

Marek POZZI,
Katarzyna STANIENDA
Politechnika Śląska, Gliwice

WPLYW ZAWARTOŚCI MAGNEZU W WAPIENIACH TRIASOWYCH ZE ZŁOŻA "TARNÓW OPOLSKI" NA ICH WŁASNOŚCI SORPCYJNE W PROCESIE ODSIARCZANIA SPALIN

Streszczenie. W pracy przedstawiono wyniki badań wapieni triasowych ze złoża "Tarnów Opolski" o różnej zawartości MgO (1,00 - 13,95%). Wykonane analizy wykazały zależność pomiędzy zawartością magnezu w skałach a ich własnościami sorpcyjnymi. W oparciu o uzyskane wyniki badań wykazano, że dolomityczne wapienie stanowią lepszy niż "czysty wapień" sorbent do odsiarczania spalin.

THE INFLUENCE OF THE CONTENTS OF MAGNESIUM OF THE TRIASIC LIMESTONES FROM "TARNÓW OPOLSKI" DEPOSIT ON THEIR SORPTION PROPERTIES IN DESULPHURIZATION TECHNOLOGY

Summary. The results of the investigations of triassic limestones from "Tarnów Opolski" quarry were performed in this work. The samples had different contents of MgO (1,00 - 13,95%). The analyses had shown that the sorption properties depend on contents of magnesium in rock. The results have proved that dolomitized limestones are better sorbent for desulphurization of flue gas than the "pure limestones".

Wstęp

Wysoka zawartość MgO w wapieniach triasowych (warstwy karchowickie i diploporowe) ze złoża "Tarnów Opolski", przekraczająca w niektórych rejonach tego złoża 10%, ogranicza zastosowanie tego surowca w przemyśle wapienniczym (dopuszczalna zawartość MgO - 2%). Także w procesie odsiarczania spalin w zakładach energetycznych wykorzystywany jest surowiec o niskiej zawartości MgO (2 do 3%). Dlatego też urobek o podwyższonej zawartości MgO jest w niewielkim stopniu użytkowany, z reguły pozostając na zwałach.

W niniejszym artykule przedstawiono wyniki badań, pozwalające wykazać, że podwyższona zawartość magnezu w wapieniach wpływa korzystnie na własności sorpcyjne wapieni w procesie odsiarczania spalin w zakładach energetycznych.

Ze złoża "Tarnów Opolski" pobrano do analiz próbki punktowe, z różnych odmian wapieni, w szczególności z odmian dolomitycznych (wapienie krynowidowe dolne, górne i wapienie rude). Analizę w mikroobszarze, dla prześledzenia rozmieszczenia poszczególnych pierwiastków, głównie wapnia i magnezu w kryształach kalcytu, Mg-kalcytu i dolomitu, badania porozymetryczne i sorpcyjne przeprowadzono na próbkach o różnym udziale MgO. W pracy przedstawiono również wyniki badań derywatograficznych i rentgenowskich produktu po badaniach laboratoryjnych własności sorpcyjnych analizowanych skał.

1. Wyniki badań

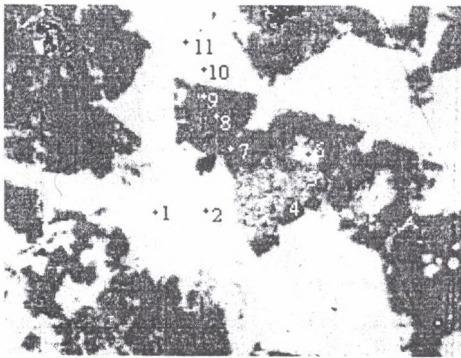
1.1. Rentgenowska analiza spektralna w mikroobszarze

Wyniki badań w mikroobszarze przedstawiono na przykładzie próbki 5, wapienia dolomitycznego, o zawartości MgO 9,50%. Badania wykonano w Instytucie Metali Nieżelaznych w Gliwicach, przy zastosowaniu mikroanalizatora rentgenowskiego typu JCXA 733 firmy Jeol, współpracującego ze spektrometrem energodispersyjnym Link ISIS 300 firmy Oxford Instruments.

