



Elżbieta Hycnar\*, Tadeusz Ratajczak\*\*, Waldemar Marek Jónczyk\*\*\*, Monika Wal\*\*\*\*

## **Możliwości wykorzystania kredy ze złóż krajowych w technologiach odsiarczania spalin stosowanych w energetyce**

Streszczenie: W artykule przedstawiono rezultaty badań mioceńskiej kredy jeziornej ze złoża węgla brunatnego Bełchatów i czwartorzędowej kredy piszącej ze złoża Mielnik nad Bugiem. Charakter mineralogiczno-petrograficzny, wysoka zawartość  $\text{CaCO}_3$ , rozbudowana porowatość i rozwinięta powierzchnia właściwa wskazują, że badane surowce reprezentują materiał o wysokiej aktywności chemicznej. Ocena zdolności sorpcyjnych kredy jeziornej i piszącej względem  $\text{SO}_2$  dokonana na podstawie wyznaczonych wartości wskaźników sorpcji bezwzględnej i reaktywności wskazuje, że skały te można traktować jako potencjalne sorbenty  $\text{SO}_2$  do zastosowania w technologii spalania fluidalnego.

Słowa kluczowe: sorbenty  $\text{SO}_2$ , skały węglanowe, kreda jeziorna, kreda pisząca, złożo Bełchatów, złożo Mielnik

## **The possibilities of using chalk from domestic deposits in flue gas desulphurization technologies used in the energy sector**

Abstract: The article presents the results of studies of the Miocene lacustrine chalk from the Bełchatów lignite deposit, and quaternary chalkstone from the Mielnik deposit from the Bug River. The mineralogical and petrographic features, high  $\text{CaCO}_3$  content, developed porosity and specific surface area indicate that the tested rocks represent high chemical activity material. The evaluation of the  $\text{SO}_2$  sorption capacity of lacustrine chalk and chalkstone conducted on the basis of absolute sorption and reactivity indices shows that these rocks can be considered as potential  $\text{SO}_2$  sorbents in the fluidized bed combustion technology.

Keywords:  $\text{SO}_2$  sorbents, carbonate rocks, lacustrine chalk, chalkstone, Bełchatów deposit, Mielnik deposit

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

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

e-mail: tarat@min-pan.krakow.pl

\*\*\* Mgr inż., PGE Górnictwo i Energetyka Konwencjonalna Oddział KWB Bełchatów.

\*\*\*\* Mgr. OMYA Sp. z o.o.

## 1. Wstęp i cel badań

Ograniczenie emisji SO<sub>2</sub> do atmosfery poprzez stosowanie metod odsiarczania spalin ma długą historię, sięgającą lat trzydziestych XX wieku. Od tego czasu opatentowano kilkadziesiąt technologii odsiarczania, które podzielono na odpadowe, półodpadowe i bezodpadowe oraz wyodrębniono wśród nich metody suche, półsuche i mokre. Ograniczenie emisji SO<sub>2</sub> poprzez procesy odsiarczania spalin w krajowej energetyce zaczęto stosować na szeroką skalę dopiero od początku lat dziewięćdziesiątych ubiegłego wieku. Daleko idąca modernizacja sektora energetycznego, polegająca przede wszystkim na wyposażeniu palenisk pyłowych w instalacje do odsiarczania spalin, a także na budowie palenisk fluidalnych, pozwoliła znacząco obniżyć emisję SO<sub>2</sub> do atmosfery (z około 4 do prawie 2 mln ton/rok). Obecnie, pomimo stosowania wielu metod ograniczania emisji SO<sub>2</sub>, w dalszym ciągu konieczne jest prowadzenie prac badawczych, zwłaszcza w zakresie zwiększenia wydajności procesu odsiarczania spalin poprzez zarówno poszukiwanie nowych, skuteczniejszych, a zarazem bardziej ekonomicznych technologii redukcji SO<sub>2</sub>, jak i nowych, bardziej wydajnych sorbentów.

Intensyfikacja działań na rzecz ograniczenia emisji SO<sub>2</sub> w krajowej energetyce skutkuje 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, nawet do poziomu 3–3,2 mln Mg rocznie w perspektywie roku 2020. W krajowej energetyce tylko wysokiej klasy wapienie są wykorzystywane w technologiach odsiarczania spalin.

