



Elżbieta HYCJAR\*, Tadeusz RATAJCZAK\*\*, Monika WAL\*\*\*

### ***Kreda pisząca z Mielnika jako sorbent SO<sub>2</sub> dla energetyki***

Streszczenie: Przedstawiono rezultaty badań trzeciorzędowej kredy piszącej eksploatowanej ze złoża Mielnik oraz granulowanej na potrzeby wykorzystania rolniczego, w kontekście określenia jej przydatności jako sorbentu SO<sub>2</sub> w technologii spalania fluidalnego. Omówiono wyniki badań mineralogicznych, chemicznych, fizykochemicznych. Wyznaczono wskaźniki reaktywności (RI) i sorpcji bezwzględnej (CI). Dominującym składnikiem mineralnym badanej kredy piszącej – naturalnej i granulowanej jest kalcyt (odpowiednio 92 i 95% obj.). Wysoka zawartość CaCO<sub>3</sub>, rozwinięta powierzchnia właściwa oraz korzystne wartości wskaźników RI i CI wskazują, że badana kreda reprezentuje surowiec odznaczający się dużą aktywnością chemiczną i może być traktowana jako potencjalny sorbent SO<sub>2</sub> do wykorzystania w suchych metodach odsiarczania stosowanych w energetyce, w tym również technologii spalania fluidalnego. Pomimo że wartości RI i CI zarówno w przypadku kredy naturalnej, jak i granulowanej osiągają podobne wartości, to jednak analiza parametrów teksturalnych pozwala twierdzić, że kreda naturalna w warunkach przemysłowych będzie sorbentem charakteryzującym się zdecydowanie wyższą efektywnością odsiarczania.

Słowa kluczowe: sorbent wapienny, sorpcja SO<sub>2</sub>, suche metody odsiarczania, paleniska fluidalne

### ***Chalkstone from the Mielnik Deposit as a SO<sub>2</sub> sorbent for the energy industry***

abstract: The article presents the results of tertiary chalkstone research exploited from the Mielnik deposit and granulated needs of agricultural use in the context of the determination of its usefulness as a sorbent for SO<sub>2</sub> in fluidized combustion technology. The article discusses the results of mineralogical and chemical studies and the physico-chemical properties. The reactivity indicators (RI) and the sorption content (CI) have been determined. The main mineral component of the tested chalkstone – natural and granulated – is calcite (respectively 92 and 95% vol.). The high contents of CaCO<sub>3</sub>, developed a specific surface area and the preferred RI and the CI values indicate that the test chalkstone represents a high chemical activity raw material and may be treated as a potential SO<sub>2</sub> sorbent for use in dry desulfurization methods used in the power industry including fluidized

\* Dr inż., AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków; e-mail: hycjar@geol.agh.edu.pl

\*\* Prof. dr hab. inż., Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN, Kraków;  
e-mail: tarat@min-pan.krakow.pl

\*\*\* OMYA sp. Z O.O.

combustion technology. Although, the values of RI and CI indicators in the case of the natural and granulated chalkstone are similar, the analysis of the textural parameters shows that the natural chalkstone will be sorbent with significantly higher desulfurization efficiency in an industrial conditions.

Keywords: limestone sorbent, sorption  $\text{SO}_2$ , dry method desulfurization, furnace fluidized

## Wprowadzenie

Intensyfikacja działań na rzecz ograniczania emisji  $\text{SO}_2$  w krajowej elektroenergetyce skutkowała wyraźnym wzrostem zapotrzebowania na sorbenty wapienne. Obecnie ich zużycie szacowane jest na około 2,5 mln Mg rocznie (Galos i in. 2016). Planowane dalsze inwestycje w zakresie instalacji odsiarczania spalin zarówno w istniejących, jak i budowanych blokach energetycznych opalanych węglem kamiennym lub brunatnym, spowodują dalszy wzrost zapotrzebowania na sorbenty wapienne, nawet do poziomu 3,0–3,2 mln rocznie w perspektywie 2020 roku. Skąły wapienne, pomimo zaawansowanych działań zmierzających do znalezienia innych surowców, które mogłyby pełnić funkcję sorbentów  $\text{SO}_2$ , stanowią w zasadzie jedyną, stosowaną na szeroką skalę, grupę reagentów w instalacjach odsiarczania. Gromadzone doświadczenia branży energetycznej, jak i istniejący stan wiedzy na temat mechanizmu wychwytu  $\text{SO}_2$  ze spalin wskazują, że stosowanie wysokiej jakości wapieni jako sorbentów  $\text{SO}_2$  nie zawsze jest w pełni uzasadnione. Wykazano, że wapienie o niższej zawartości  $\text{CaCO}_3$ , a nawet dolomity, są w stanie pełnić funkcję sorbentów  $\text{SO}_2$  (Hycnar i in. 2012). Mając to na uwadze, zaczęto przeprowadzać eksperymenty mające na celu wykazanie zdolności sorpcyjnych względem  $\text{SO}_2$  innych odmian skał wapiennych. Dotyczyły one m.in. trzeciorzędowej kredy jeziornej występującej w złożu węgla brunatnego Bełchatów. Przeprowadzone badania, najpierw wskali laboratoryjnej, a później również przemysłowej, wykazały, że kopalina ta może być stosowana jako sorbent do usuwania kwaśnych zanieczyszczeń powstających zarówno trakcie spalania paliw kopalnych, jak i ich mieszanek z użyciem biomasy (Hycnar i in. 2013; Walkowiak i Bieniek 2013; Hycnar i in. 2015). Idąc poniekąd tym tropem, podobnego rodzaju badania, postanowiono przeprowadzić w przypadku kredy piszącej, zbliżonej petrograficznie odmiany kredy jeziornej, eksploatowanej ze złoża Mielnik nad Bugiem.

