



Elżbieta HYCJAR*,
Tadeusz RATAJCZAK**,
Waldemar JOŃCZYK***

Wapienie mezozoiczne ze Szczercowa (złoże węgla brunatnego Belchatów) jako sorbenty SO₂ stosowane w energetyce

Streszczenie: W pracy przedstawiono wyniki badań mineralogicznych, chemicznych, fizyko-chemicznych i fizyko-mechanicznych wapieni mezozoicznych pochodzących z podłoża węgla brunatnego w złożu „Belchatów” (południowy brzeg Rowu Kleszczowa w polu Szczerców). Ich celem było wykazanie przydatności tych kopalin do wytwarzania sorbentów służących obniżeniu emisji SO₂ z gazów elektrownianych, zarówno w mokrych metodach odsiarczania, jak i w paleniskach fluidalnych. Uzyskane wyniki wykazały, że wapienie te można traktować jako wysokiej klasy sorbenty SO₂.

Słowa kluczowe: wapienie, sorbenty, odsiarczanie, energetyka mezozoiczna

The Mesozoic limestones from Szczercow (Belchatow lignite deposit) as SO₂ sorbents used in the power industry

Abstract: The paper presents the results of mineralogical, chemical, physico-chemical and physico-mechanical examinations of the Mesozoic limestone underlying lignite seam in “Belchatow” deposit (the south edge of the Kleszczów tectonic trench in Szczerców field). The aim of the study was to prove the usefulness of these rocks for the production of sorbents used for the reduction of SO₂ emissions in the energy sector. The results showed that the limestone may be treated as a high quality SO₂ sorbent.

Key words: limestones, Mesozoic, sorbents, desulphurisation, power industry

* Dr inż., Katedra Mineralogii, Petrografii i Geochemii, AGH Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie.

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

*** Mgr inż., PGE Górnictwo i Energetyka Konwencjonalna, Oddział Kopalnia Węgla Brunatnego Belchatów.

1. Wstęp i cel badań

Wapień mezozoiczny zalegający w spągu złoża węgla brunatnego „Bełchatów” od lat stanowi przedmiot zainteresowań naukowo-badawczych. Początkowo badania obejmowały sferę poznawczą – stratygrafię, warunki strukturalnego zalegania, litologię i petrografię. Z czasem zakres badań uległ rozszerzeniu obejmując aspekt praktyczny. Wykonano szereg badań, które nie tylko potwierdziły ich przydatność i wskazały możliwe kierunki zagospodarowania, ale także pozwoliły uznać je za kopalinę towarzyszącą. Od roku 1994 wapień są selektywnie eksploatowane i zagospodarowywane w formie kruszywa. Z czasem zakres badań praktycznych ponownie rozszerzono o ustalenie dodatkowych cech fizyko-chemicznych i fizyko-mechanicznych na użytek wykorzystania wapieni w nowoczesnych technologiach ograniczania emisji SO₂ powstałego w wyniku energetycznego przetwórstwa węgla.

Osiągnięcie tego celu badawczego było możliwe poprzez:

- dysponowanie odpowiednio reprezentatywnym materiałem badawczym,
- zastosowanie kompleksowej metodyki badań obejmującej analizy mineralogiczne, chemiczne, fizykochemiczne i fizykomechaniczne.

Badania te realizowano przez okres kilku lat. Przedmiot zainteresowania stanowiło około 200 próbek wapieni. Zostały one pobrane z otworów wiertniczych wykonanych na południowym zboczu Rowu Kleszczowa w obrębie Pola Szczerców KWB „Bełchatów”.

2. Zakres i charakter badań laboratoryjnych

Realizacja celu badawczego wymagała najpierw zaproponowania, a następnie zastosowania zróżnicowanych metod badawczych w określonej sekwencji. Jej egzekwowanie gwarantowało osiągnięcie założonego celu.

Pierwszy etap stanowiły badania zmierzające do ustalenia charakteru litologiczno-facjalnego wapieni. W tym celu posłużono się przede wszystkim badaniami mineralogicznymi: mikroskopią optyczną w świetle przechodzącym i katodoluminescencją. Prace badawcze uzupełniono poprzez zastosowanie analizy rentgenowskiej i mikroskopii skaningowej. Wykorzystane metody badawcze posłużyły również do identyfikacji składników i parametrów, mających wpływ zarówno na właściwości sorpcyjne, jak fizyko-mechaniczne, determinujące możliwości wykorzystania wapieni w charakterze sorbentów. Były nimi:

- cechy strukturalno-teksturalne, a przede wszystkim porowatość, obecność zjawisk krasowych czy pozostałości procesów sedymentacyjnych (szwów stylolitowych),
- identyfikacja faz niewęglanowych, np. minerałów z grupy SiO₂, żelazistych, magnezowych czy ilastych.