Gromadzone doświadczenia branży energetycznej, jak i istniejący stan wiedzy na temat mechanizmów wychwytu SO<sub>2</sub> ze spalin wskazują jednak, że stosowanie wysokiej jakości wapieni jako sorbentów SO<sub>2</sub> nie zawsze jest w pełni uzasadnione. Jest ono słuszne jedynie w przypadku:

- odsiarczania na mokro gazów spalinowych z wytwarzaniem gipsu,
- metody suchej (FSI), gdzie czas przebywania sorbentu w palenisku wynosi kilka sekund (paleniska pyłowe, metody interwencyjne).

Stosowanie wysokiej jakości wapieni jako sorbentów SO<sub>2</sub> jest nieuzasadnione przede wszystkim w technologii spalania fluidalnego. W przypadku palenisk fluidalnych wapienie o niższej zawartości CaCO<sub>3</sub>, a nawet dolomity, mogą z powodzeniem zastąpić wysokiej jakości wapienie eksploatowane ze złóż naturalnych (Hycnar i in. 2012; Hycnar 2015; Hycnar i in. 2015). Mając to na uwadze podjęto badania mające na celu wykazanie właściwości sorpcyjnych względem SO<sub>2</sub> innych odmian skał wapiennych.

W Katedrze Mineralogii, Petrografii i Geochemii Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica od lat były prowadzone prace mające na celu ustalenie genezy, charakteru petrograficznego, składu mineralnego i chemicznego, a także niektórych właściwości fizykochemicznych (m.in. sorpcyjnych) mioceńskiej kredy jeziornej ze złoża węgla brunatnego w Bełchatowie (Hycnar i in. 2013). W ostatnim okresie tego typu badania rozszerzono o inny rodzaj osadów wapiennych – kredę piszącą eksploatowaną ze złoża Mielnik nad Bugiem.

Przesłankę do podjęcia badań nad możliwością wykorzystania kredy jeziornej z Bełchatowa i kredy piszącej z Mielnika jako sorbentów w paleniskach fluidalnych stanowił ich

skład chemiczny oraz właściwości strukturalno-teksturalne, m.in. porowatość i powierzchnia właściwa.

## 2. Charakterystyka mineralogiczno-petrograficzna kredy

Kreda jeziorna z Bełchatowa, zwana również wapieniem jeziornym, jest jedną z najważniejszych i zarazem najbardziej interesujących kopalin towarzyszących w złożu węgla brunatnego. Jest ona skałą kruchą, słabo zwięzłą, silnie porowatą o zróżnicowanej barwie, od białej poprzez szarą, aż do brunatnej. Barwa kredy uzależniona jest od zawartości i formy występowania uwęglonej substancji fitogenicznej. Zawartość substancji organicznej stała się nawet podstawą do wyróżnienia w złożu odmian kredy: białej i zawęglonej. Odmiana biała zawiera ponad 90% wag.  $\text{CaCO}_3$ , około 5% wag. substancji węglistej i poniżej 2% wag. składników terygenicznych, głównie kwarcu. W odmianie zawęglonej zawartość uwęglonej substancji organicznej stanowi około 25–35% wag., a zawartość  $\text{CaCO}_3$  kształtuje się na poziomie 60–65% wag. Resztę stanowi materiał terygeniczny w postaci ziaren kwarcu oraz minerały ilaste reprezentowane przez kaolinit i illit. Odrębnym typem kredy jeziornej z Bełchatowa jest odmiana zsylikowana o zawartości krzemionki od 30 do 60% wag.

Głównym składnikiem mineralnym kredy jeziornej zarówno odmiany białej, jak i zawęglonej, jest kalcyt ( $\text{CaCO}_3$ ). Tworzy on mikrokrystaliczne tło skalne o rozmiarach kryształów od 2 do 5  $\mu\text{m}$ . W jego obrębie spotyka się agregaty większych sparytowych kryształów kalcytu. Obecne są także węglanowe bioklasty, jak fragmenty muszli mięczaków, skalcytyzowane szczątki glonów, fragmenty organiczne oraz inne składniki allochemiczne, jak intraklasty, peloidy czy onkoidy. Poza kalcytem w składzie fazowym kredy jeziornej zidentyfikowano kwarc, piryty i minerały ilaste (kaolinit, illit) (Hycnar i in. 2013).