### 1. Cel, metodyka i materiał do badań

Przeprowadzone badania miały na celu wykazanie przydatności kredy piszącej z Mielnika w technologiach ograniczania emisji  $\text{SO}_2$  stosowanych w przemyśle energetycznym. Badano zarówno kredę naturalną, pochodzącą bezpośrednio ze złoża, jak i granulowaną na potrzeby rolniczego wykorzystania. Cel ten osiągnięto poprzez zastosowanie kompleksowej metodyki badawczej.

Ocenę zdolności sorpcyjnych względem  $\text{SO}_2$  przeprowadzono zgodnie z wytycznymi opracowanymi przez Ahlstrom Pyropower Development Laboratory (1995). Metoda ta 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 [g S/1000 g sorbentu]. W związku z tym, że w przypadku dolomitów w procesie sorpcji SO<sub>2</sub> bierze udział nie tylko CaO, ale również MgO, wskaźnik RI przedstawiono jako stosunek zawartości Ca i Mg w próbce do ilości S po procesie sorpcji [mol Ca+Mg/mol S]. Zgodnie z wymogami, przed zasiarczeniem próbki zdekarbonatyzowano w temperaturze 850°C w czasie 0,5 godz. Następnie prowadzono proces zasiarczania, przepuszczając przez zdekarbonatyzowane próbki gaz zawierający 1780 ppm SO<sub>2</sub>, 3% O<sub>2</sub> i 16% CO<sub>2</sub> z prędkością 950 ml/sek przez 30 min. Każdy pomiar powtórzono pięciokrotnie. W kolejnym etapie oznaczono ilość zasorbowanej siarki. Zawartość siarki (S) oznaczono przy zastosowaniu aparatu do analizy elementarnej firmy LECO model SC832. Zawartość wapnia i magnezu oznaczono metodą miareczkowania kompleksometrycznego. Oznaczenie przeprowadzono miareczkując roztwory po ekstrakcji próbek kwasem solnym 0,02 M EDTA wobec kalcesu (Ca) oraz czerni eriochromowej (suma Ca, Mg). Ocenę zdolności sorpcyjnych przeprowadzono na podstawie wartości wymienionych parametrów podane w tabeli 1.

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

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

Ocena zdolności sorpcyjnych	RI [mol Ca/mol S]	CI [g S/1000 g sorbentu]
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

Bardzo ważną rolę w kształtowaniu właściwości sorpcyjnych odgrywa skład chemiczny sorbentu. Wykonano badania składu chemicznego polegające na oznaczeniu SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O i Na<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, MnO, TiO<sub>2</sub>. Koncentrację krzemionki (SiO<sub>2</sub>) wyznaczono wagowo metodą fluowodorowania na gorąco. W celu oznaczenia zawartości Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, MnO próbki roztwarzano na gorąco za pomocą stężonego kwasu solnego (HCl cz.d.a.). Oznaczenia zawartości wymienionych składników wykonano metodą atomowej spektroskopii absorpcyjnej (ASA) na spektrofotometrze firmy GBC Scientific Savant AA. Krzywe kalibracyjne dla każdego oznaczanego pierwiastka sporządzano wykorzystując standaryzowane roztwory wzorcowe firmy MERC. Z identyfikowanych składników największe znaczenie miało oznaczenie zawartości CaCO<sub>3</sub> i MgCO<sub>3</sub>. W tym przypadku zastosowano metodę miareczkowania kompleksometrycznego. Oznaczenie przeprowadzono miareczkując roztwory po ekstrakcji dolomitów kwasem solnym 0,02 M EDTA wobec czerni eriochromowej (suma Ca, Mg) oraz kalcesu (Ca).

