uziarnieniu

0,125-0,250 mm. Zgodnie z wymogami, próbki dekalcynowano w temp. 850°C w czasie 0,5 godz., a następnie, przez kolejne 0.5 godz. przepuszczano przez nie gaz zawierający 1780 ppm SO₂, 3% O₂ i 16% CO₂ po czym oznaczono ilość zasorbowanej siarki na aparacie do analizy elementarnej LECO. Na podstawie otrzymanych wyników badań wyznaczono wskaźniki RI i CI. Ocenę zdolności sorpcyjnych przeprowadzono w oparciu o wartości wymienionych parametrów podane w tabeli 1. W związku z tym, że w wytycznych nie określono istotnych parametrów takich jak wielkość reaktora czy prędkość przepływu gazów reakcyjnych, należy zaznaczyć, że w doświadczeniu gaz podawano z prędkością 950 ml/sek.

W celu ustalenia wpływu składu chemicznego i mineralnego oraz własności strukturalno-teksturalnych badanych skał na własności sorpcyjne względem SO₂, badania uzupełniono przez:

- analizy chemiczne, które przeprowadzono w celu ustalenia składu ilościowego badanych skał. Zawartość wapnia określono przy użyciu aparatu Scheiblera. Koncentracje krzemionki ustalono metodą wagową poprzez stapianie badanych próbek z sodą (Na₂CO₃). Oznaczenia pozostałych składników chemicznych dokonano przy użyciu atomowej spektroskopii absorpcyjnej (ASA) stosując spektrofotometr PHILIPS PU 9100X. Pomiary wykonywano w warunkach: acetylen(C₂H₂) – powietrze, acetylen – nadtlenek azotu (N₂O) oraz nadtlenek azotu – powietrze. Wyniki pomiarów interpretowano w oparciu o standaryzowane roztwory wzorcowe firmy MERC.
- badania mineralogiczno-petrograficzne. Celem badań było rozpoznanie składu fazowego oraz cech strukturalno-teksturalnych zarówno próbek surowych, zdekalcynowanych w temp. 850°C jak i po procesie sorpcji. Badania wykonano przy zastosowaniu mikroskopii optycznej i scanningowej wykorzystując mikroskopy: polaryzacyjny Olympus BX-51 oraz elektronowy (SEM) FEI Quanta 200FEG wyposażony w mikroanalizator rentgenowski (EDX). Określenia składu fazowego dokonano również przy wykorzystaniu dyfraktometrii rentgenowskiej stosując metodę proszkową - Debye-Sherrera. W badaniach wykorzystano dyfraktometr rentgenowski PHILIPS X'PERT PW 3020. Przy zastosowaniu dyfraktometrii rentgenowskiej dokonano ponadto ilościowego oszacowania składników fazowych stosując metodę wzorca zewnętrznego.
- badania termogravimetryczne (DTA i TG) surowych próbek wykonano w zakresie temperatur 25–1000°C w atmosferze powietrza wykorzystując aparat STA 449 F3 Jupiter, Netzsch. Celem badań było określenie temperatur przemian charakterystycznych dla danego surowca, oraz określenie związanych z nimi zmian masy.

Tab. 1. Wartości wzorcowe wskaźnika reaktywności (RI) [mol Ca/mol S] i sorpcji bezwzględnej (CI) [gS/1000g sorbentu]
Tab. 1. The default values of reactivity index (RI) [mol Ca/mol S] and absolute sorption (CI) [gS/1000g sorbent]

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

- badania porowatości i powierzchni właściwej wykonano metodą porozymetrii rtęciowej (S_{POR}) i niskotemperaturowej sorpcji azotu (S_{BET}). Do badań wykorzystano porozymetr rtęciowy Poremaster 60, Quantachrome Inst. oraz odpowiednio aparat Nova 1200e, Quantachrome Inst.. Badaniami objęto próbki surowe, po kalcynacji i po procesie sorpcji. Zmiany w rozkładzie wielkości porów, oraz związanej z nim powierzchnia właściwa zachodzące w trakcie kalcynacji i po procesie sorpcji pozwalają na wyjaśnienie różnic w zdolności sorpcyjnej występujących pomiędzy badanymi surowcami.

