

Tadeusz KAPUŚCIŃSKI
Maria PROBIERZ

BUDOWA MINERALOGICZNO-CHEMICZNA I WŁASNOŚCI GIPSÓW SPALINOWYCH Z ELEKTROWNI BEŁCHATÓW ZE WSKAZANIEM KIERUNKÓW UTYLIZACJI

Streszczenie. W artykule przedstawiono wyniki badań mineralogicznych i niektórych własności fizycznych gipsu syntetycznego z Elektrowni Bełchatów. Stwierdzono wysoką zawartość fazy siarczanu dwuwodnego >98%. Jakość gipsu syntetycznego jest porównywalna z REA-gipsem niemieckim i naturalnym gipsem z Zakładów Przemysłowych „Dolina Nidy”.

MINERAL-CHEMICAL COMPOSITION AND PROPERTIES OF FLUE GYPSUM FROM „BEŁCHATÓW” POWER PLANT WITH THE WAYS OF ITS UTILIZATION

Summary. The paper shows the results of mineralogical investigation and analyses of certain physical properties of synthetic gypsum obtained from „Bełchatów” Power Plant. High content of dihydrate sulfate phase (over 98%) has been ascertained. The quality of the synthetic gypsum is comparable with German REA-gypsum as well as natural gypsum produced by „Dolina Nidy” Industrial Plant.

Wprowadzenie, cel i zakres pracy

Projektowane, budowane oraz już uruchomione instalacje odsiarczania spalin będą dostarczać w perspektywie najbliższych kilku lat 1,3 do 1,5 mln ton/rok produktów poreakcyjnych, w tym głównie gipsu syntetycznego [3]. Pojawienie się na rynku gipsu syntetycznego spowodować może wiele kłopotów ze zbytem tworzyw gipsowych zarówno w zakładach górniczych eksploatujących gips i anhydryt, jak i w elektrowniach z instalacji odsiarczania spalin. Stąd też istnieje pilna potrzeba podjęcia badań podstawowych i technologicznych nad wielokierunkowym zagospodarowaniem produkowanych w kraju gipsów naturalnych i syntetycznych.

W niniejszej pracy przeprowadzono badania mineralogiczne i chemiczne prób gipsów syntetycznych (spalinowych) pochodzących z instalacji odsiarczania spalin z Elektrowni Bełchatów z oznaczeniem podstawowych własności technologicznych jako podstawy utylizacji tych gipsów.

Dla celów porównawczych do badań włączono syntetyczny REA-gips niemiecki oraz krajowy gips naturalny z Zakładów Przemysłowych „Dolina Nidy”.

Dotychczasowy stan badań nad utylizacją gipsów syntetycznych na podstawie danych literaturowych

Wśród wykorzystywanych w praktyce siarczanów wapnia wydzielić można cztery grupy surowców [7]:

- siarczany wapnia naturalne (gips, bassanit, anhydryt),
- siarczany wapnia odpadowe, chemiczne (fosfogips, fluorogips, borogips itd.),
- siarczany wapnia z odsiarczania spalin,
- produkty termicznego rozkładu siarczanu wapnia (półhydrat α i β , anhydryt III β , anhydryt II i anhydryt I),

Największą pozycję odgrywają w przemyśle gipsy chemiczne, a wśród nich tzw. fosfogips. W mniejszej skali wśród gipsów chemicznych wykorzystywane są fluorogipsy, borogipsy i tytanogipsy. Coraz większe znaczenie zyskują gipsy pochodzące z odsiarczania spalin. Fosfogipsy powstają jako odpady przy produkcji superfosfatu. Stały wzrost zapotrzebowania na nawozy fosforowe z koniecznością wiąże się ze wzrostem ilości tego odpadowego surowca. Fosfogips jest odpadem bardzo zanieczyszczonym. Zawiera m.in. szereg silnie toksycznych kwasów i soli fluorowych, a także pierwiastki promieniotwórcze. Mimo tych trudności w wielu krajach poczyniono postępy w praktycznym jego wykorzystaniu w produkcji spoiw i elementów budowlanych [1,2,5]. W Polsce produkcja fosfogipsów jest niewielka. Stąd główne zadanie badawcze nad utylizacją gipsów powinny dotyczyć przede wszystkim gipsów z odsiarczania spalin oraz naturalnych gipsów z krajowych złóż tej kopaliny. Gips syntetyczny pochodzący z odsiarczania spalin uzyskuje się dwoma metodami:

- moką,
- półsuchą.