W celu określenia efektywności odsiarczania i stopnia zużycia sorbentu wykonano badania rentgenograficzne próbek surowych, po procesie dekarbonatyzacji i sorpcji SO<sub>2</sub>.

Badania wykonano metodą proszkową Debye-Sherrera. Do badań wykorzystano dyfraktometr rentgenowski PHILIPS X'PERT PW 3020, stosując następujące parametry: promieniowanie  $\text{Cu}_{K\alpha}$ , refleksyjny monochromator grafitowy, napięcie lampy 35 kV, prąd lampy 30 mA, rejestracja: krok 0,05, czas zliczania na 1 krok = 1 s. W celu wyeliminowania wpływu czynników aparaturowych na intensywność linii analitycznych, przed każdym pomiarem regulowano  $I_0$ , względem standardowego preparatu kwarcowego. Otrzymane z rentgenogramów wartości odległości międzypłaszczyznowych wykorzystano do identyfikacji faz mineralnych wchodzących w skład badanych próbek, na podstawie danych zawartych w katalogu ICDD (International Centre for Diffraction Data). Ilościowe oszacowanie składu mineralnego wykonano metodą wzorca zewnętrznego. Zawartości procentowe (% wag.) poszczególnych faz obliczono uwzględniając intensywności analityczne minerałów w próbkach wzorcowych i badanych oraz wartości zmierzonych współczynników absorpcji masowej.

Określono temperaturę i stopień rozkładu kalcytu i dolomitu. W tym celu wykonano badania termogravimetryczne wykorzystując derywatograficzną analizę różnicową (DTA), termogravimetrię (TG) i termogravimetrię różnicową (DTG). Analizy wykonano przy wykorzystaniu urządzenia DERIVATOGRAPH C systemu Paulik-Paulik-Erday firmy MOM. Próbkę analizowano w zakresie temperatur 20–1000°C. Szybkość grzania wynosiła 20°C/min. Pomiary były wykonywane w atmosferze powietrza.

Badano także przebieg procesów dekarbonatyzacji i sorpcji  $\text{SO}_2$  poprzez oznaczenie parametrów tekstury badanych próbek w stanie naturalnym, po procesie dekarbonatyzacji i sorpcji  $\text{SO}_2$ . Do badań wykorzystano metodę porozymetrii rtęciowej. Badania wykonano porozymetrem rtęciowym AutoPore IV 9500 firmy Micromeritics. Procedura badawcza została opracowana na podstawie standardowego protokołu badań, opublikowanego przez Amerykańskie Stowarzyszenie Badań i Materiałów (ASTM-D4404-10 2010) oraz instrukcji obsługi aparatu pomiarowego AutoPore IV (AutoPore IV 9520 Operator's Manual V1.09 2008), sporządzoną przez firmę Micromeritics. Materiał badawczy został poddany suszeniu przez 24 h w temperaturze około  $105^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$  (API 1998). Pomiary przeprowadzono przy założeniu ewakuacji próbki do wartości 50  $\mu\text{m Hg}$  (6,67 Pa) przez 50 minut i czasu równoważenia wynoszącego 10 s. Pomiar obejmował 132 punkty pomiarowe w zakresie ciśnień od 0,5 do 60000 psia (0,003–413,7 MPa). W przeprowadzonych pomiarach zostały oznaczone parametry przestrzeni porowej: gęstość objętościowa ( $r_b$ ), gęstość szkieletowa ( $r_s$ ), porowatość efektywna (P), powierzchnia właściwa przestrzeni porowej ( $S_{\text{POR}}$ ), objętość porów ( $V_{\text{POR}}$ ), przeciętna średnica porów ( $D_{\text{POR}}$ ).

Wyznaczono również powierzchnię właściwą badanych próbek ( $S_{\text{BET}}$ ) na podstawie niskotemperaturowych izoterm adsorpcji azotu w temperaturze  $-196^\circ\text{C}$ . Analizę przeprowadzono przy użyciu aparatu do precyzyjnych pomiarów sorpcji ASAP 2020 (Micromeritics). Przed pomiarem próbki wygrzewano pod próżnią w temperaturze  $150^\circ\text{C}$  przez 12 godzin.

Badania uzupełniono obserwacjami z zastosowaniem mikroskopu skaningowego firmy FEI QUANTA 200 FEG.