Wyniki badań

Skład chemiczny

Skład chemiczny badanych próbek kredy jeziornej i wapieni przedstawiono w tabeli 2. Jak widać, udział poszczególnych składników jest zróżnicowany. Różnice dotyczą głównie zawartości CaO oraz SiO₂. Biorąc pod uwagę zawartość wapnia w próbkach należy stwierdzić, że wszystkie próbki wapieni i tylko jedna spośród trzech próbek kredy, spełniają kryteria dotyczące zawartości CaCO₃ stawiane surowcom do produkcji

próbki K3, która reprezentowała zsylikowaną odmianę kredy jeziornej odznaczała się wyższą zwięzłością i twardością. Badane wapienie były z kolei skałami zwięzłymi, twardymi, o barwie kremowej, strukturze organogenicznej, teksturze makroskopowo masywnej lecz porowatej w obrazach SEM (fot. 2).

Podstawowym składnikiem mineralnym zarówno kredy jeziornej jak i wapieni jest kalcyt. Mineral ten jest wykształcony w formie mikrokrystalicznej rzadko tworzy większe kryształy. We wszystkich próbkach identyfikowano również kwarc, który występował w formie terygenicznym ziaren.

W składzie mineralnym kredy jeziornej poza kalcytem i kwarcem stwierdzono obecność: smużystych nagromadzeń minerałów ilastych kaolinitu i illitu, hematytu pełniącego rolę pigmentu oraz pojedynczych kryształów pirytu głównie pochodzenia bakteryjnego. W obrębie próbki K3, która reprezentowała zsylikowaną odmianę kredy jeziornej, zidentyfikowano ponadto skupienia bezpostaciowej i niskokryształicznej krzemionki – opalu typu A i CT oraz chalcedonu. Krzemionka wypełniała pory skały oraz zastępowała kalcyt w bioklastach. W obrębie wszystkich próbek kredy jeziornej stwierdzono obecność uwęglonej substancji organicznej

Tab. 2. Skład chemiczny kredy jeziornej i wapieni

Tab. 2. The chemical composition of lacustrine chalk and limestone from „Szczerców” fields

Składniki	Wapienie			Kreda jeziorna		
	W1	W2	W3	K1	K2	K3
SiO ₂	0,40	1,14	0,9	5,05	1,45	30,08
TiO ₂	0,02	0,01	0,02	0,024	0,004	0,05
Al ₂ O ₃	0,007	0,01	0,01	0,375	0,032	3,6
Fe ₂ O ₃	0,034	0,09	0,21	0,136	0,044	0,68
CaO	55,1	55,73	54,95	48,56	34,15	19,0
MgO	0,42	0,72	0,42	0,18	0,153	0,40
MnO	0,01	0,01	0,01	0,012	0,029	0,023
K ₂ O	0,01	0,01	0,01	0,103	0,009	0,004
Na ₂ O	0,02	0,03	0,02	0,016	0,024	0,028
Straty prażenia	43,41	42,13	43,08	53,67	44,12	46,12
SUMA	99,92	99,96	99,72	99,76	99,79	99,65
CaCO ₃	98,34	99,47	98,07	86,7	60,95	33,93
Subst. organiczna	0,08	0,04	0,03	0,24	0,09	0,35

sorbentów stosowanych do obniżania emisji SO₂. Zawartość węglanu wapnia w tym przypadku powinna mieścić się w granicach 85-90% wag. [11].

W tabeli zamieszczono również zawartość uwęglonej substancji organicznej pochodzenia roślinnego. W wapieniach zawartość części organicznych mieści się w przedziale 0,03-0,08% wag. W kredzie jeziornej jest wyższa i zawiera się w granicach 0,09-0,35% wag.