Metoda mokra opiera się na absorpcji SO_2 z gazów spalinowych w roztworach lub zawiesinach $\text{Ca}(\text{OH})_2$ lub CaCO_3 i utlenianiu CaSO_3 do CaSO_4 . Między innymi metoda ta stosowana jest w produkcji niemieckiego REA-gipsu. Drugą metodą, stosowaną na świecie w dość dużym zakresie, jest metoda półsucha [4]. Polega na wprowadzeniu sorbentu, tj. $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 lub $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ do strefy spalania paliwa w temp. 800 do 1200°C i następnie zroszeniu wodą produktu spalania. Bardzo poważną wadą tej metody, pomimo niskich kosztów inwestycyjnych, jest skład odpadu, który zawiera domieszkę $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ oraz lotny popiół. Obecność siarczynu wapniowego poważnie utrudnia utylizację odpadu, a także jego składowanie [8].

Charakterystyka mineralogiczno-chemiczna

Badaniom mineralogicznym poddano próbkę gipsu z odsiarczania spalin z Elektrowni Belchatów oraz dla porównania REA - gips niemiecki, a także gips naturalny z Zakładów Przemysłowych „Dolina Nidy”. W ramach analizy mineralogicznej wykonano badania mikroskopowe, chemiczne, rentgenograficzne i derywatograficzne.

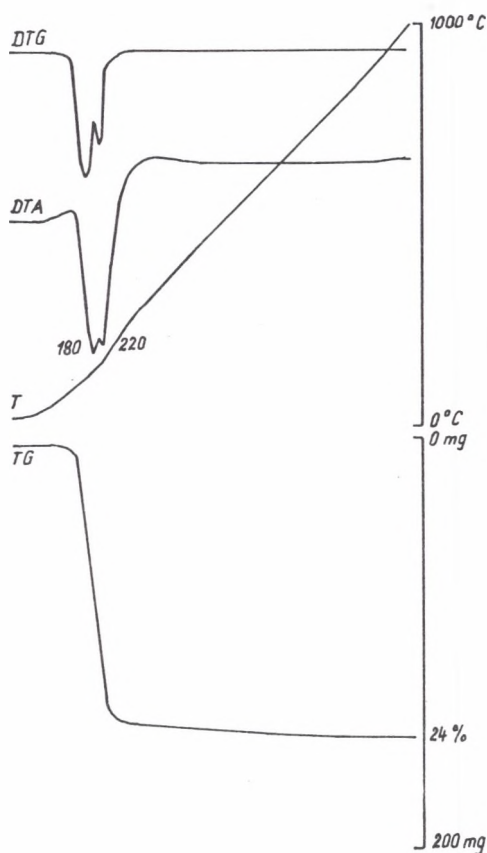
Na podstawie wyników badań mineralogicznych dokonano w odniesieniu do gipsu z Belchatowa oceny zachowania się w procesie wypalania oraz ustalenia możliwości ewentualnej modyfikacji procesu technologicznego. Pobrane z różnych okresów próbki ujawniają zbliżone cechy makro- i mikroskopowe. Podstawowa masa odpadu zbudowana jest z łuseczkowatych ziaren gipsu oraz niewielkich ilości domieszek, głównie kwarcu, tlenków żelaza, minerałów ilastych oraz drobnych ziarenek węgla. W przedstawionych na rys. 1, 2 derywatogramach gipsu z Belchatowa krzywe ujawniają typowe dla przemian fazowych w układzie $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ efekty termiczne:

- podwójny efekt termiczny w zakresie temp. 175 - 220°C związany z utratą 1,5 mola H_2O i powstaniem anhydrytu III,
- efekt egzotermiczny w zakresie temp. 350 - 500°C związany z przejściem $\beta\text{-CaSO}_4$ w CaSO_4 II.

Porównując derywatogramy próbek gipsu z Belchatowa pochodzących z różnych okresów, zauważa się różnice w temperaturach powstania gipsu półwodnego i przejścia w anhydryt III. W pierwszym przypadku pierwszy efekt endotermiczny występu-