Bardzo ważną rolę odegrały wyniki badań drugiego etapu – analiz chemicznych. Z identyfikowanych składników największe znaczenie miało oznaczenie zawartości CaCO₃. Stanowiło to podstawę do określenia przydatności badanych wapieni w różnych technologiach odsiarczania ze szczególnym uwzględnieniem:

- mokrej metody wapiennej z wykorzystaniem instalacji odsiarczania spalin (ISOS); podstawowym kryterium jakościowym w tym przypadku jest zawartość w wapieniach CaCO₃ w ilości powyżej 95% mas. (Lysek 1997),

- w paleniskach fluidalnych; wykorzystywać w nich można wapienie o niższej zawartości CaCO_3 , jednak nie mniejszej niż 85% mas. (Lysek 1997).

Analizy chemiczne posłużyły również określeniu zawartości innych składników chemicznych, obniżających jakość badanego surowca zarówno z uwagi na mechanizm przebiegu procesu sorpcji SO_2 i jakość produktu odsiarczania spalin – gipsu syntetycznego, a także warunki spalania, pracę kotła czy instalacji do odsiarczania spalin oraz procesy przeróbki wapieni. Były nimi:

- obecność SiO_2 mająca negatywny wpływ przede wszystkim na procesy przeróbki wapieni: kruszenie – poprzez zwiększenie wytrzymałości na ściskanie oraz mielenie – ze względu na wzrost energochłonności tego procesu,
- Al_2O_3 , a w dalszej kolejności Na_2O i K_2O ; składniki te świadczą o obecności w wapieniach minerałów ilastych mających negatywny wpływ przede wszystkim na przebieg procesu sorpcji SO_2 i jakość gipsów syntetycznych,
- MgO , będący wskaźnikiem obecności dolomitu w surowcu, oraz Fe_2O_3 , MnO i TiO_2 – związki o właściwościach silnie barwiących, odpowiadające za obniżenie białości, a przez to negatywnie oddziałujące na jakość gipsów syntetycznych.

W następnym etapie badań oznaczano parametry fizyko-chemiczne odpowiadające za efektywność procesu sorpcji SO_2 , jakość produktu powstałego w wyniku zastosowania technologii mokrego odsiarczania spalin oraz ilość nieprzereagowanego CaO w odpadach stałych z palenisk fluidalnych. W przypadku mokrych metod odsiarczania były to białość i kinetyka rozpuszczania kalcytu. Z kolei w przypadku palenisk fluidalnych efektywność sorpcji SO_2 określano przede wszystkim poprzez wyznaczenie współczynników reaktywności (RI) i sorpcji (CI). Badano także przebieg procesów dekarbonatyzacji kalcytu i sorpcji SO_2 poprzez oznaczenie parametrów tekstury badanych wapieni (powierzchni właściwej i porowatości) w stanie naturalnym, po procesie dekarbonatyzacji i sorpcji. Ważnym elementem tego etapu badań były badania termogravimetryczne, które posłużyły określeniu temperatury i stopnia rozkładu kalcytu.

Kolejny etap badań objął oznaczenie parametrów fizyko-mechanicznych: indeksu pracy Bonda (W_i) oraz wytrzymałości na ściskanie (R_C), odpowiedzialnych za energochłonność procesów przeróbki wapieni – kruszenia i mielenia w celu otrzymania sorbentów o określonej granulacji.

3. Ocena przydatności wapieni do odsiarczania

3.1. Skład mineralny i cechy strukturalno-teksturalne

Strop podłoża mezozoicznego, w którym zlokalizowany jest rejon badań, tworzą sedymenty węglanowe (wapienie a podrzędnie margle) górnej jury – oksfordu i kimerydu. Są one niekiedy skrasowiałe. Intensywność tych procesów jest zróżnicowana. W wyniku dezintegracji w krańcowych przypadkach mogą one przybierać formy różnoziarnistego gruzu wapiennego. Bywają wówczas identyfikowane jako brekcja tektoniczno-krasowa.