Charakterystyka mineralogiczno-petrograficzna

Wykorzystane do badań próbki kredy jeziornej reprezentowały skałę słabo zwięzłą, rozsypliwą o barwie kremowo-szarej, teksturze porowatej, strukturze organogenicznej a w niektórych przypadkach gruzełkowatej i rurkowatej utworzonej ze skarbonatyzowanych glonów (fot. 1). Jedynie

występującej w formie pyłu węglowego pełniącego rolę pigmentu oraz żelifikowanych fragmentów ksyliłów.

W składzie mineralnym wapieni poza kryształami kalcytu i ziarnami kwarcu zidentyfikowano kryptokrystaliczne wystąpienia pirytu.

Opisywane skały: wapienie i kredę jeziorną zgodnie z klasyfikacją skał węglanowych Folka [22] można zaliczyć do wapieni mikrokrystalicznych, zawierających na ogół mniej niż 10% allochemów szkieletowych. Według klasyfikacji Dunhana [23] są to tzw. madstony.

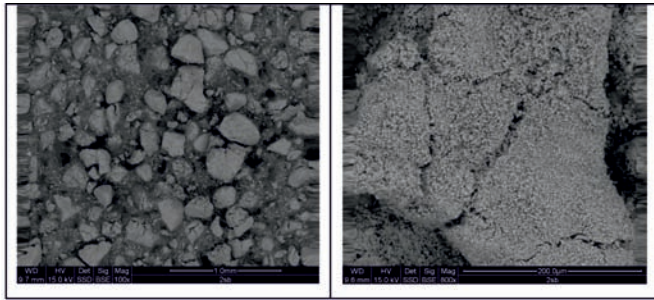
Najważniejszą cechą tekstualną opisywanych skał, z punktu widzenia własności sorpcyjnych, jest ich porowatość. Zarówno w obrębie kredy jeziornej jak i wapieni występują dwa rodzaje porowatości. Porowatość pierwotna, związana z niedopasowaniem kryształów podczas wzrostu oraz poro-

Tab. 3. Skład fazowy kredy jeziornej i wapieni ze złoża „Szczerców”

Tab. 3. The phase composition of lacustrine chalk and limestone from „Szczerców” fields

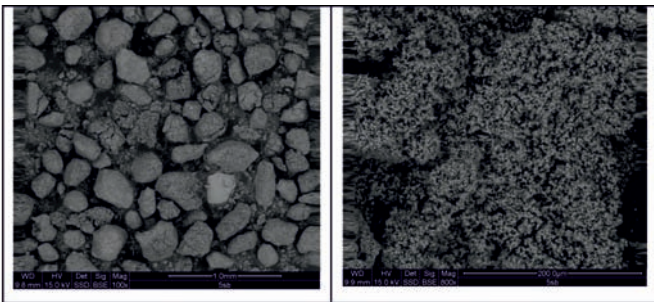
Faza mineralna	K1	K2	K3	W1	W2	W3
Kalcyt	87	99	65	99	99	99
Kwarc	5	1	30	1	1	1
Hematyt	2	1	2	p.p.w.	p.p.w.	p.p.w.
Kaolinit	3	p.p.w.	3	p.p.w.	p.p.w.	p.p.w.
Illit	3	p.p.w.	p.p.w.	p.p.w.	p.p.w.	p.p.w.
Minerały ilaste(suma)	6	p.p.w.	3	p.p.w.	p.p.w.	p.p.w.

p.p.w. - poniżej progu wykrywalności, <2%



Fot. 1. Wapień (W1) po procesie kalcynacji (SEM/EDX)

Phot. 1. The limestone (W1) after the decalcination process (SEM / EDX)



Fot. 2. Kreda jeziorna (K2) po procesie kalcynacji (SEM/EDX)

Phot. 2. The chalk lake (K2) after the decalcination process (SEM / EDX)

watość wtórna będąca wynikiem procesów rozpuszczania. Zachowana porowatość, przede wszystkim porowatość wtórna, ma istotne znaczenie dla tworzenia się sieci porów w czasie dekalcytacji sorbentu zachodzącego w procesach odsiarczania (fot. 1,2).