## 2. Kreda pisząca z Mielnika jako sorbent mineralny

### 2.1. Skład mineralny

Utwory kredowe występujące w Mielniku zalegają w obrębie kry polodowcowej w wąskiej strefie mającej kierunek NNE-SWW. Jej szerokość wynosi 1,5 km a długość sięga 15 km. Eksploatowana kreda pisząca stratygraficznie reprezentuje osady datowane na górny kampan – dolny mastrycht (Dodatek... 1999). Jest to skała na ogół nieuławicona, słabo zwięzła, silnie porowata, zazwyczaj barwy białej, jasnoszarej lub żółtawej. Stanowią ją wapienie mikrytowe typu mudson. Jej głównym składnikiem jest węglanowe matrix, zbudowane z mikrokrystalicznego kalcytu. W węglanowym tle licznie występują węglanowe kalcytowe bioklasty o wielkości dochodzącej do 0,3 mm oraz niewielkie skupienia wodorotlenków żelaza. W obrębie pokładów kredy obecne są otoczaki krzemienne o średnicy kilkunastu centymetrów. Są separowane i gromadzone na oddzielnym zwałowisku.

Skład fazowy kredy zarówno eksploatowanej, jak i granulowanej przedstawiono poniżej w tabeli 2. Podstawowym składnikiem mineralnym jest kalcyt. Poza kalcytem obecne są jedynie niewielkie ilości kwarcu i montmorillonitu.

TABELA 2. Ilościowy skład fazowy kredy piszącej oznaczony dyfraktometrycznie [% obj.]

TABLE 2. The quantitative phase composition of chalkstone investigated using the diffraction method [vol. %]

Składnik	Kreda pisząca	
	ze złoża	granulowana
Kalcyt	92	95
Montmorillonit	3	3
Kwarc	5	2

### 2.2. Skład chemiczny

Skład chemiczny badanych próbek kredy piszącej z Mielnika przedstawiono w tabeli 3. Podstawowym składnikiem chemicznym zarówno kredy naturalnej, pochodzącej bezpośrednio ze złoża, jak i granulowanej, jest  $\text{CaCO}_3$ . Zawartości innych składników są niewielkie i poza krzemionką ( $\text{SiO}_2$ ), kształtują się na poziomie poniżej 1% wag.

### 2.3. Badania własności sorpcyjnych

Przedstawione w tabeli 4 wartości wskaźników CI i RI pozwalają ocenić właściwości sorpcyjne badanych próbek kredy jako znakomite w skali przedstawionej w tabeli 1. Badany

TABELA 3. Skład chemiczny kredy piszącej [% wag]

TABLE 3. The chemical composition of chalkstone [wt %]

Składnik	Kreda pisząca	
	ze złoża	granulowana
SiO <sub>2</sub>	6,20	5,22
TiO <sub>2</sub>	0,00	0,00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,18	0,11
CaO	50,93	52,23
MgO	0,21	0,24
MnO	0,03	0,03
K <sub>2</sub> O	0,02	0,02
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,10	0,14
Na <sub>2</sub> O	0,13	0,17
H <sub>2</sub> O	0,42	0,28
Straty prażenia	41,16	40,83
Suma	99,38	99,27
Substancja organiczna	2,95	1,36
CaCO <sub>3</sub>	90,9	93,22
MgCO <sub>3</sub>	0,44	0,49

TABELA 4. Wartości wskaźników sorpcji bezwzględnej (CI) [gS/1000g sorbentu] i reaktywności (RI) [mol Ca/mol S] badanej kredy

TABLE 4. The values of sorption content (CI) [gS/1000g sorbent] and reactivity (RI) [mole Ca/mole S] of chalkstone research

Parametr	Kreda pisząca	
	ze złoża	granulowana
CI	177,27	160,59
RI	1,65	1,76
Ocena	znakomity	znakomity

materiał można zatem traktować jako potencjalny surowiec do produkcji sorbentów SO<sub>2</sub> stosowanych w paleniskach fluidalnych o parametrach przewyższających standardowe sorbenty przemysłowe otrzymywane z wysokiej jakości kamienia wapiennego.

Poza wartościami wskaźników CI i RI, bardzo istotne z punktu widzenia mechanizmu sorpcji SO<sub>2</sub> w warunkach palenisk fluidalnych są parametry tekstury sorbentów, przede

wszystkim powierzchnia i porowatość. Oznaczone parametry tekstury zamieszczono w tabeli 5 (wyznaczone za pomocą porozymetrii rtęciowej) i w tabeli 6 (wyznaczone za pomocą niskotemperaturowej sorpcji azotu).