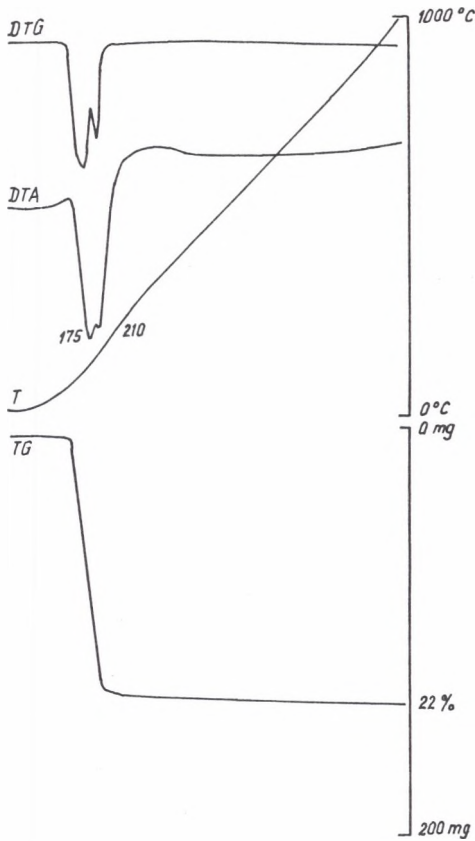
je już w temp. 175°C, a drugi w temp. 210°C. W drugiej próbce następuje przesunięcie pierwszego efektu do 180°C, a drugiego do 220°C. Według badań M. Murata występujące różnice dowodzą obecności w próbkach różnego okresu różnych ilości zanieczyszczeń lub różnego stopnia wykrytowania kryształów gipsu [6].

Wykonana analiza rentgenograficzna [rys.5] potwierdza występowanie jako fazy podstawowej $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ oraz śladowe ilości gipsu półwodnego. Ten ostatni powstaje najprawdopodobniej w czasie spalania węgla. Wśród występujących zanieczyszczeń należy zwrócić uwagę na obecność niespalonego węgla, który wpływa na obniżenie stopnia białości produktów gipsowych. Charakterystykę petrograficzną



Rys. 1. Derywatogram gipsu syntetycznego z Elektrowni Bełchatów (próba 1)

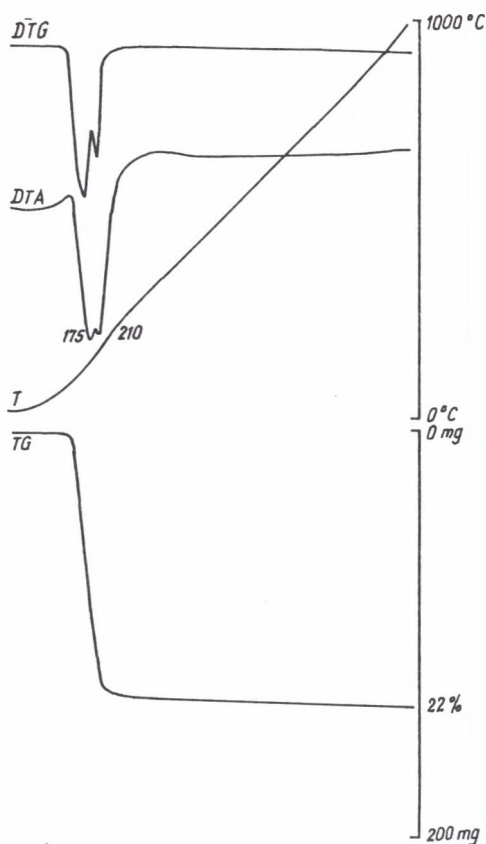
Fig. 1. Derivatograph of synthetic gypsum from „Bełchatów” Power Plant (sample 1)



Rys. 2. Derywatogram gipsu syntetycznego z Elektrowni Belchatów (próba 2)

Fig. 2. Derivatograph of synthetic gypsum from „Belchatów” Power Plant (sample 2)