Wapienie jeziorne z Bełchatowa zgodnie z klasyfikacją Folka (1959) można zaliczyć do wapieni mikrokrystalicznych, zawierających na ogół mniej niż 10% allochemów, głównie bioklastów. Według klasyfikacji Dunhama (1962) należy je uznać głównie za wapienie typu *mudstone*, zawierające mniej niż 10% allochemów, sporadycznie za *wackestone* – z udziałem ponad 10% allochemów. Z kolei według klasyfikacji Leightona i Pendextera (1962) wapienie jeziorne z Bełchatowa należy zaliczyć do wapieni mikrytowo-biogenicznych (ilość składników szkieletowych nie przekracza 10% obj.).

Bardzo ważną cechą teksturalną kredy jeziornej z punktu widzenia procesu dekarbonatyzacji i sorpcji jest porowatość. Najwyższą porowatością charakteryzują się odmiany biała i zawęglona. Procesy sylikacji doprowadziły do wypełnienia porów krzemionką i w związku z tym odmiana zsylikowana kredy jeziornej posiada teksturę masywną i charakteryzuje się znaczną zwięzłością i twardością.

Utworki kredowe występujące w Mielniku zalegają w obrębie kry lodowcowej w wąskiej strefie, mającej kierunek NNE-SWW. Jej szerokość wynosi 1,5 km, a długość sięga 15 km. Eksploatowana kreda piszcząca stratygraficznie reprezentuje osady datowane na górny kampan i dolny mastrycht (Dodatek... 1999). Odmiany zaliczane do mastrychtu dolnego mają barwę szarą i szaro-białą. Miejscami spotyka się w nich wkładki z podwyższoną obecnością glaukonitu. Kampan reprezentowany jest przez odmiany kremowe, białawe, niekiedy z krzemieniami. Kreda piszcząca zalegająca w złożu Mielnik jest skałą na ogół nieuławiconą, słabo zwięzłą, miękką, silnie porowatą. Łatwo rozmaka w wodzie. Zgodnie z klasyfikacją

Folka (1959) można zaliczyć ją do wapieni mikrokrystalicznych, zawierających powyżej 10% obj. składników allochemicznych, przede wszystkim bioklastów. Zgodnie z klasyfikacją Dunhama reprezentuje wapienie typu *wackestone*. Ich głównym składnikiem, podobnie jak w przypadku kredy jeziornej, jest mikrokrystaliczny kalcyt, który tworzy tło skalne. W obrębie tła występują licznie bioklasty, głównie w postaci detrytusu kokolitowego, rzadko obecne są inne szczątki organiczne, jak np. kolce jeżowców czy igły gąbek. Poza kalcytem stwierdzono obecność kwarcu, chalcedonu, opalu i wodorotlenków żelaza.

### 3. Materiał do badań i zastosowana metodyka badawcza

Materiał do badań stanowiła miocenska kreda jeziorna ze złoża węgla brunatnego w Belchatowie oraz czwartorzędowa kreda piszcząca ze złoża Mielnik nad Bugiem. W przypadku kredy jeziornej badaniom poddano trzy odmiany litologiczne – białą, zawęgloną i zsylikowaną. W przypadku kredy z Mielnika analizowano próbki pochodzące bezpośrednio ze złoża oraz granulowane – przeznaczone dla rolnictwa.

Ocenę zdolności sorpcyjnych względem  $\text{SO}_2$  przeprowadzono zgodnie z wytycznymi zaproponowanymi przez Ahlstrom Pyropower Development Laboratory (1995). Metoda ta opiera się na wyznaczeniu wartości dwóch 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 ustala z kolei ilość siarki zaadsorbowanej przez 1000 g sorbentu (g S/1000 g sorbentu).

Ocenę zdolności sorpcyjnych oparto na wartościach wymienionych wskaźników podanych 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/1000 g sorbent] (Lysek 1997)

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 kopalin odgrywa ich skład chemiczny. W pierwszej kolejności wykonano analizy chemiczne badanych próbek kredy na zawartość składników głównych. Ponadto określono temperaturę i stopień rozkładu kalcytu opierając się na badaniach termogravimetrycznych.