TABELA 5. Parametry tekstury kredy piszącej wyznaczone z zastosowaniem porozymetrii rtęciowej

TABLE 5. The chalkstone texture parameters determined using the mercury porosimetry method

Składnik	Kreda pisząca					
	ze złoża			granulowana		
	1	2	3	1	2	3
$\rho_b$	0,895	0,558	1,126	1,773	1,060	2,289
$\rho_s$	1,793	1,385	2,249	2,081	1,561	2,362
$S_{POR}$	1,201	2,018	0,220	1,046	1,295	0,021
V	0,560	1,071	0,443	0,084	0,3029	0,014
D	1,864	2,122	8,055	0,319	0,935	36,371
P	50,092	59,72	49,929	14,806	32,097	3,091

Objaśnienia:  $\rho_b$  – gęstość objętościowa [ $g/cm^3$ ];  $\rho_s$  – gęstość szkieletowa [ $g/cm^3$ ];  $S_{POR}$  – powierzchnia właściwa wyznaczona za pomocą porozymetrii rtęciowej [ $m^2/g$ ]; V – objętość porów [ $cm^3/g$ ]; D – średnia wielkość średnicy porów [ $\mu m$ ]; P – porowatość efektywna [%]; (1) – próbka surowa; (2) – próbka po dekarbonatyzacji; (3) – próbka po zasiarczeniu.

Przedstawione w tabeli 5 parametry tekstury porowatej wyznaczone z wykorzystaniem porozymetrii rtęciowej wykazują, że badane próbki kredy piszącej charakteryzują się podobną i zarazem typową dla sorbentów wapiennych powierzchnią właściwą (1,201  $m^2/g$  – ze złoża i 1,046  $m^2/g$  – granulowana). Po procesie dekarbonatyzacji na skutek uwolnienia  $CO_2$  ze struktury kalcytu wielkość powierzchni właściwej rośnie, ale w stopniu niewielkim (2,018  $m^2/g$  – ze złoża i 1,295  $m^2/g$  – granulowana). Po procesie sorpcji  $SO_2$  wartości powierzchni właściwej maleją, (0,220  $m^2/g$  – ze złoża i 0,021  $m^2/g$  granulowana). Związane jest to z zabudową wytworzonej podczas procesu dysocjacji termicznej powierzchni porowej tworzącymi się minerałami siarczanowymi.

Badane próbki kredy, pomimo że posiadają bardzo zbliżone rozmiarem powierzchnie właściwe, charakteryzują się zróżnicowanymi wartościami porowatości efektywnej (P). Zdecydowanie większą porowatością charakteryzuje się kreda ze złoża (50,092%) w stosunku do kredy granulowanej (14,806%). Zróżnicowane są również wartości przeciętnej średnicy porów (1,864  $\mu m$  – kreda ze złoża i 0,319  $\mu m$  kreda granulowana) oraz objętości porów (0,560  $cm^3/g$  kreda ze złoża i 0,084  $cm^3/g$  kreda granulowana) na niekorzyść kredy granulowanej. Przyczyną może być sam proces granulowania. W efekcie, wymienione parametry kredy granulowanej (P, D, V) po procesie dekarbonatyzacji są zdecydowanie niższe w stosunku do kredy ze złoża. Ma to swoje konsekwencje w wykształceniu produktu odsiarczenia – anhydrytu. Na powierzchni ziaren kredy granulowanej doszło wytworzenia

masywnej warstwy (skorupy) siarczanu wapnia. Małe średnice i co za tym idzie, niedostateczna ilość kanałów do szybkiej dyfuzji najpierw CO<sub>2</sub>, z wnętrza ziaren sorbentu a później SO<sub>2</sub> do wnętrza ziaren sorbentu, spowodowały, że w procesie sorpcji SO<sub>2</sub> aktywnie bierze udział tylko powierzchnia zewnętrzna ziaren kredy granulowanej. W warunkach przemysłowych niska wartość porowatości efektywnej i mała średnica porów będą negatywnie wpływać na przebieg odsiarczania. Należy pamiętać, że procesy dekarbonatyzacji i sorpcji w warunkach rzeczywistych przebiegają równocześnie i decydujący wpływ na efektywność procesu odsiarczania ma szybkość zachodzących reakcji – dysocjacji CaCO<sub>3</sub> i sorpcji SO<sub>2</sub>. Jeśli proces uwalniania CO<sub>2</sub> ze struktury kalcytu na skutek braku kanałów szybkiej dyfuzji będzie spowolniony, to proces sorpcji SO<sub>2</sub> będzie zachodził głównie na powierzchni ziaren sorbentu. Doprowadzi to do szybkiej zabudowy jego powierzchni produktami odsiarczania i proces sorpcji zostanie zahamowany. We wnętrzu ziaren sorbentu pozostaną zarówno niezdysonowane pozostałości kalcytu, jak i niewykorzystane w procesie sorpcji resztki tlenu wapnia (Hycnar 2015). Do podobnych wniosków prowadzi analiza gęstości badanych próbek ( $\rho_b$  i  $\rho_s$ ), wskazując na wysoki udział w próbce kredy granulowanej porów zamkniętych, niedostępnych dla strumienia rtęci.