Zdecydowanie dominującym typem litologicznym badanych wapieni są odmiany mikrobiałno-gąbkowe (około 80% populacji). Podrzędnie spotyka się wapienie organodetryty-

czne. Trzecim stwierdzonym typem są odmiany ooidowe tych skał. Zgodnie z klasyfikacją Folka utwory te można określić jako allochemiczne wapienie mikrokrystaliczne. Charakter składników allochemicznych pozwala zaliczyć je do biomikrytów i biointramikrytów.

W trakcie badań mikroskopowych szczególną uwagę zwrócono na dwie cechy:

- skład mineralny,
- charakter strukturalno-teksturalny.

Obie mogą stymulować możliwość wykorzystania wapieni w charakterze sorbentów.

W składzie mineralnym badanych wapieni absolutnie dominującym składnikiem jest kalcyt. Fakt ten został potwierdzony zarówno mikroskopowo, jak i rentgenograficznie (w każdym przypadku powyżej 85% obj.). Z uwagi na planowany kierunek wykorzystania tych skał ważna jest w nich obecność innych, niewęglanowych składników, głównie minerałów z grupy SiO_2 .

W badanych wapieniach zidentyfikowano przejawy silifikacji. Stwierdzono, że krzemionka występuje w dwóch formach:

- krzemieni przybierających sferoidalną postać zróżnicowaną pod względem wielkości i kształtu; dostrzegalne są one makroskopowo w profilach wiertniczych; bywa, że w opisach litologicznych spotyka się terminy „wapienie skaliste z krzemieniami”;
- mineralizacji krzemionkowej widocznej w obrazach mikroskopowych, a polegającej na impregnacji tła skalnego wapieni lub zastępowaniu kalcytu krzemionką – opalem lub chalcedonem; silifikacji bardzo często ulegały części organogeniczne wapieni; ponadto, budujący je chalcedon jest miejscami zabarwiony na kolor brązowy przez uwęgloną substancję organiczną pochodzenia roślinnego.

Tego typu formy mineralizacji krzemionkowej mają niekorzystny wpływ na przyszłe wykorzystanie wapieni. Wpływają na obniżenie białości, podwyższenie energochłonności procesu mielenia oraz wytrzymałości na ściskanie, mającej bezpośredni wpływ na procesy kruszenia wapieni. Świadomość ich obecności już na etapie projektowania eksploatacji pozwoli na zastosowanie określonych procedur zmierzających np. do selektywnej eksploatacji, eliminowania krzemieni czy wnikliwej interpretacji wartości współczynników podatności na mielenie.

Ważnym z punktu widzenia jakości produktów odsiarczania spalin – gipsu syntetycznego, jest obecność faz mineralnych zawierających w swoim składzie pierwiastki barwiące, takie jak Fe, Mg, Mn czy Ti. Ich obecność powoduje obniżenie istotnego parametru – białości. Jedną z tego typu faz mineralnych jest piryt. Minerale ten został zauważony w trakcie obserwacji makroskopowych, stwierdzono go również podczas badań mikroskopowych. W obrazach mikroskopowych obserwowano jego zróżnicowane morfologicznie formy, począwszy od amorficznych, a skończywszy na idiomorficznych kryształach. Spotykano również framboidalne nagromadzenia tego siarczku. Poza pirytem zidentyfikowano bezpostaciowe i słabokrystaliczne związki żelaza i manganu.

W trakcie badań zauważono, że nawet niewielkie domieszki składników niewęglanowych, np. związków żelaza, mają korzystny wpływ na efektywność procesu odsiarczania w warunkach palenisk fluidalnych. Tlenki żelaza, powstałe np. na skutek rozkładu termicznego pirytu, mogą katalizować reakcję utleniania SO_2 do SO_3 , przyspieszając tym samym „wychyt” tlenków siarki z gazów spalinowych.

Istotną cechą badanych wapieni, przede wszystkim z punktu widzenia właściwości sorpcyjnych w warunkach palenisk fluidalnych, jest ich tekstura. W wielu przypadkach

posiadały one teksturę porowatą. Charakter porowatości był zróżnicowany i wynikał z obecności:

- porów międzyziarnowych i wewnątrzziarnowych zidentyfikowanych w obrębie kryształów kalcytu,
- spękań w obrębie tła skalnego, pomiędzy ziarnami mikrytu czy mikrytosparytu,
- nieciągłości sedymentacyjnych określanych mianem szwów stylolitowych,
- pęknięć i szczelin kompakcyjnych,
- pustek i porów krasowych.