Badano także przebieg procesów dekarbonatyzacji i sorpcji SO<sub>2</sub> poprzez oznaczenie parametrów tekstury badanych próbek w stanie naturalnym po procesie dekarbonatyzacji i sorpcji SO<sub>2</sub>. Do badań wykorzystano metodę porozymetrii rtęciowej i niskotemperaturowej sorpcji azotu.

#### 4. Kreda jeziorna z Bełchatowa i kreda pisząca z Mielnika jako sorbenty mineralne

##### 4.1. Skład chemiczny

Skład chemiczny badanych próbek kredy z Bełchatowa i Mielnika podano w tabeli 2. W przypadku kredy jeziornej z Bełchatowa stwierdzono wyraźne zróżnicowanie składu chemicznego, głównie w zakresie zawartości CaO, SiO<sub>2</sub> oraz C<sub>org</sub>. CaO dominuje w odmianie białej, węgiel organiczny – w zawęglonej, a SiO<sub>2</sub> – w zsylikowanej. Zawartość wapnia w próbkach jest determinowana obecnością kalcytu (CaCO<sub>3</sub>) – najwyższym jego udziałem odznacza się odmiana biała. Zdecydowanie niższe zawartości tego węglanu stwierdzono w odmianie zawęglonej i zsylikowanej, co może sugerować brak możliwości ich wykorzystania w charakterze sorbentu SO<sub>2</sub>. W składzie chemicznym kredy piszącej z Mielnika zarówno eksploatowanej ze złoża, jak i granulowanej, dominuje CaCO<sub>3</sub>. Zawartości innych składników są niewielkie i poza krzemionką (SiO<sub>2</sub>) kształtują się na poziomie poniżej 1% wag.

TABELA 2. Skład chemiczny kredy piszącej i kredy jeziornej [% wag]

TABLE 2. The chemical composition of chalkstone and lacustrine chalk [wt %]

Składnik	Kreda pisząca		Kreda jeziorna		
	ze złoża	granulowana	biała	zawęglona	zsylikowana
SiO <sub>2</sub>	6,20	5,22	0,65	1,45	30,08
TiO <sub>2</sub>	0,00	0,00	0,02	0,05	0,05
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,18	0,11	0,37	3,12	1,60
CaO	50,93	52,23	55,16	38,16	19,00
MgO	0,21	0,24	0,18	0,35	0,40
MnO	0,03	0,03	0,01	0,03	0,02
K <sub>2</sub> O	0,02	0,02	0,01	0,32	0,04
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,10	0,14	0,13	1,23	0,68
Na <sub>2</sub> O	0,13	0,17	0,02	0, 02	0,03
C <sub>org</sub>	0,18	0,07	0,24	15,13	0,35
CaCO <sub>3</sub>	90,9	93,22	95,12	68,11	33,93

#### 4.2. Badania właściwości sorpcyjnych

Ocenę zdolności sorpcyjnych badanych odmian kredy jeziornej z Bełchatowa i kredy piszącej z Mielnika oparto na wartościach parametrów RI i CI, podanych w tabeli 1. Wyniki oceny zamieszczono w tabeli 3.

Badania sorpcji bezwzględnej (CI) i reaktywności (RI) kredy jeziornej z Bełchatowa dowiodły, że odmiana biała (zawierająca 95,12% wag.  $\text{CaCO}_3$ ) z powodzeniem może być stosowana jako sorbent do usuwania kwaśnych zanieczyszczeń, powstających zarówno w czasie spalania paliw kopalnych, jak i mieszanek z biomasą. Odmiana zawęglona, pomimo niskiej zawartości  $\text{CaCO}_3$  (68,11% wag.) również może stanowić sorbent o doskonałych właściwościach sorpcyjnych. Za sorbent niskiej jakości należy uznać kredę zsylikowaną (33,93% wag.  $\text{CaCO}_3$ ). Wynika z tego, że efektywność odsiarczania w warunkach panujących w paleniskach fluidalnych nie zależy jedynie od zawartości  $\text{CaCO}_3$  w sorbencie.