Badania termograwimetryczne

Rezultaty badań termogravimetrycznych (TG i DTA) przedstawiono w tabeli 3. W zakresie temperatur 25-130°C zarówno dla próbek kredy jeziornej jak i wapieni, zidentyfikowano przemiany endotermiczne, które należy wiązać z wydzielaniem wilgoci i wody hydratacyjnej. W wyższym zakresie temperatur 130°C-850°C krzywe DTA wapieni mają charakter monotonicznie opadający co potwierdza, że ich głównym składnikiem jest kalcyt. Rozkład kalcytu kończy się odpowiednio w temperaturach 926,0; 921,6 i 925,0°C.

W przypadku kredy jeziornej, po przekroczeniu temperatury 100°C, dalsze ogrzewanie próbek prowadzi do przemian egzotermicznych. Przemiany te można przypisać rozkładowi grup funkcyjnych OH, COOH (temp. ok 330.0 - 350.0°C)

oraz pękaniu struktur aromatycznych (temp. ok 420-430°C). Z kolei reakcję egzotermiczną zachodzącą w próbce K3, w temperaturze 540.0 - 580.0°C należy powiązać z wypaleniem, utworzonych na skutek poprzednich reakcji rozkładu, uwęglonej substancji organicznej. W próbkach K1 i K3 w temperaturze ok. 574°C pojawiają się z kolei efekty endotermiczne, które można przypisać procesowi dehydroksylacji kaolinitu. Rozkład kredy jeziornej kończy się w temperaturach nieco niższych niż w przypadku wapieni, a mianowicie w około 900°C.

Badania fizykochemiczne tekstury

W tabeli 5 przedstawiono parametry tekstury badanych próbek wapieni i kredy jeziornej wyznaczone na podstawie badań niskotemperaturowej sorpcji azotu (S_{BET}) i porozymetrii rtęciowej, a na rysunku 1 pokazano przebieg rozkładu objętości porów w funkcji ich średnicy.

Wartości parametrów tekstury zawarte w tabeli 5 wskazują, że badane wapienie w stanie surowym charakteryzują się stosunkowo niskimi wartościami powierzchni właściwej. Są one zbliżone do wartości powierzchni właściwych typowych dla sorbentów otrzymywanych z wapieni nawet o znacznie niższym uziarnieniu. Po rozkładzie termicznym w temperaturze 850°C (dekalcytacji), wartości powierzchni badanych próbek rosną w stopniu analogicznym jak w przypadku sorbentów przemysłowych.

Wartości powierzchni właściwych kredy jeziornej w stanie surowym są prawie do dziesięciu razy większe w porównaniu z wapieniami. Związane jest to najprawdopodobniej z obecnością uwęglonej substancji organicznej. Po dekalcytacji powierzchnie nie rosną w stopniu znaczącym (K1, K2), a nawet ulegają zmniejszeniu (K3).

Wartości powierzchni właściwej, zarówno kredy jeziornej jak i wapieni, po procesie sorpcji dwutlenku siarki wyraźnie spadają i są znacznie mniejsze w porównaniu do odpowiednich ich wartości po rozkładzie. Obrazuje to dobrze przebieg procesu pochłaniania SO_2 , który w uproszczeniu polega na chemisorpcji dwutlenku siarki i tlenu z gazów odlotowych na powierzchni porów sorbentu, ich reakcji z wytworzeniem cienkiej warstwy siarczanu wapnia ($CaSO_4$) o objętości molarnej większej niż objętość molarowa $CaCO_3$ i CaO . Powoduje to w konsekwencji blokowanie mniejszych porów, w wyniku czego część powierzchni właściwej zostaje wyłączona z procesu sorpcji.