Wymienione cechy tekstualne, a także niektóre wynikające z właściwości strukturalnych, jak np. wielkość kryształów kalcytu, są istotne przede wszystkim z punktu widzenia efektywności procesu sorpcji w warunkach palenisk fluidalnych. Znajomość cech teksturalno-strukturalnych jest również konieczna podczas interpretacji parametrów fizyko-mechanicznych badanych wapieni – współczynnika podatności na mielenie (G), indeksu pracy Bonda (W_i), wytrzymałości na ściskanie (R_C), czy gęstości objętościowej (ρ).

3.2. Skład chemiczny

Tabela 1 podaje minimalne, maksymalne i średnie ilości składników chemicznych w badanych wapieniach. W tabeli 2 podano z kolei wymagania, jakie powinny spełniać wapienie w przypadku mokrych metodach odsiarczania spalin.

TABELA 1. Analizy chemiczne – wartości minimalne, maksymalne i średnie charakterystyczne dla wapieni z Pola „Szczerców” [% mas.]

TABLE 1. The chemical analyzes – minimum, maximum and average values characteristic for limestone from the “Szczerców” Field [wt. %]

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	MnO	CaCO ₃	MgCO ₃	H ₂ O
Min.	0,00	0,00	0,00	0,00	0,001	0,000	51,07	0,01	0,00	91,11	0,02	0,02
Maks.	7,11	0,00	1,01	1,09	0,110	0,124	55,55	0,78	0,31	99,15	1,63	0,97
Średnia	1,46	0,00	0,10	0,08	0,016	0,009	54,43	0,28	0,02	97,14	0,58	0,13

TABELA 2. Podstawowe wymagania dotyczące składu chemicznego wapieni stosowanych w mokrych metodach odsiarczania spalin (Mokrosz i Pszczółka 1996)

TABLE 2. Basic requirements relating to chemical composition of limestone used in wet flue gas desulphurization methods (Mokrosz and Pszczółka 1996)

Składnik	Zawartość [% mas.]
CaCO ₃	>95%
MgCO ₃	<1,5%
SiO ₂	<2,0%
Fe ₂ O ₃	<0,5%
Al ₂ O ₃	<0,3%

Podstawowym parametrem charakteryzującym przydatność wapieni jako sorbentów do ograniczenia emisji SO_2 jest ich skład chemiczny. Dotyczy to przede wszystkim zawartości CaCO_3 , ale także innych związków, które traktowane są jako zanieczyszczenia obniżające jakość surowca. Zawartość CaCO_3 w badanych wapieniach zamyka się w przedziale 91,11–99,15% mas., i wynosi średnio 97,14% mas. Oznacza to, że skały te będzie można wykorzystać zarówno w mokrych metodach odsiarczania do wytwarzania mączki wapiennej, jak i w paleniskach fluidalnych.

Podczas badań drugiego etapu wykazano, że w niektórych przypadkach zawartości CaCO_3 nie przekraczają 95% mas. uzasadniającej wykorzystanie wapieni w mokrych metodach odsiarczania. Są to jednakże różnice minimalne, które nie powinny wpływać na ogólnie pozytywną ocenę surowcową wapieni. Jej korekta będzie możliwa w trakcie uśredniania kopaliny przeznaczonej do odsiarczania.

Badane wapienie spełniają także wymagania dotyczące zawartości domieszek szkodliwych podstawowych składników niewęglanowych (SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3), jak i zawartość MgCO_3 . Wyznaczone zawartości średnie poszczególnych składników chemicznych w żadnym przypadku nie przekraczają wartości granicznych.

Ilość SiO_2 dochodzi do 7,11% mas. Jednak średnia zawartość krzemionki jest niska, wynosi bowiem 1,46% mas. Oznacza to, że procesy silifikacji obserwowane w trakcie badań mikroskopowych i potwierdzone rentgenograficznie należy traktować jako zjawiska incydentalne, obejmujące pojedyncze próbki i nie mające przez to zasadniczego wpływu na cechy fizykochemiczne czy fizykomechaniczne (białość, wskaźnik Bonda, wytrzymałość na ściskanie) i przydatność wapieni jako sorbentów.

Rezultaty badań chemicznych zdają się wskazywać na:

- słabe zaawansowanie procesów pirytyzacji; zawartość Fe_2O_3 maksymalnie osiąga 1,09% mas., przy czym zawartość średnia jest śladowa – na poziomie 0,08% mas.,
- brak procesów dolomityzacji; dowodzą tego minimalne ilości MgCO_3 (0,02–1,63% mas.),
- niewielki udział faz glinokrzemianowych – minerałów ilastych.