TABELA 3. Wartości wskaźników sorpcji bezwzględnej (CI) [gS/1000 g sorbentu] i reaktywności (RI) [mol Ca/mol S] badanej kredy piszącej i jeziornej

TABLE 3. The values of sorption content (CI) [gS /1000 g sorbent] and reactivity (RI) [mole Ca /mole S] of chalkstone and lacustrine chalk research

Parametr	Kreda pisząca		Kreda jeziorna		
	ze złoża	granulowana	biała	zawęglona	zsylikowana
RI	1,65	1,76	1,63	1,43	7,33
CI	177,27	160,59	185	124	14,92
Ocena	znakomity	znakomity	znakomity	znakomity	niskiej jakości

Przedstawione w tabeli 3 wartości współczynników CI i RI pozwalają ocenić właściwości sorpcyjne badanych próbek kredy piszącej z Mielnika jako znakomite (tab. 1). Badany materiał można zatem traktować jako potencjalny surowiec do produkcji sorbentów  $\text{SO}_2$  stosowanych w suchych metodach odsiarczania, w tym również paleniskach fluidalnych, o parametrach przewyższających standardowe sorbenty przemysłowe otrzymywane z wysokiej jakości skał wapiennych.

#### 4.3. Parametry teksturalne a właściwości sorpcyjne

Poza wartościami wskaźników CI i RI, bardzo istotne z punktu widzenia mechanizmu sorpcji  $\text{SO}_2$  w warunkach palenisk fluidalnych są parametry tekstury sorbentów, a przede wszystkim powierzchnia właściwa i porowatość (tab. 4, 5).

Jak wskazują dane zawarte w tabeli 4, wszystkie odmiany kredy jeziornej z Bełchatowa w stanie naturalnym charakteryzują się znaczną powierzchnią właściwą w porównaniu z sorbentami wapiennymi otrzymywanymi z wapieni. Największą powierzchnią właściwą cechuje się kreda zawęglona. Należy zwrócić uwagę, że po procesie dekarbonatyzacji powierzchnia

TABELA 4. Wybrane parametry tekstury kredy jeziornej wyznaczone z zastosowaniem porozymetrii rtęciowej

TABLE 4. The selected texture parameters of lacustrine chalk determined using the mercury porosimetry method

Składnik	Kreda jeziorna								
	biała			zawęglona			zsylikowana		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
S <sub>POR</sub>	3,05	3,14	0,83	6,02	5,11	1,29	1,05	1,27	2,35
V	0,52	0,64	0,39	0,78	1,92	1,07	0,41	0,59	0,53
D	1,02	0,82	1,87	1,18	1,51	3,33	1,22	2,04	0,91
P	32,26	51,02	44,02	18,95	69,36	52,31	15,32	28,64	2,31

Objaśnienia: S<sub>POR</sub> – powierzchnia właściwa [m<sup>2</sup>/g], V – objętość porów [cm<sup>3</sup>/g], D – średnia wielkość średnicy porów [μm], P – porowatość efektywna [%], (1) – próbka surowa, (2) – próbka po dekarbonatyzacji, (3) – próbka po procesie sorpcji SO<sub>2</sub>.

właściwa kredy jeziornej nie wzrasta w stopniu znaczącym, a w przypadku odmiany zawęglonej nawet maleje. Zarówno znaczna powierzchnia kredy jeziornej, jak i obserwowany spadek jej wielkości po procesie dekarbonatyzacji są związane z obecnością substancji organicznej pochodzenia roślinnego. Na skutek całkowitego jej utlenienia/wypalenia podczas procesu dekarbonatyzacji, powierzchnia właściwa kredy jeziornej maleje. Dochodzi jednak do rozbudowy systemu wtórnej porowatości na skutek termicznej dysocjacji kalcytu. Z kolei obserwowany spadek wartości powierzchni właściwej po procesie sorpcji SO<sub>2</sub> stwierdzony w przypadku wszystkich badanych próbek kredy, zarówno jeziornej jak i piszącej, związany jest z zabudową wytworzonej podczas procesu dysocjacji termicznej powierzchni porowej tworzącymi się minerałami siarczanowymi.