TABELA 6. Powierzchnia właściwa kredy piszącej wyznaczona z zastosowaniem niskotemperaturowej sorpcji azotu [m<sup>2</sup>/g]

TABLE 6. The specific surface area of chalkstone determined using low-temperature nitrogen sorption [m<sup>2</sup>/g]

S <sub>BET</sub>	Kreda pisząca	
	ze złoza	granulowana
	4,1	3,9

Przedstawione w tabeli 6 wartości powierzchni właściwej badanej kredy otrzymane z zastosowaniem niskotemperaturowej sorpcji azotu należy uznać za wysokie (4,1 m<sup>2</sup>/g – kreda ze złoza, 3,9 m<sup>2</sup>/g – kreda granulowana). Wartości te nie odpowiadają wynikom badań powierzchni właściwej otrzymanym z zastosowaniem porozymetrii rtęciowej (tab. 5). Powodem rozbieżności są różne zakresy wielkości porów badane w obu metodach: 0,7–380 nm (tj. 0,007–0,38 μm) w przypadku niskotemperaturowej sorpcji azotu oraz 0,01–500 μm (tj. 10–50 000 nm) w porozymetrii rtęciowej. Wskazuje to, w przypadku badanej kredy (zarówno ze złoza, jak i granulowanej) obecności znacznej ilości porów o średnicy 2–10 nm, które nie zostały zarejestrowane w pomiarach porozymetrycznych. Należy zaznaczyć, że w procesie sorpcji SO<sub>2</sub> biorą udział tylko pory o określonej średnicy. Najistotniejszą rolę pełnią pory o rozmiarach 0,06–5 μm, które tylko częściowo są uwzględniane w pomiarach z zastosowaniem niskotemperaturowej sorpcji azotu. Równie ważna jest również obecność dużych porów o rozmiarach powyżej 5 μm. Pełnią one rolę dróg transportu CO<sub>2</sub> z wnętrza sorbentu przyspieszając proces dysocjacji termicznej oraz SO<sub>2</sub> do wnętrza ziaren sorbentu, umożliwiając dostęp do porów o mniejszych rozmiarach. Zatem podczas oceny własności sorpcyjnych względem SO<sub>2</sub> wiążące powinny być pomiary z zastosowaniem porozymetrii rtęciowej. Jednak przyjęta w kraju metodyka badań sorbentów przy ocenie parametrów tekstury uwzględnia metodę niskotemperaturowej sorpcji azotu. Pomiary z zastosowaniem niskotemperaturowej sorpcji azotu wykonano dla celów porównawczych.



## 2.4. Temperatura dekarbonatyzacji

Kolejnym, równie ważnym parametrem odpowiedzialnym za efektywność procesu odsiarczania jest temperatura dekarbonatyzacji (dysocjacji termicznej) sorbentu. Przebieg procesu dekarbonatyzacji badanych próbek kredy (ze złoża i granulowanej) przedstawiono w tabelach 7 i 8.

Proces dysocjacji termicznej kalcytu w obu badanych próbkach rozpoczyna się po przekroczeniu temperatury 720°C i kończy w temperaturze 880°C. W temperaturze 850°C (temperatura spalania paliwa w kotłach fluidalnych) kreda ze złoża osiąga wysoki – 44%, kreda granulowana nieco niższy 38-procentowy ubytek masy. Podniesienie temperatury do 1000°C nie powoduje znacząco zwiększenia ubytku masy w żadnym przypadku, zatem osiągnięty stopień dekarbonatyzacji kalcytu należy uznać za zadowalający. Zarejestrowane krzywe termiczne DTA wskazują na obecność jednego efektu endotermicznego, którego maksimum znajduje się w temperaturze około 820°C. Efekt ten odpowiada za rozkład kalcytu ( $\text{CaCO}_3$ ) do  $\text{CaO}$  i  $\text{CO}_2$ . W przypadku kredy granulowanej zarejestrowano dodatkowo efekt egzotermiczny z maksimum w temperaturze około 305°C. Może on być związany zarówno z rozkładem substancji organicznej, jak i przemianami termicznymi krzemionki, np. opalu w kierunku krystobalitu. Zwłaszcza że w badaniach składu fazowego zidentyfikowano niewielkie

TABELA 7. Efekty termiczne zachodzące podczas ogrzewania próbki kredy piszącej ze złoża w zakresie temperaturowym do 1000°C