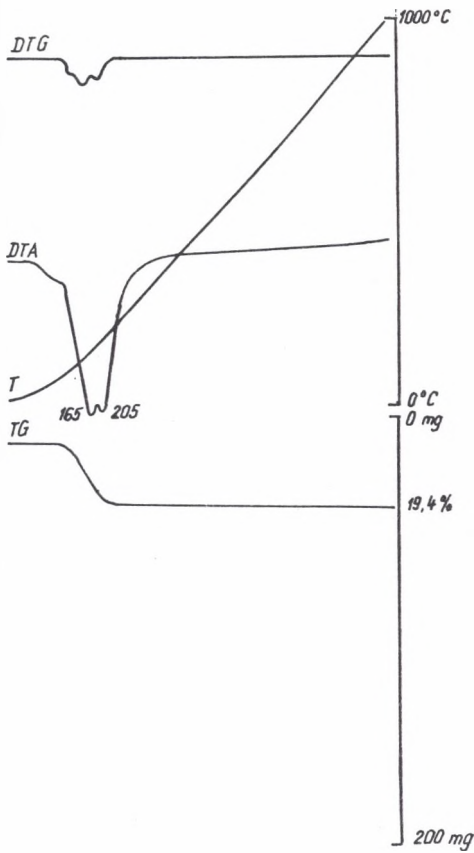
domieszki węgla w gipsie spalinowym z Belchatowa oparto na badaniach mikroskopowych. Węgiel do badań wydzielono w cieczy ciężkiej o gęstości $1.95\text{kg/m}^3 \cdot 10^3$. Badania przeprowadzone były w mikroskopie polaryzacyjnym przy powiększeniu 200 x na preparatach proszkowych. Ważnym dotychczas nie wykazaniem stwierdzeniem jest obecność wśród substancji węglowej, obok ziarn węgla brunatnego występującego w przewodzie, węgla kamiennego. Badania ujawniły zróżnicowany stan przeobrażenia termicznego poszczególnych okruszków węgla. Obok występujących w przewodzie okruszków termicznie przeobrażonych węgla, występują również niezmiennione, często z zachowaną pierwotną strukturą. Wśród obserwowanych przemian termicznych wykazano fuzynitację (zwęglenie) i w różnym stopniu zaawansowane



Rys.3. Derywatogram REA-gipsu niemieckiego firmy Peine

Fig. 3. Derivatograph of German REA-gypsum produced by „Peine” Company

przemiany pirolityczne (zmienny stopień skoksowania). Okruchy badanego węgla charakteryzują się wielkością ziaren 0,1 - 0,3 mm z przewagą ziaren drobniejszych. Uzyskane wyniki ilustrują fot. 1 - 4. Określenie wpływu stopnia przeobrażenia termicznego węgla na zabarwienie gipsu należy na obecnym etapie badań pozostawić jako sprawę otwartą. Nie można jednak wykluczyć, że przy wysokim stopniu termicznego przeobrażenia wystąpić może podwyższenie stopnia białości gipsu syntetycznego w wyniku osłabienia czarnej barwy zawartego węgla.

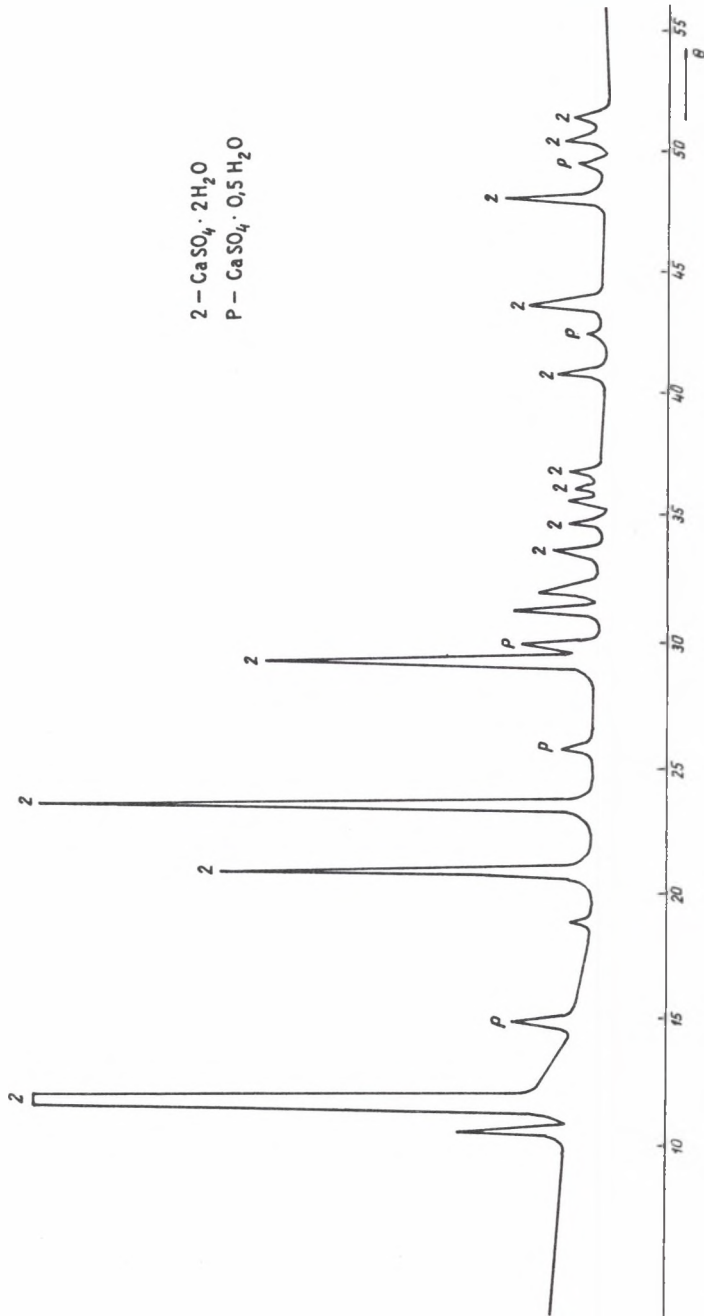


Rys.4. Derywatogram gipsu naturalnego z Zakładów Przemysłowych „Dolina Nidy”