Drugim bardzo ważnym czynnikiem odpowiedzialnym za efektywność sorpcji SO<sub>2</sub> w warunkach palenisk fluidalnych jest wielkość porów powstałych podczas procesu dekarbonatyzacji. W procesie wiązania SO<sub>2</sub> udział biorą tylko pory o określonych rozmiarach, wchodzące w zakres mezo- i makroporów (Hycnar 2015). Jak wskazują dane zawarte w tabeli 4 proces dekarbonatyzacji w przypadku każdej odmiany kredy jeziornej prowadzi do zwiększenia przeciętnej średnicy porów, co z punktu widzenia procesu sorpcji SO<sub>2</sub> jest wysoce korzystne. Można bowiem przypuszczać, że podczas uwalniania CO<sub>2</sub> ze struktury kalcytu dochodzi do wytworzenia tzw. kanałów dyfuzji, mogących pełnić funkcję dróg transportu SO<sub>2</sub> do wnętrza ziaren sorbentu. Wskazuje na to kolejny oznaczony parametr, którym jest porowatość efektywna. Parametr ten jest w stanie pokazać, w jakiej objętości przestrzeni porowej możliwa będzie dyfuzja SO<sub>2</sub> do wnętrza ziarna sorbentu. Badane odmiany kredy jeziornej charakteryzują się zróżnicowaną porowatością efektywną. Zdecydowanie większą porowatością charakteryzuje się odmiana biała (32,26%) w stosunku do zawęglonej (18,95%) czy zsylikowanej (15,32%). Proces dekarbonatyzacji prowadzi do rozbudowy porowatości efektywnej, najskuteczniej w przypadku kredy zawęglonej – 69,36%.

Przedstawione w tabeli 5 parametry tekstury porowej wyznaczone z wykorzystaniem porozymetrii rtęciowej wskazują, że badane próbki kredy piszącej charakteryzują się podobną i zarazem typową dla sorbentów wapiennych powierzchnią właściwą (1,201 – ze

TABELA 5. Wybrane parametry tekstury kredy piszącej wyznaczone z zastosowaniem porozymetrii rtęciowej

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

Składnik	Kreda pisząca					
	ze złoza			granulowana		
	1	2	3	1	2	3
S <sub>POR</sub>	1,20	2,02	0,22	1,04	1,29	0,02
V	0,56	1,07	0,44	0,08	0,30	0,01
D	1,86	2,12	8,05	0,32	0,93	36,37
P	50,09	59,72	49,93	14,81	33,00	3,09

Objaśnienia: S<sub>POR</sub> – powierzchnia właściwa [m<sup>2</sup>/g]; V – objętość porów [cm<sup>3</sup>/g]; D – średnia wielkość średnicy porów [μm]; P – porowatość efektywna [%]; (1) – próbka surowa; (2) – próbka po dekarbonatacji, (3) – próbka po procesie sorpcji SO<sub>2</sub>.

złoza i 1,046 m<sup>2</sup>/g – granulowana). Po procesie dekarbonatacji, na skutek uwolnienia CO<sub>2</sub> ze struktury kalcytu, wielkość powierzchni właściwej rośnie, ale w stopniu niewielkim (2,018 m<sup>2</sup>/g ze złoza i 1,295 m<sup>2</sup>/g – granulowana).

Badane próbki kredy piszącej z Mielnika pomimo, że posiadają bardzo zbliżone rozmiarem powierzchnie właściwe (1,20 i 1,04 m<sup>2</sup>/g), charakteryzują się zróżnicowanymi wartościami porowatości efektywnej. Zdecydowanie większą porowatością charakteryzuje się kreda ze złoza (50,09%) w stosunku do kredy granulowanej (14,81%). Zróżnicowane są również wartości przeciętnej średnicy porów – 1,86 μm (kreda ze złoza) i 0,32 μm (kreda granulowana) oraz objętości porów – odpowiednio 0,56 cm<sup>3</sup>/g i 0,08 cm<sup>3</sup>/g. Wynika stąd, że oznaczane parametry tekstury kredy granulowanej są zdecydowanie gorsze w stosunku do kredy ze złoza. Należy zwrócić na nie szczególną uwagę, bowiem w warunkach przemysłowych procesy dekarbonatacji i sorpcji przebiegają niemal równocześnie. Jeśli proces uwalniania CO<sub>2</sub> ze struktury kalcytu na skutek braku porów o odpowiednio dużej średnicy zostanie 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 SO<sub>2</sub> zostanie zahamowany w początkowej fazie odsiarczania.