3.3. Parametry fizykochemiczne

3.3.1. Mokre metody odsiarczania

W przypadku mokrych metod odsiarczania, poza zawartością CaCO_3 , ważnymi parametrami jakościowymi wapieni są białość i prędkość (kinetyka) rozpuszczania kalcytu.

Średnie wartości białości są podane w tabeli 3. Mają one bardzo zróżnicowane wartości – średnio 72,4 – w przedziale od 42,6 do 85,9. Niskie wartości białości otrzymane w przypadku niektórych próbek wynikają z obecności zarówno pierwiastków o właściwościach barwiących, głównie Fe i Mn, jak i uwęglonej substancji organicznej pochodzenia roślinnego. Pierwiastki te odgrywają znaczącą rolę nawet jeśli występują w znikomych ilościach. Nie tworzą własnych faz mineralnych, ale są obecne np. w formie podstawień izomorficznych w sieci krystalicznej, wrostków, nalotów czy inkluzji w kalcyście lub innych minerałach.

Odpowiedzialny za niską wartość białości jest również proces sylikacji. Krzemionka obecna w postaci opalu i chalcedonu często przybiera formę kongrecji posiadających ciemnoszarą barwę.

TABELA 3. Białość – wartości minimalne, maksymalne i średnie charakterystyczne dla wapieni z Pola „Szczerców”

TABLE 3. The whiteness – minimum, maximum and average values characteristic for limestone from the “Szczerców” Field

	Białość
Min.	42,6
Maks.	85,9
Średnia	72,4

Spośród innych 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, które obserwowano podczas badań mikroskopowych, głównie jako wypełnienia szwów stylolitowych. Kolejnym składnikiem badanych wapieni, mającym negatywny wpływ na białość, jest uwęglona substancja organiczna pochodzenia roślinnego.

Badania kinetyki rozpuszczania kalcytu wskazują na bardzo dużą prędkość przebiegu tej reakcji, co świadczy o wysokiej efektywności odsiarczania.

3.3.2. Paleniska fluidalne

Wskaźniki sorpcji (CI) i reaktywności (RI)

Efektywność procesu odsiarczania w paleniskach fluidalnych jest zależna od wielu różnorodnych czynników związanych np. z rodzajem paleniska, miejscem podawania sorbentu do kotła czy temperaturą warstwy fluidalnej, ale przede wszystkim wynika z reaktywności sorbentu, czyli jego aktywności względem SO_2 w warunkach panujących w kotle. Stąd bardzo ważnym parametrem oceny jakości potencjalnych sorbentów SO_2 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 [g S/1000 g sorbentu]. W praktyce przyjmuje się, że wartości wskaźników reaktywności i sorpcji dla wysokiej klasy sorbentów przemysłowych powinny wynosić poniżej 2,5 w przypadku RI oraz powyżej 120 w przypadku CI. Wartości te stanowią kryterium graniczne pozwalające ocenić przydatność surowcową wapieni do wytwarzania sorbentów.

Wartości wskaźników reaktywności (RI) i sorpcji (CI) badanych wapieni są przedstawione w tabeli 4. Wartości wskaźnika RI są zawarte w przedziale 1,5–3,0 mol/mol, a ich średnia wartość wynosi 2,3 mol/mol. Z kolei współczynnik sorpcji obejmuje interwał 101–195 g/1000 g, i wynosi średnio 126 g/1000 g. Zgodnie z wytycznymi Ahlstrom Pyropower – Reactivity index średnie wartości współczynników RI i CI pozwalają ocenić zdolności sorpcyjne wapieni jako znakomite (Ahlstrom Pyropower 1995).

Wykazane w sposób liczbowy zdolności sorpcyjne wapieni, pochodzących z mezozoicznego podłoża Pola Szczerców, są porównywalne z wysokiej klasy krajowymi sorbentami przemysłowymi stosowanymi do ograniczania emisji SO_2 w paleniskach fluidalnych.

TABELA 4. Wskaźniki reaktywności (RI) i sorpcji (CI) – wartości minimalne, maksymalne i średnie charakterystyczne dla wapieni pochodzących z odkrywki „Szczerców

TABLE 4. The reactivity (RI) and sorption (CI) indices – the minimum, maximum and average values characteristic for limestone from the “Szczerców” Field

	Wskaźnik	
	RI [mol/mol]	CI [g/1000 g]
Min.	1,5	101
Maks.	3,0	195
Średnia	2,3	126

Powierzchnia właściwa, porowatość

Znakomite właściwości sorpcyjne badanych wapieni wykazywane w warunkach palenisk fluidalnych poza wysoką zawartością CaCO₃ są również efektem korzystnych parametrów teksturalnych. Są nimi:

- powierzchnia właściwa,
- objętość porów,
- wielkość porów.