Tabela 1

Ilościowy skład chemiczny próbki 5 w mikroobszarze

Składniki chemiczne	Numery analizowanych chemicznie punktów zgodnie z fot. 1. [% wag.]										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
C	4,31	8,72	7,80	9,14	8,51	9,09	7,76	7,49	7,70	8,43	8,80
Mg	0,29	0,44	6,73	9,48	9,80	2,44	13,56	13,38	13,67	0,35	0,32
Si	0,09	0,07	0,15	0,71	0,24	0,13	0,08	0,08	0,12	0,04	0,07
Ca	42,56	41,21	36,06	30,56	30,35	39,54	25,09	24,68	25,06	41,60	41,01
Mn	0,00	0,03	0,01	0,03	0,05	0,09	0,00	0,01	0,13	0,02	0,01
Fe	0,14	0,01	0,61	0,72	0,82	1,14	0,50	0,80	0,76	0,13	0,03
Cu	0,11	0,08	0,03	0,03	0,03	0,17	0,09	0,11	0,12	0,12	0,18
Zn	0,08	0,05	0,01	0,13	0,00	0,16	0,04	0,20	0,06	0,06	0,19
Y	0,13	0,02	0,05	0,07	0,02	0,08	0,08	0,19	0,02	0,07	0,05
Cd	0,06	0,05	0,06	0,03	0,09	0,02	0,02	0,02	0,02	0,25	0,23
Pb	0,04	0,02	0,00	0,01	0,07	0,03	0,08	0,00	0,01	0,05	0,05
O	52,39	49,45	48,70	49,51	50,41	47,20	52,31	52,83	52,64	49,67	50,01
Suma	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
MgO	0,46	0,70	10,76	15,16	15,68	3,90	21,69	21,40	20,91	0,56	6,53



Fot.1. Obraz mikroobszaru próbki 5. Pow. 1500x, kryształy ciemnoszare - dolomit, pola jasne - kalcyt, 1-11 - miejsca wykonanych analiz chemicznych

Fot.1. The picture of the microarea of the sample 5. Magnification 1500x, dark crystals - dolomite, bright field - calcite, 1-11 - analyzed points

Wybrany do szczegółowej analizy mikroobszar zglądu ilustruje fotografia 1. Idiomorficzne kryształy dolomitu mogą wskazywać na krystalizację tego minerału w luźnym osadzie wapiennym. Wykonane analizy ilościowe, również w przekrojach kryształów dolomitu pozwalają na wydzielenie dwóch faz - kryształów dolomitu (fot.1, tab.1 - analizowane punkty 7, 8, 9) oraz występujących w osnowie kalcytowej kryształów o zmiennej zawartości MgO - 10,76, 15,16 i 15,68% (tab.1 – analizowane punkty 3, 4, 5), które należałoby zaliczyć do kalcytu magnezowego. Wykazana obecność fazy wapniowo-magnezowej wskazuje na złożony mechanizm procesu dolomityzacji [2, 3, 5].

1.2. Badania porowatości skał

Analizy wykonano w Instytucie Górnictwa Naftowego i Gazownictwa, w Zakładzie Geologii i Geochemii na porozymetrze rtęciowym typu AutoPore II 9220 i przy zastosowaniu piknometru helowego typu Accu-Pyc 1330 firmy Micromeritics.