Wyznaczone z niskotemperaturowej sorpcji azotu wartości wielkości powierzchni właściwej znajdują potwierdzenie w badaniach tekstury porowatej metodą porozymetrii rtęciowej. Wielkości powierzchni wyznaczone tą metodą w przypadku

Tab. 4. Zakresy temperatur przemian fazowych (DTA) wraz z temperaturami efektów termicznych w badanych próbkach kredy jeziornej i wapieni
 Tab. 4. The temperature ranges of phase transformations (DTA) with the temperatures of thermal effects in the investigated the samples of lacustrine chalk and limestone

Próbka	W1	W2	W3	K1	K2	K3
Temperatury [°C]						
Zakres 25-130°C	69.5	71.0	75.0	86.3	103.4	79.9
Zakres 130-500°C	---	---	---	345.5 egz. 430.7 egz.	338.4 egz. 422.1 egz.	332.9 egz. 423.1 egz.
Zakres 500-850°C	---	---	---	574.7	540.4 egz.	574.7
Zakres 850-1000°C	926.0	921.6	925.6	902.9	904.9	854.8

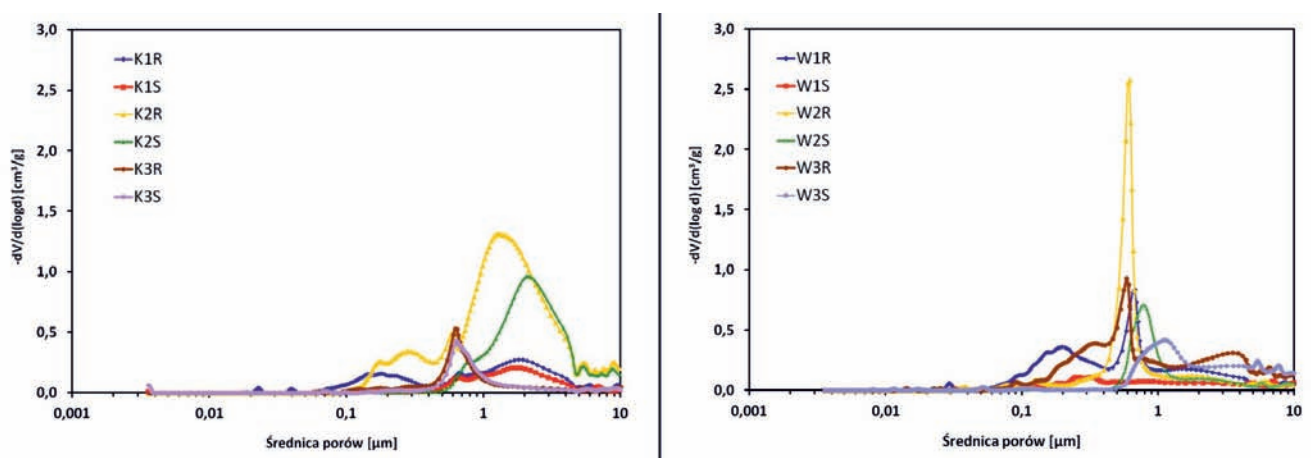
próbek po dekalcytacji są nieco niższe od wartości powierzchni wyznaczonych z niskotemperaturowej sorpcji azotu. Jest to wynikiem różnych zakresów porów badanych w obu metodach (z sorpcji azotu od 0,007 do 2 μm , z porozymetrii od 0,003 do 25 μm). Wskazuje to na obecność w tych skałach

porów o średnicach mniejszych niż 0,003 μm , przy założeniu, w pierwszym przybliżeniu, że im mniejsza średnica porów i węższy ich rozkład tym większa wartość powierzchni właściwej. Potwierdza to również porównanie wartości powierzchni wyznaczonych obydwiema metodami dla badanych próbek po

Tab. 5. Parametry tekstury badanych próbek kredy jeziornej i wapieni
 Tab. 5. The texture parameters of the samples lacustrine chalk and limestone