W tabeli 5 przedstawiono poszczególne parametry tekstury badanych wapieni w stanie naturalnym, po procesie dekarbonatyzacji i sorpcji. Analiza wielkości oznaczonych parametrów pozwala opisać przebieg procesów dekarbonatyzacji i sorpcji SO₂ zachodzących w obrębie badanych wapieni.

Wapienie z Pola Szczerców w stanie naturalnym charakteryzują się niskimi wartościami powierzchni właściwej (S_{BET} (1) – 1,19 m²/g). Po procesie dekarbonatyzacji wartości powierzchni właściwej rosną w stopniu znaczącym (S_{BET} (2) – 4,87 m²/g). Po procesie sorpcji SO₂ zarówno wartość powierzchni właściwej, jak i objętość porów znacząco maleją (S_{BET} (3) – 1,10 m²/g; V (3) – 0,87 cm³/g), co pośrednio dowodzi wysokiej skuteczności procesu odsiarczania. Zmienia się również wartość średniej średnicy porów w próbkach po procesie sorpcji SO₂ w stosunku do próbek zdekarbonatyzowanych. Świadczy to o tym, że w procesie sorpcji SO₂ biorą udział tylko pory o określonej średnicy.

Mechanizm wiązania SO₂ w warunkach palenisk fluidalnych oparty jest na procesie dekarbonatyzacji kalcytu, związanym z wydzieleniem CO₂ ze struktury tego minerału i powstaniem wysokoreaktywnego CaO zdolnego do reakcji z SO₂. Uwolnienie CO₂ ze struktury kalcytu prowadzi do rozbudowy systemu wtórnej porowatości i co za tym idzie do zwiększenia powierzchni właściwej wapieni zdolnej do związania (chemisorpcji) SO₂ (S_{BET} (2)). Zatem podstawowym parametrem odpowiedzialnym za efektywność sorpcji SO₂ w warunkach palenisk fluidalnych jest wielkość powierzchni właściwej powstałej po procesie dekarbonatyzacji (S_{BET} (2)).

Kolejnym bardzo ważnym parametrem jest wielkość (średnica) porów powstałych podczas procesu dekarbonatyzacji. Doświadczalnie wykazano, że najbardziej efektywnie w procesie sorpcji SO₂ uczestniczą pory o rozmiarach od 0,007 do 0,6 μm. Po procesie sorpcji pory te zanikają na skutek zabudowy tworzącym się siarczanem wapnia. Próbkę wapieni, w których pory o żądanych wymiarach powstały w znacznej ilości, charakteryzują się

znakomitymi własnościami sorpcyjnymi. Z kolei próbki wapieni, w których pory o żądanych rozmiarach wytworzyły się w ograniczonej ilości, posiadają gorsze wartości parametrów sorpcji. W ich przypadku proces sorpcji zachodził przede wszystkim na zdekarbonatyzowanej powierzchni ziarna, która w krótkim czasie została pokryta tworzącym się siarczanem, co doprowadziło do zablokowania procesu sorpcji SO₂ w początkowym etapie zasiarczania. Efektem tego będzie niższa skuteczność odsiarczania i co za tym idzie większe ilości nieprzereagowanego sorbentu w odpadach paleniskowych. Niewykluczone, że w warunkach rzeczywistych w warstwie fluidalnej, gdzie ziarna sorbentu ulegają dynamicznemu przemieszczaniu ścierając swoją powierzchnię, parametry sorpcyjne ulegną polepszeniu.

Decydujący wpływ na przebieg procesu dekarbonatyzacji i wytworzenie porów o odpowiednich rozmiarach mają cechy teksturalne badanych wapieni, a przede wszystkim porowata tekstura oraz obecność wszelkiego rodzaju nieciągłości: szczelin, spękań, szwów stylolitowych. Tego typu nieciągłości podczas procesu dekarbonatyzacji pełnią funkcję szybkich dróg dyfuzji CO₂ ze struktury kalcytu i dzięki nim proces ten zachodzi również we wnętrzu ziaren sorbentu. Proces sorpcji SO₂ zachodzi wówczas nie tylko na zdekarbonatyzowanej powierzchni ziarna sorbentu, ale obejmuje również „głębsze” warstwy ziaren sorbentu. Za pośrednictwem kanałów dyfuzji cząsteczki SO₂ wnikają do wnętrza ziaren sorbentu i ulegają sorpcji na ich wewnętrznej zdekarbonatyzowanej powierzchni (Lech 2011).