Poza charakterem tekstury porowatej sorbentów, kolejnym równie ważnym parametrem odpowiedzialnym za efektywność procesu odsiarczania jest temperatura dekarbonatacji (dysocjacji termicznej) sorbentu. Proces dysocjacji termicznej kalcytu w przypadku kredy jeziornej z Bełchatowa rozpoczyna się po przekroczeniu temperatury 620°C i kończy w temperaturze nieco powyżej 800°C. W przypadku kredy piszącej z Mielnika rozkład kalcytu rozpoczyna się w temperaturze 720°C i kończy w temperaturze 880°C. W temperaturze 850°C (temperatura spalania paliwa w kotłach fluidalnych) w przypadku kredy ze złoza następuje duży – 44%, a dla kredy granulowanej nieco mniejszy – 38%, ubytek masy. Podniesienie temperatury do 1000°C nie powoduje znaczącego powiększenia ubytku masy. Zatem osiągnięty stopień dekarbonatacji należy uznać za zadowalający.



## Wnioski

Skład mineralny i chemiczny oraz właściwości fizykochemiczne badanych próbek trzeciorzędowej kredy jeziornej z Bełchatowa i czwartorzędowej kredy piszącej z Mielnika nad Bugiem są porównywalne. Na ich podstawie można traktować te kopaliny jako surowce o wysokiej aktywności chemicznej względem  $\text{SO}_2$  w warunkach palenisk fluidalnych. Zarówno biała, jak i zawęglona odmiana kredy jeziornej z Bełchatowa mogą być z powodzeniem stosowane jako sorbenty w procesach usuwania kwaśnych zanieczyszczeń powstających zarówno w trakcie spalania paliw kopalnych, jak i mieszanek z biomasą. Odmiana zsylikowana kredy jeziornej z Bełchatowa jest sorbentem niskiej klasy i nie nadaje się do wykorzystania w formie sorbentu  $\text{SO}_2$ . W przypadku kredy piszącej z Mielnika do wykorzystania w formie sorbentu nadaje się kreda eksploatowana ze złoża. Procesy granulowania na użytek rolniczego wykorzystania kredy mają negatywny wpływ na istotne z punktu widzenia mechanizmu sorpcji  $\text{SO}_2$  parametry tekstury.

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

## Literatura

- Ahlstrom Pyropower-Reactivity index. Ahlstrom Pyropower 1995.
- Dodatek... 1999 – Dodatek nr 2 w kat. B+C1+C2 do dokumentacji geologicznej złoża kredy piszącej „Mielnik” w Mielniku, 1999.
- Dunham, R.J., 1962. Classification of carbonate rocks according to depositional texture. [In]: Ham W.D. editor, Classification of Carbonate Rocks. Symposium. *Memorial of American Association of Petroleum Geologists* 1, s. 108–121.
- Folk, R.L., 1959. Practical petrographic classification of limestones. *American Association Petroleum Bulletin* 43, 1–38.
- Galos i in. 2016 – Galos, K., Szługaj, 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 Bełchatów 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. 2012. Kopaliny towarzyszące i mineralne surowce odpadowe ze złóż kopaliny węglanowych jako potencjalna baza surowców do produkcji sorbentów  $\text{SO}_2$ . *Zeszyty Naukowe Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN* nr 83, s. 37–49.
- Hycnar i in. 2015 – Hycnar, E., Ratajczak, T. i Bożęcki, P. 2015. Dolomity jako sorbenty  $\text{SO}_2$  stosowane w energetyce [W:] *Sorbenty mineralne 2015. Surowce, energetyka, ochrona środowiska, nowoczesne technologie* (red. Bajda T. i Hycnar E.). Kraków: Wyd. AGH, s. 105–121.
- Hycnar i in. 2013 – Hycnar, E., Ratajczak, T. i Jończyk, M. 2013. Kreda jeziorna z Bełchatowa jako sorbent  $\text{SO}_2$  w paleniskach fluidalnych. [W:] *Sorbenty mineralne. Surowce, energetyka, ochrona środowiska, nowoczesne technologie* (rad. Ratajczak T., Rzepa G. i Bajda T.). Kraków: Wyd. AGH, s. 153–168.
- Leighton, M.W. i Pendexter, C. 1962. Carbonate rocks types. [W:] *Classification of Carbonate Rocks. Symposium. Memorial of American Association of Petroleum Geologists 1* (red. Ham W.D.), s. 33–61.
- Lysek, N. 1997. Sorbenty do odsiarczania gazów. Produkcja i zastosowanie. Opolwap SA, Tarnów Opolski, 156 s.