Próbka	PARAMETRY TEKSTURY								
	S_{BET} (1)	S_{BET} (2)	S_{POR} (2)	S_{BET} (3)	S_{POR} (3)	V (2)	V (3)	D (2)	D (3)
K1	3.43	4.07	3.14	1.94	0.83	0.6416	0.3875	0.8173	1.8674
K2	7.07	7.90	5.11	2.30	1.29	1.9234	1.0727	1.5056	3.3262
K3	5.71	1.94	1.15	1.27	2.35	0.5878	0.5348	2.0445	0.9103
W1	0.77	8.20	5.80	0.78	1.33	0.9730	0.4514	0.6710	1.3576
W2	0.63	5.33	3.66	1.67	1.24	0.9126	0.3854	0.9973	1.2433
W3	0.95	6.45	4.55	1.30	1.55	0.9179	0.6839	0.8068	1,7649

OBJAŚNIENIA: S_{BET} – powierzchnia właściwa wyznaczona za pomocą niskotemperaturowej sorpcji azotu [m^2/g]; S_{POR} – powierzchnia skumulowana wyznaczona za pomocą porozymetrii rtęciowej [m^2/g]; V – objętość porów [cm^3/g]; D – wielkość porów [μm]; (1) – próbka surowa; (2) – próbka po dekalcytacji; (3) – próbka po dekalcytacji i zasiarczeniu.



Rys. 1. Zestawienie krzywych różniczkowych próbek kredy jeziornej (K1-K3) i wapieni (W1-W3)

Objaśnienia: R-próbka po dekalcytacji; S-próbka po procesie sorpcji SO_2

Fig. 1. The summary of differential curves the samples of lacustrine chalk (K1-K3) and limestone (W1-W3)

Explanation: R-sample after decalcination process, S-sample after the sorption of SO_2

Tab. 6. Wskaźniki sorpcji bezwzględnej CI [gS/1000g sorbentu] i reaktywności RI [mol Ca/mol S] kredy jeziornej i wapieni jurajskich ze złoża „Szczerców”

Tab. 6. The indexes of absolute sorption CI [gS/1000g sorbent] and reactivity RI [mol Ca / mol S] of lacustrine chalk and Jurassic limestone from „Szczerców” fields

Wskaźnik	Próbka					
	W1	W2	W3	K1	K2	K3
CI	189	109	102	67,1	126	14,9
RI	1,68	3,00	3,05	3,79	1,45	7,3
Ocena reaktywności	znakomity	bardzo dobry	bardzo dobry	dostateczny	znakomity	niskiej jakości

procesie sorpcji. W tym przypadku powierzchnie wyznaczone z niskotemperaturowej sorpcji azotu są często niższe od wartości powierzchni z porozymetrii wskazując, że blokowaniu małych porów towarzyszy powstawanie nowych porów o średnicach większych niż $2 \mu\text{m}$. Mamy również do czynienia z sytuacją przeciwną, wartości powierzchni po zasiarczeniu są większe co może być związane, z obecnością małych porów, z wielowarstwową sorpcją na wewnętrznych powierzchniach ziaren i co za tym idzie z wytworzeniem dodatkowej struktury porowatej.

Do analogicznych wniosków prowadzi analiza wartości objętości całkowitej porów (V) oraz wartości średnich średnic (D) wyznaczonych z porozymetrii dla próbek dekalcyonowanych i po procesie sorpcji SO_2 jak i przebiegi krzywych różniczkowych umieszczonych na poniższych rysunkach (rys.1).

Ocena zdolności sorpcyjnych względem SO_2

W tabeli 6 zamieszczono ocenę reaktywności badanych próbek kredy jeziornej i wapieni przeprowadzoną zgodnie z wytycznymi dla pomiarów wartości wskaźników sorpcji SO_2 - CI i RI.