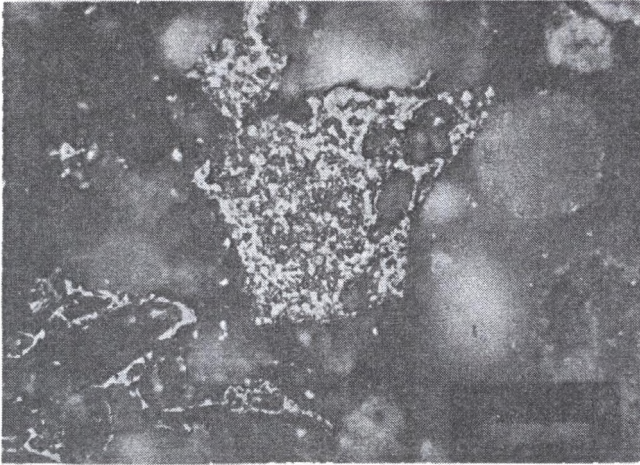
Fig. 4. Derivatograph of natural gypsum from „Dolina Nidy” Industrial Plant

Analizowane dla celów porównawczych próbki REA-gipsu niemieckiego i gipsu z Zakładów „Doliny Nidy” ujawniają zbliżone do gipsu z Bełchatowa cechy makroskopowe. W REA-gipsie stwierdzono dodatkowo rentgenograficznie obecność śladowych ilości kalcytu [rys.6].

Porównując zachowanie się poszczególnych gipsów w czasie wypalania, własności gipsów z Bełchatowa zbliżone są do REA-gipsu, natomiast gips z „Doliny Nidy” cechuje się niższymi temperaturami przemian fazowych (165°C dla powstania gipsu półwodnego i 205°C - anhydrytu III) [rys.3,4]. Ponadto z przebiegu krzywej DTG należałoby wnioskować o dłuższym przebiegu procesu dehydratacji (szerokie interwały temperaturowe przemian).

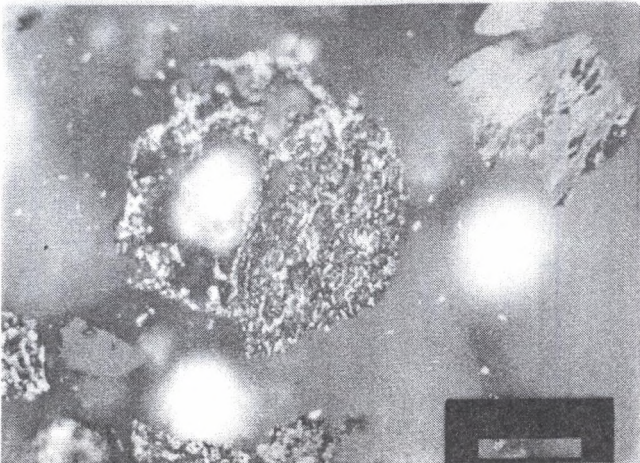


Rys.5. Dyfraktogram gipsu syntetycznego z Elektrowni Bełchatów
 Fig.5. Diffractogram of synthetic gypsum from „Bełchatów” Power Plant



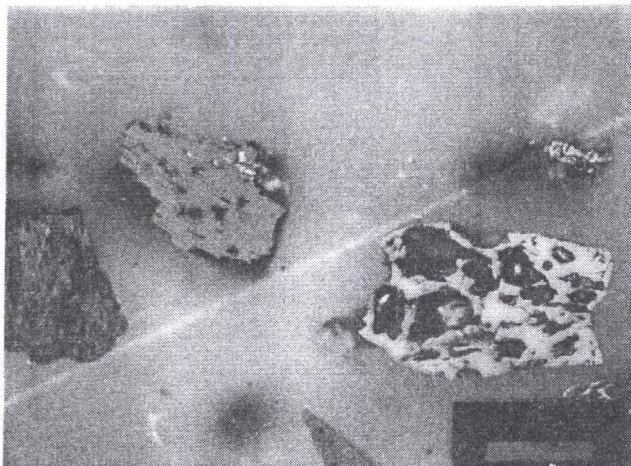
Fot. 1. Ziarno węgla o strukturze mikroporowatej w zaawansowanym stadium przeobrażenia termicznego (skoksowania). Światło odbite. Pow.200 x