TABLE 7. Thermal effects that occur during heating of the chalkstone sample in the range of temperature to 1000°C

Rodzaj procesu/reakcji	Typ reakcji	Temperatura procesu/reakcji [°C]	
		początek	koniec
Odparowanie wody	–	25	720
Rozkład $\text{CaCO}_3$	Endotermiczna	720	880
–	–	880	1 000

TABELA 8. Efekty termiczne zachodzące podczas ogrzewania próbki kredy granulowanej w zakresie temperaturowym do 1000°C

TABLE 8. Thermal effects that occur during heating of the sample granular chalkstone in the range of temperature to 1000°C

Rodzaj procesu/reakcji	Typ reakcji	Temperatura procesu/reakcji [°C]	
		początek	koniec
Odparowanie wody	–	25	680
Spalenie substancji organicznej	Endotermiczna	680	790
Rozkład $\text{CaCO}_3$	Endotermiczna	840	880
–	–	880	1000

ilości kwarcu (ok. 2% obj.) w stosunku do badań składu chemicznego (5,22% wag.), co może sugerować obecności bezpostaciowej formy krzemionki. Nie można również wykluczyć przemian innych składników, użytych np. w technologii granulowania kredy. Należy uznać, że zarówno temperatura, jak i przebieg procesu dekarbonatyzacji są korzystne z punktu widzenia technologii spalania fluidalnego.

## 2.5. Badania efektywności odsiarczania i stopnia zużycia sorbentu

Skład fazowy kredy piszącej – ze złoża i granulowanej po procesie dekarbonatyzacji i zasiarczania przedstawiono w poniższych tabelach 9 i 10.

Głównym składnikiem fazowym próbek po procesie dekarbonatyzacji jest tlenek wapnia CaO (wapno). Występujący w znacznych ilościach portlandyt, będący wodorotlenkiem wapnia (Ca(OH)<sub>2</sub>) jest fazą wtórną powstałą na skutek adsorpcji wilgoci z atmosfery przez CaO. Stwierdzono również niewielkie ilości gipsu, który powstał zapewne w warunkach laboratoryjnych na skutek reakcji CaO z SO<sub>2</sub> i wilgocią atmosferyczną. Na dyfraktogramach widoczne są też pasma charakterystyczne dla kwarcu i niezdysonowanych resztek kalcytu (ok. 5% obj.).

TABELA 9. Ilościowy skład fazowy kredy ze złoża i granulowanej po procesie dekarbonatyzacji oznaczony dyfraktometrycznie [% obj.]

TABLE 9. The quantitative phase composition of chalkstone from the deposit and granulated after the calcination process investigated using the diffraction method [vol.%]

Składnik	Kreda pisząca	
	ze złoża	granulowana
Wapno + portlandyt + gips	90	85
Kalcyt	5	10
Kwarc	5	5

TABELA 10. Ilościowy skład fazowy kredy ze złoża granulowanej i po procesie zasiarczania oznaczony dyfraktometrycznie [% obj.]

TABLE 10. The quantitative phase composition of chalkstone from the deposit and granulated after the sulfation process, investigated using the diffraction method [vol.%]

Składnik	Kreda pisząca	
	ze złoża	granulowana
Anhydryt + gips	92	85
Wapno	5	10
Kwarc	3	5

W składzie fazowym próbek po procesie zasiarczania dominuje siarczan wapnia anhydryt ( $\text{CaSO}_4$ ). Zidentyfikowano również wapno ( $\text{CaO}$ ).

Obecność w próbkach kalcytu po procesie dekarbonatyzacji i wapna po procesie zasiarczania jest niekorzystna (zwłaszcza w przypadku kredy granulowanej, gdzie zawartości wymienionych składników są wyższe), zarówno ze względu na efektywność odsiarczania, jak i stopień wykorzystania sorbentu.