Badania dowiodły, że wapienie ze złoża „Szczerców” z powodzeniem mogą być stosowane jako sorbenty do usuwania kwaśnych zanieczyszczeń powstających zarówno w czasie spalania paliw kopalnianych jak i ich mieszanek z biomasą. Wyznaczone zdolności sorpcyjne dyskusyjnych w pracy wapieni są porównywalne ze standardowymi sorbentami otrzymywanymi z surowców węglanowych. Słabsze właściwości względem sorpcji SO_2 prezentuje kreda jeziorna. Tylko jedna spośród trzech próbek (K2) posiada znakomitą ocenę reaktywności. Pozostałe K1 i K3 są odpowiednio sorbentem dostatecznej i niskiej jakości. Pomimo tego, kredę jeziorną ze złoża Szczerców można potraktować jako potencjalny surowiec do produkcji sorbentów. Próbka K3 reprezentowała bowiem odmianę zsylikowaną i pomimo niskiej zawartości CaCO_3 jej zdolności sorpcyjne klasyfikują ją jako sorbent. Biorąc pod uwagę konieczność współspalania biomasy, może okazać się, że zawartość krzemionki i innych zanieczyszczeń (Fe) poprzez podniesienie temperatury topnienia popiołu i/lub

warstw inertnych będzie chronić przed zawieszaniem się warstw spalanego paliwa jak i przed „zarastaniem” np. elektrofiltrów. Kreda jeziorna może być w tym przypadku pożądanym zamiennikiem typowego sorbentu do usuwania SO_2 i innych kwaśnych zanieczyszczeń (Cl, F) powstających w czasie współspalania biomasy.

Podsumowanie

W pracy wykazano, że skały węglanowe, kreda jeziorna i wapienie ze złoża Szczerców mogą być traktowane jako surowce do produkcji wysokiej klasy sorbentów do usuwania kwaśnych zanieczyszczeń powstających w czasie spalania kopalnych paliw stałych w paleniskach fluidalnych.

Rezultaty badań wykazały również, że nie istnieje prosta zależność pomiędzy wielkością sorpcji dwutlenku siarki, a parametrami opisującymi sorbent, takimi jak zawartość węgla wapnia w badanej skale, powierzchnia właściwa czy całkowita objętość porów. Przedstawiane wyniki wskazują, że zdolności sorpcyjne skały są związane z procesem tworzenia się odpowiedniej grupy porów o średnicach rzędu $0,07-0,6 \mu\text{m}$. Potwierdzeniem tego są wyniki badań otrzymane dla próbki kredy (K2) w przypadku której zawartość CaCO_3 jest zdecydowanie niższa niż w przypadku wapieni i kredy K1, a jej zdolności sorpcyjne są znakomite w omawianej skali. Wśród próbek kredy K2 jako jedyna posiada pory o wielkości $0,4 \mu\text{m}$ w znaczącej ilości. Brak porów o takich rozmiarach powoduje brak dostępu dla cząstek SO_2 w badanym czasie. Nie można wykluczyć, że w warunkach rzeczywistych podczas ścierania cząstki sorbentu w warstwie fluidalnej kolejne warstwy czystego CaO zostaną odsłonięte i staną się dostępne dla nowych porcji SO_2 .

Przedstawione badania wykonano w warunkach statycznych. W warunkach rzeczywistych zasiarczona powierzchnia ziarna sorbentu ulega sukcesywnemu ścieraniu. W związku z tym, zgodnie z wytycznymi Alsthrom Propywer [21], które nie są uwzględniane w krajowej literaturze, badania takie należałoby poszerzyć o określenie ścieralności badanego sorbentu wraz z wyznaczeniem parametrów tekstury po ścieraniu.

Badania wykonano w ramach działalności statutowej Katedry Mineralogii, Petrografii i Geochemii AGH w roku 2012.