Ważną rolę w kształtowaniu zdolności sorpcyjnych wapieni odgrywa również struktura wapieni, a przede wszystkim obecność sparytowych kryształów kalcytu. W ich obrębie podczas procesu dekarbonatyzacji dochodzi do powstania pęknięć. W początkowej fazie procesu dekarbonatyzacji, podczas nagrzewania ziaren sorbentu najpierw dochodzi do zwiększenia objętości ziarna, a następnie jego skurczu (Boynton 1966). Powstałe w ten sposób pęknięcia pełnią podobną rolę jak szczeliny czy szwy stylolitowe.

Kolejnym równie ważnym parametrem wpływającym na prędkość procesu dekarbonatyzacji (rozkładu) i co za tym idzie, skuteczność wychwytu SO₂ w warunkach palenisk fluidalnych jest temperatura procesu dekarbonatyzacji. W przypadku badanych wapieni proces dekarbonatyzacji kalcytu rozpoczyna się stosunkowo wcześnie, bo już w temperaturze 680°C, a kończy w 880°C. Sytuacja taka z punktu widzenia procesu sorpcji SO₂ jest bardzo korzystna. Za kolejny parametr sprzyjający poprawie efektywności wykorzystania

TABELA 5. Zestawienie parametrów tekstury – wartości minimalne, maksymalne i średnie charakterystyczne dla wapieni pochodzących z Pola „Szczerców”

TABLE 5. Overview of texture parameters – minimum, maximum and average values characteristic for limestone from the “Szczerców” Field

	SBET [1]	SBET [2]	SBET [3]	V [2]	V [3]	D [2]	D [3]
Min.	0,78	3,23	0,63	0,83	0,29	0,56	0,79
Maks.	3,11	6,89	2,34	1,11	1,04	1,04	1,78
Średnie	1,19	4,87	1,10	0,95	0,87	0,87	1,11

Objaśnienia: S_{BET} – powierzchnia właściwa wyznaczona za pomocą niskotemperaturowej sorpcji azotu [m²/g]; V – objętość porów [cm³/g]; D – średnia wielkość średnicy porów [μm]; (1) – próbka surowa; (2) – próbka po kalcynacji, (3) – próbka po zasiarczeniu.

sorbentu jest uznawany stopień dekarbonatyzacji. W przypadku badanych wapieni jest wysoki – w temperaturze 850°C wynosi ponad 80%.

3.4. Cechy fizykomechaniczne (wskaźnik pracy Bonda (W_i) i wytrzymałość na ściskanie)

Wyniki badań energochłonności procesu mielenia (indeks pracy Bonda W_i) oraz współczynnik podatności na mielenie (G) są podane w tabeli 6. Z kolei w tabeli 7 przedstawiono wartości wytrzymałości na ściskanie (R_C) i gęstości objętościowej (ρ).

TABELA 6. Współczynnik podatności na mielenie (G) i indeks pracy Bonda (W_i) – wartości minimalne, maksymalne i średnie charakterystyczne dla wapieni pochodzących z odkrywki „Szczerców”

TABLE 6. Coefficient of grinding susceptibility (G) and Bond work index (W_i) – minimum, maximum and average values characteristic for 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

TABELA 7. Wytrzymałość na ściskanie i gęstość objętościowa – wartości minimalne, maksymalne i średnie charakterystyczne dla wapieni pochodzących z odkrywki „Szczerców”

TABLE 7. Compressive strength and volume density – minimum, maximum and average values characteristic for limestone from the “Szczerców” Field

Wytrzymałość na ściskanie R_C [MPa]			Gęstość objętościowa ρ [kg/m ³]		
min.	maks.	średnia	min.	maks.	średnia
10,3	172,5	67,7	2 127,3	2 659,3	2 455,1

Wartości indeksu Bonda (W_i) są zróżnicowane. Obejmują interwał od 7,03 do 12,90 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 fizyko-mechanicznych, 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 wieku dewońskiego eksploatowanych ze złoża Czatkowice indeks pracy Bonda dochodzi nawet do ponad 13 kWh/Mg. Średnią wartość indeksu pracy Bonda uzyskaną w przypadku badanych wapieni (na poziomie około 10,0 kWh/Mg) na tle innych krajowych wapieni eksploatowanych na potrzeby ograniczania emisji SO_2 należy uznać za zadowalającą.