Phot. 1.Coaly grain of microporous structure with well-advanced degree of thermal transformation (coking). Reflected light , magn. 200x



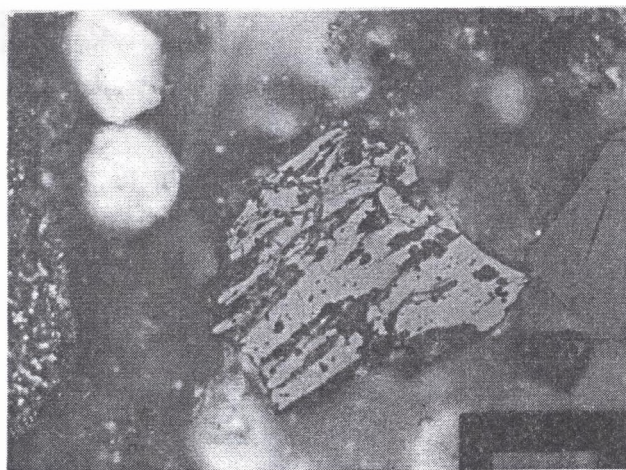
Fot. 2. Na pierwszym planie okrągłe ziarno węgla po uplastycznieniu w warunkach podwyższonej temperatury i odgazowania. Światło odbite.Pow.200 x

Phot. 2. Round grain of coal in the foreground, plastified under higher temperature and degasification conditions. Reflected light , magn. 200x



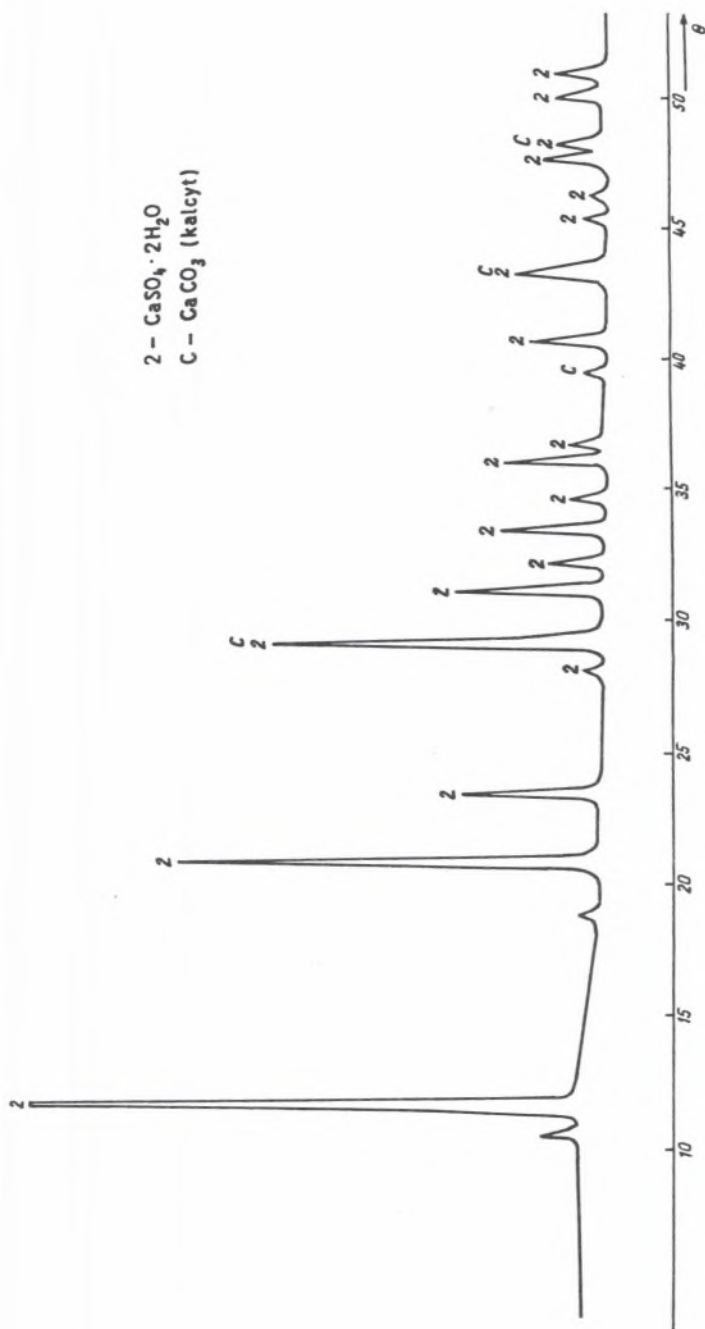
Fot. 3. W różnym stopniu zachowane ziarna węgla. Z prawej okruchy koksu. Z lewej okruchy o słabym stopniu przeobrażenia. Światło odbite. Pow. 200 x