## Wnioski

Wysoka zawartość  $\text{CaCO}_3$  i znaczna powierzchnia właściwa badanej kredy piszącej, wskazuje, że reprezentuje ona materiał o wysokiej aktywności chemicznej. Badana kreda, zarówno ze złoża jak i granulowana, ze względu na wysokie wartości wskaźników RI i CI może być traktowana jako potencjalny sorbent  $\text{SO}_2$  do wykorzystania w technologii spalania fluidalnego. Pomimo że wartości RI i CI kształtują się na podobnym poziomie, to jednak analiza parametrów tekstury, jak produktów dekarbonatyzacji i sorpcji  $\text{SO}_2$  wskazuje, że lepszym materiałem będzie kreda ze złoża. Należy sądzić, że proces granulowania, który zapewne odbywał się z wykorzystaniem wody, ma negatywny wpływ na właściwości sorpcyjne kredy w warunkach palenisk fluidalnych. Jak wskazują wyniki badań parametrów tekstury, proces ten doprowadził do częściowej zabudowy większych porów krypto krystalicznym węglanem wapnia powodując zmniejszenie średnic porów. W procesach sorpcji  $\text{SO}_2$  w warunkach palenisk fluidalnych bardzo ważna jest obecność w obrębie ziaren sorbentu dużych porów, o rozmiarach rzędu kilku  $\mu\text{m}$ . Pełnią one rolę kanałów dyfuzji zarówno  $\text{CO}_2$  z wnętrza ziaren sorbentu przyspieszając proces dysocjacji termicznej, jak i  $\text{SO}_2$  oraz do wnętrza ziaren sorbentu, umożliwiając dostęp do porów o mniejszych rozmiarach. Mają one zatem istotny wpływ nie tylko na efektywność odsiarczania, ale również stopień wykorzystania sorbentu. W warunkach przemysłowych procesy dekarbonatyzacji i sorpcji przebiegają równocześnie, krótki jest również czas pobytu sorbentu w palenisku, zatem istotny wpływ na efektywność procesu odsiarczania ma szybkość zachodzących reakcji – dysocjacji  $\text{CaCO}_3$  i sorpcji  $\text{SO}_2$ . Jeśli proces uwalniania  $\text{CO}_2$  ze struktury kalcytu na skutek braku kanałów szybkiej dyfuzji będzie spowolniony to proces sorpcji  $\text{SO}_2$  będzie zachodził głównie na powierzchni ziaren sorbentu. Doprowadzi to do szybkiej zabudowy jego powierzchni produktami odsiarczania i proces sorpcji zostanie zahamowany. We wnętrzu ziaren sorbentu pozostaną zarówno niezdysoncjowane, jak i niewykorzystane w procesie sorpcji resztki sorbentu.

Artykuł powstał w ramach działalności statutowej Katedry Mineralogii, Petrografii i Geochemii Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie w roku 2016 (nr 11.11.140.319) oraz badań statutowych Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN w 2016 roku.

## Literatura

- Alsthom Pyropower Reactivity index. Alsthom Pyropower 1995.
- Dodatek... 1999 – Dodatek nr 2 w kat. B + C1 + C2 do dokumentacji geologicznej złoża kredy piszącej „Mielnik” w Mielniku.
- Galos i in. 2016 – Galos, K., Szlugaj, J. i Burkowicz, A. 2016. Źródła sorbentów wapiennych do odsiarczania spalin w Polsce w kontekście potrzeb krajowej energetyki *Polityka Energetyczna – Energy Policy Journal* t. 9, z. 2, s. 149–170.
- Hycnar, E. 2015. Structural-textural nature and sorption properties of limestones from the mesozoic-neogene contact zone in the Belchatów deposit. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management* t. 31, z. 4, s. 75–94.
- Hycnar i in., 2012 – Hycnar, E., Wisła-Walsh, E. i Ratajczak, T. 2016. Kopaliny towarzyszące i mineralne surowce odpadowe ze złóż kopaliny węglanowych jako potencjalna baza surowców do produkcji sorbentów SO<sub>2</sub>. *Zeszyty Naukowe IGSMiE PAN* nr 83, s. 37–49.
- Hycnar i in., 2013 – Hycnar, E., Ratajczak, T. i Jończyk, M. 2013. Kreda jeziorna z Belchatowa jako sorbent w paleniskach fluidalnych. [W:] Bajda T., Rzepa G., Ratajczak T. red. *Sorbenty mineralne. Surowce, energetyka, ochrona środowiska, nowoczesne technologie*. Kraków: Wyd. AGH, s. 153–168.
- Hycnar i in., 2015 – Hycnar, E., Ratajczak, T. i Jończyk, M. 2015. Węglanowe kopaliny towarzyszące a możliwości ich wykorzystania w charakterze sorbentów SO<sub>2</sub> (na przykładzie złoża węgla brunatnego Belchatów). *Zeszyty Naukowe IGSMiE PAN* nr 90, s. 19–31.
- Lysek, N. 1997. *Sorbenty do odsiarczania gazów. Produkcja i zastosowanie*. Opolwap SA, Tarnów Opolski, 156 s.
- Walkowiak, R. i Bieniek, R. 2013. Sorbenty mineralne i nieminerale stosowane i/lub testowane w PGE GiEK SA Oddział Elektrownia Turów. 511–528 [W:] Bajda T., Rzepa G., Ratajczak T. red. *Sorbenty mineralne. Surowce, energetyka, ochrona środowiska, nowoczesne technologie*. Kraków: Wyd. AGH, s. 235–248.