Literatura

- [1] Gospodarka paliwowo-energetyczna w latach 2002, 2003. Informacje i opracowania statystyczne, GUS, Warszawa 2004
- [2] Rocznik Statystyczny 2003. Informacje i opracowania statystyczne. GUS, Warszawa 2004
- [3] Leckner, B.: Fluidized Bed Combustion: Mixing and Pollutant Limitation, Prog. Energy Combust. Sci. 1998, 24, 31
- [4] Available and Emerging Technologies for Reducing Greenhouse Gas Emissions from Coal-Fired Electric Generating Units: Prepared by the Sector Policies and Programs Division Office of Air Quality Planning and Standards U.S. Environmental Protection Agency Research Triangle Park, North Carolina 27711, October 2010
- [5] Wisła-Walsh E.: Nowoczesne metody odsiarczania gazów odlotowych. Materiały II ogólnopolskiej konferencji naukowo-technicznej nt.: „Sorbenty do odsiarczania spalin”, Kamień Śląski, 1997
- [6] Lysek N., Wisła-Walsh E., Małolepszy J.: Calcareous Materials for Environmental Protection Produced by the Polish Lime Industry, Proceeding of the 2nd European Technical Conference on Lime and Limestone Products. Indispensable Chemicals for Environmental Protection, Produced in Environmentally Compatible Processes, 23/24 October, 1996, 104-113, Koln
- [7] Stanmore, B.R., Gilot, P.: Review—calcination and carbonation of limestone during thermal cycling for CO₂ sequestration, Fuel Processing Technology, 86(2005) 1707–1743
- [8] Anthony, E.J., Granatstein, D.L.: Sulfation phenomena in fluidized bed combustion systems, Progress in Energy and Combustion Science, 27(2001) 215-236
- [9] Srivastava R.K., Jozewicz W.: Controlling SO₂ Emissions: An Analysis of Technologies. EPA/600/SR-00/093, November 2000
- [10] Zhongxiang Chen, C. Jim Lim, John R. Grace: Study of limestone particle impact attrition, Chemical Engineering Science, 62(2007)867-877
- [11] Lysek N.: Sorbenty do odsiarczania gazów. Produkcja i zastosowanie, Opolwap S.A., Tarnów Opolski 1997
- [12] Garea A., Marques J.A., Irabien A., Kavouras A., Krammer G.: Sorbent behavior in urban waste incineration: acid gas removal and thermogravimetric characterization. Thermochemica Acta 397, 2003, 227-236
- [13] Gullett B.K., Bruce K.R.: Pore Distribution Changes of Calcium-Based Sorbents Reacting with Sulfur Dioxide. AIChE J., 1987, 33(10), 1719-1726
- [14] Yan Liu, Teresa M. Bisson, Hongqun Yang, Zhenghe Xu: Recent developments in novel sorbents for flue gas cleanup, Fuel Processing Technology, 91(2010) 1175-1197
- [15] The Energy Institute: www.energy.psu.edu : Sorbent Performance in Fluidized-Bed Combustors
- [16] Jozewicz W., Gullet B.K.: Structural Transformation in Ca-Based Sorbents Used for SO₂ Emission Control. Zement-Kalk-Gips, 1994, 47(1), 31-38
- [17] Ocena występowania jeziornych osadów węglanowych na obszarze złoża węgla brunatnego „Bełchatów – Pole Szczerców”, Przedsiębiorstwo Geologiczne, Wrocław, sierpień 1986
- [18] Kompleksowa dokumentacja geologiczna złoża węgla brunatnego Bełchatów – pole Bełchatów w kat. C1 + B. Przedsiębiorstwo Geologiczne we Wrocławiu, 1983
- [19] Wagner M. Matl K. Stratygrafia kredy jeziornej ze złoża węgla brunatnego „Szczerców”. Geologia 2007, tom 33, zes. 3, 289–315
- [20] Pole Szczerców. Aktualizacja konturu zbczy stałych wyrobiska od zbczy tymczasowo-stałego do końca eksploatacji., Poltegor - Projekt Sp. z o.o., Wrocław, czerwiec 2009
- [21] Alsthorpe Propywe-Reactivity index. Alsthorpe Propywer 1995.
- [22] Folk R. L., Practical petrographic classification of limestone. Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol. 43, 1959
- [23] Ryka W. Maliszewska A., 1991: „Słownik petrograficzny”. Wydawnictwo Geologiczne Warszawa