Phot. 3. Coaly grains preserved in various degree. Coke particles on the right. Weakly transformed grains on the left. Reflected light, magn. 200x



Fot. 4. Na pierwszym planie ziarno węgla silnie szufynityzowane, po prawej stronie ziarno słabo zmienione. Światło odbite. Pow. 200 x

Phot. 4. Strongly fusinized grain of coal in the foreground. Weakly altered grain on the left. Reflected light, magn. 200x



Rys.6. Dyfraktogram REA-gipsu niemieckiego firmy Peine
 Fig.6. Diffractogram of German REA-gypsum produced by „Peine” Company

Skład chemiczny gipsu spalinowego z Elektrowni Bełchatów oraz gipsów porównawczych przedstawia tab.1. W tabeli tej podano również wymagania obowiązujące w Unii Europejskiej. Analizy chemiczne wskazują na wysoką czystość gipsu syntetycznego z Bełchatowa w porównaniu do REA-gipsu niemieckiego i gipsu naturalnego z „Doliny Nidy”. Ilość $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wynosi >98%. Ilości tej fazy w REA-gipsie i naturalnym z „Doliny Nidy” wynoszą odpowiednio ca 94.15% i 96.20%. Na uwagę zasługują śladowe tylko ilości metali ciężkich. Jedynym parametrem, który nieco odbiega od normy, jest zawartość Fe_2O_3 . Należy także zwrócić uwagę na zawartość węgla. Stwierdzone ilości tego składnika w gipsie syntetycznym z Elektrowni Bełchatów wynoszą 0,13 i 0,15%. Zawartość tego składnika nie powinna zgodnie z normą przekroczyć 0,1%.

Tabela 1

Skład chemiczny gipsów surowych-syntetycznych i naturalnych

Składniki % wag.	Pochodzenie gipsu				
	Gips syntetyczny z Elektrowni Bełchatów		REA-gips niemiecki firmy Peine	Gips naturalny Dolina Nidy	Gips z instal. odsiarczania spalin wg euronorm
	Próba 1	Próba 2			
Str.praż w 800°C	2.95	6.94	5.36	15.02	<10
SiO_2	0.65	0.80	0.56	2.25	<2.5
Al_2O_3	0.40	0.027	0.34	0.38	<0.3
Fe_2O_3	0.22	0.13	0.24	0.04	0.15
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ *	98.44	98.60	94.15	96.20	>95.00
MgO	n.o.	0.002	n.o.	n.o.	<0.10
K_2O	0.04	n.o.	0.03	n.o.	<0.06
Na_2O	0.06	0.007	0.07	n.o.	<0.06
F	0.17	0.19	0.12	n.o.	n.o.
C	0.13	0.15	0.71	n.o.	<0.1
SO_2	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.
Pb.	n.o.	0.002	n.o.	n.o.	n.o.
Zn	0.002	0.0022	0.0006	n.o.	n.o.
Cu	0.0009	0.0017	0.0009	n.o.	n.o.
Cd	n.o.	0.0005	n.o.	n.o.	n.o.

Własności fizyczne i skład ziarnowy gipsu syntetycznego

W ramach badań własności fizycznych oznaczono: skład ziarnowy, gęstość i wilgotność. Wyniki oznaczeń zestawiono w tabeli 2.

Tabela 2

Własności fizyczne i skład ziarnowy badanych gipsów syntetycznych

Rodzaj badania	Gips syntetyczny z Elektrowni Bełchatów		REA-gips niemiecki firmy Peine
Skład ziarnowy %	Próba 1	Próba 2	
>60 μm	15.5	13.21	0.55
60-20 μm	45.86	52.40	49.45
20-10 μm	23.86	10.67	29.55
<10 μm	14.78	23.72	20.45
Gęstość, $10^3 \cdot \text{kg}/\text{m}^3$	2.725	2.732	2.778
Ciężar nasypowy $10^3 \cdot \text{kg}/\text{m}^3$	0.80	0.90	1.00
Wilgotność, %	9.10	6.54	-

Jak wynika z tabeli 2, skład ziarnowy badanego gipsu z Elektrowni Bełchatów cechuje się pewną zmiennością w różnych okresach. Dotyczy to szczególnie klas drobnych <10 μm . W porównaniu z REA-gipsem niemieckim występują w nim podwyższone zawartości ziarn >60 μm , co należy uwzględnić w rozwiązaniach technologicznych.

Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań chemicznych i mineralogicznych przedstawić można podane niżej wnioski :

1. Podstawową fazą mineralną gipsu syntetycznego z Bełchatowa jest dwuwodny siarczan $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ z domieszką $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$. W porównaniu z REA-gipsem i gipsem naturalnym z „Doliny Nidy” charakteryzuje się wysoką zawartością $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - 98%. W gipsach porównawczych ilość ta zmienia się w granicach 94.15 - 96.20%.

2. We wszystkich rodzajach gipsu występują śladowe ilości węgla. Wśród domieszki węgla w gipsie syntetycznym z Bełchatowa stwierdzono obecność niespalonego węgla kamiennego. Okruchy tego węgla ujawniają różny stopień przeobrażenia termicznego, wyrażającego się fuzynizacją i skoksowaniem. Zachowane są również ziarna w stanie nieprzeobrażonym.
3. Badania termiczno-różnicowe procesu odwadniania gipsu syntetycznego z Bełchatowa i gipsów porównawczych potwierdzają zbliżone przebiegi odwadniania w gipsie bełchatowskim i REA-gipsie niemieckim. Kształt krzywej różniczkowej DTG wskazuje na szybszy proces odwadniania obu odmian. Przebieg krzywej DTG gipsu naturalnego z „Doliny Nidy” wskazuje na dłużej trwający proces dehydratacji. Różnice te mogą wynikać z różnego stopnia i formy kryształów.
4. Dokładna ocena wartości technologicznej wymagać będzie badań w zakresie zachowania się tego surowca w czasie prażenia oraz oznaczeń podstawowych własności fizykomechanicznych dotyczących m.in. szybkości wiązania, wytrzymałości, własności hydraulicznych i innych.

LITERATURA

1. Fröhlich J. i in.: Probleme des Einsatzes Michter Gipselemente im industriellen und individuellen Wohnungsbau. Baustoffind. nr 3B/1973 .
2. Haerter M.: Über Erfahrungen der Aufbereitung von Chemigips in Deutschland. Tonindustrie-Zeitung nr 1/1971.
3. Gawlicki M., Nocuń-Wczelik W.: Polski Biuletyn Ceramiczny nr 3 1992r. PAN Kraków.
4. Grzeszczyk S.: Cement, Wapno, Gips nr 2 1992r, s. 74-77.
5. Matyszewski T., Mielczarek Z., Burdzińska T.: Phosphorogipsbillige Rohstoffquelle für Gipsbindemittel, Baustoffind nr 1/1975.
6. Murat M., Barriac P.: Application des analyses thermique differentielle et dilatometrique a la determination quantitative des phases hydrates des systemes $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$. Rev. Mat. Const. 631/1968.

7. Osiecka E.: Fosfogips, spoiwa i elementy budowlane. Arkady, Warszawa 1980.
8. Wirsching F.: Cement, Wapno, Gips nr 2 1992, s. 74-77.

Recenzent: Prof.dr hab. Wiesław Heflik

Wpłynęło do Redakcji 29.05.1996 r.

Abstract

The paper shows the results of complex microscopic investigation and also chemical, X-ray radiographic and derivatographic analyses of synthetic flue gypsum produced during desulphurization of combustion gases in „Belchatów„ Power Plant. For comparison , typical German REA-gypsum as well as natural gypsum from „Dolina Nidy” Industrial Plant were also investigated. Some physical properties of gypsum (moisture, density and grain-size distribution) important for utilization purposes have been determined. It has been pointed out, that basic mineral phase of the synthetic gypsum from Belchatów is $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ with some admixtures of $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$.They constitute over 98 mass percent of the waste product. It has been also ascertained that 0,13 - 0,15% of the mass were built by tiny grains of bituminous coal showing variable degree of thermal transformation. Coaly substance may have some impact on degree of withness of gypsum plastics. The investigation showed comparable properties of the gypsum from Belchatów with Gerrman REA-gypsum and with natural gypsum from the Nida river valley.