Zróżnicowaniem charakteryzują się również pozostałe parametry fizyko-mechaniczne 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). Należy zazna-

czyć, że wysokie wartości tych parametrów stwierdzono jedynie w pojedynczych próbkach. Próbki charakteryzujące się podwyższoną wytrzymałością na ściskanie odznaczały się również wyższymi wartościami gęstości objętościowej. Należy sądzić, że decydujący wpływ na podwyższone wartości wytrzymałości na ściskanie miały procesy mineralizacyjne zachodzące na etapie epigenezy, a przede wszystkim procesy silifikacji i kalcytyzacji, które doprowadziły do zwiększenia zwięzłości i twardości badanych wapieni. Z kolei niskie wartości wytrzymałości na ściskanie należy wiązać z procesami rozpuszczania, będącymi efektem działalności roztworów krasowych czy obecnością nieciągłości tektonicznych (szyby stylolitowe).

Wykazane wartości parametrów fizykomechanicznych wapieni nie powinny negatywnie wpływać na procesy rozdrabniania wapieni – kruszenie i mielenie.

Wnioski

Badania wapieni pochodzących z Pola Szczerców, wykonane w skali laboratoryjnej, wykazały, że kopaliny te spełniają wymagania stawiane surowcom do produkcji sorbentów stosowanych do obniżania emisji SO₂ zarówno w mokrych metodach odsiarczania, jak i w paleniskach fluidalnych.

Pozytywne wnioski o przydatności wapieni jako sorbentów w technologiach odsiarczania spalin wynika z rezultatów badań obejmujących trzy obszary analiz: mineralogiczno-chemicznych, fizykochemicznych i fizykomechanicznych.

Przedstawione w tabeli 8 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 charakteryzują się wysoką jakością, wykazując wyższą zawartość CaCO₃ przy wyraźnie

TABELA 8. Porównanie składu chemicznego wapieni z Pola Szczerców i surowców stosowanych na potrzeby IOS w elektrowniach Bełchatów, Opole, Dolna Odra i Ostrołęka (wg Szmigielska i Głomba 2012)

TABLE 8. The comparison of chemical composition of limestone from Szczerców field and raw materials used for the purposes of IOS in power stations of Bełchatow, Opole, Dolna Odra and Ostrołęka (acc. to Szmigielska and Głomba 2012)

Składnik	Elektrownia Bełchatów	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	<0,4	0,16

* Wyniki uzyskane w trakcie badań własnych.

niższej zawartości pozostałych składników uznawanych za niepożądane z punktu widzenia przebiegu procesu odsiarczania i jakości produkowanego gipsu syntetycznego.

Ostateczna decyzja o podjęciu eksploatacji wapieni z Pola Szczerców na potrzeby produkcji sorbentów przeznaczonych do ograniczania emisji SO₂ powinna zostać poprzedzona badaniami w skali przemysłowej. Tylko tego typu badania są w stanie rozwiązać problemy stwierdzone w trakcie badań laboratoryjnych.

Praca powstała w ramach działalności statutowej Katedry Mineralogii, Petrografii i Geochemii AGH w Krakowie w roku 2014 (nr 11.11.140.319)

Literatura

- Ahlstrom Pyropower – Reactivity index. Ahlstrom Pyropower 1995.
- Boynton, R.S. 1966. *Chemistry and technology of lime and limestone*. John Wiley and Sons Inc., New York, London, Sydney, s. 132–164.
- Lech, R. 2011. Właściwości wapieni i produktu ich dysocjacji termicznej. Część I. *Wapienie, Cement, Wapno, Beton* 3, s. 148–160.
- Mokrosz, W. i Pszczółka, K. 1996. Doświadczenia RAFAKO w stosowaniu sorbentów wapniowych w instalacjach odsiarczania spalin. *Materiały III Ogólnopolskiej Konferencji Naukowo-Technicznej „Sorbenty do odsiarczania spalin”*. Tarnów Opolski.
- Lysek, N. 1997. *Sorbenty do odsiarczania gazów. Produkcja i zastosowanie*. Opolwap S.A., Tarnów Opolski.
- Szmiągalska, E. i Głomba, M. 2012. Analiza fizyko-chemiczna wapieni stosowanych w technologiach odsiarczania spalin energetycznych. Ochrona powietrza atmosferycznego – wybrane zagadnienia. *Materiały 11 konferencji „POL-EMIS 2012”*, Sienna – Czarna Góra k. Stronia Śląskiego, 13–16 czerwca 2012 r. PZITS nr 898, s. 301–310.