Tabela 2

Wyniki badań porozymetrycznych

Nr próbek (zawartość MgO w %)	Gęstość szkieletowa-rzeczywista [g/cm ³]	Gęstość objętościowa- pozorna [g/cm ³]	Porowatość całkowita [%]	Porowatość z porozymetru [%]	Powierzchnia właściwa [m ² /g]
1 (1,00)	2,70	2,52	7,09	6,82	1,35
2 (2,56)	2,68	2,55	4,74	4,65	0,37
3 (5,71)	2,67	2,35	12,22	11,75	0,81
4 (8,93)	2,73	2,29	16,98	16,17	0,49
5 (9,50)	2,77	2,53	8,59	8,59	0,86
6 (11,34)	2,59	2,37	10,34	8,62	0,62
7 (13,95)	2,78	2,31	17,29	16,79	1,50

Brak zależności pomiędzy gęstością rzeczywistą, pozorną, porowatością całkowitą, porozymetryczną, oraz powierzchnią właściwą a zawartością MgO jest prawdopodobnie związany z większym udziałem, obok dolomitu, kalcytu magnezowego oraz w mniejszym stopniu z domieszkami minerałów ilastych w skale [7, 8].

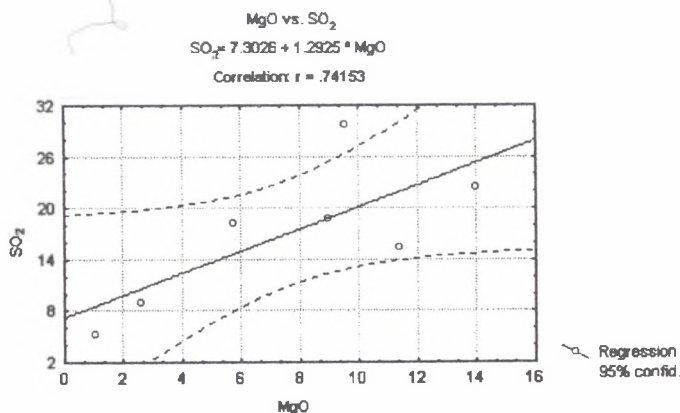
1.3. Badania własności sorpcyjnych

Próbki wapieni o różnej zawartości MgO (1,00 - 13,95%) badano na urządzeniu produkcji własnej Instytutu Materiałów Ogniotrwałych w Gliwicach, stosując następujące parametry pomiaru: masa próbek - 10g, temperatura- 900°C, SO₂ - 6 l/h, strumień powietrza - 25 l/h, czas przebywania próbek w piecu - 1 h. Wyniki badań laboratoryjnych wykazały zróżnicowanie w wielkości absorpcji SO₂ w zależności od zawartości MgO w próbkach. Przedstawione na wykresie (rys.1) dane wskazują, że ilość absorbowanego SO₂ wzrasta prawie liniowo z ilością MgO zawartego w próbce, o czym świadczy wysoki współczynnik korelacji $r = 0,74$.

Tabela 3

Wyniki badań sorpcyjnych

Numer próbki	MgO w %	SO ₂ w %	S w %	SO ₃ w %	SO ₄ w %
1	1,00	5,29	2,56	6,62	7,94
2	2,56	9,15	4,57	11,43	13,71
3	5,71	18,41	9,21	23,00	27,60
4	8,93	18,90	13,57	23,62	28,34
5	9,50	29,79	14,90	37,23	44,67
6	11,34	15,46	7,73	19,31	23,18
7	13,95	22,61	11,31	28,25	33,90

Rys. 1. Zależność sorpcji SO₂ od zawartości MgOFig. 1. The relationship between SO₂ and MgO

1.4. Badania rentgenowskie i derywatograficzne produktu po odsiarczeniu

Wybrane próbki wapieni o różnej zawartości MgO (1,00 - 13,95%) badano metodą Debye'a-Scherrera-Hulla (DSH), za pomocą aparatury rentgenowskiej typu M61, wyposażonej w lampę kobaltową z filtrem żelaznym. Analiza rentgenowska produktu poreakcyjnego (tab.4) wykazała obecność w odpadzie wszystkich badanych próbek anhidrytu, krystalicznego CaO w próbkach 3, 5, 6 i 7, portlandytu w próbkach 1, 3, 5, 6 i 7, nieprzereagowanych cząstek sorbentu (kalcyt) w próbkach 2 i 4 oraz peryklazu (MgO) w próbkach 3, 4, 5, 6 i 7, zawierających większe ilości MgO.

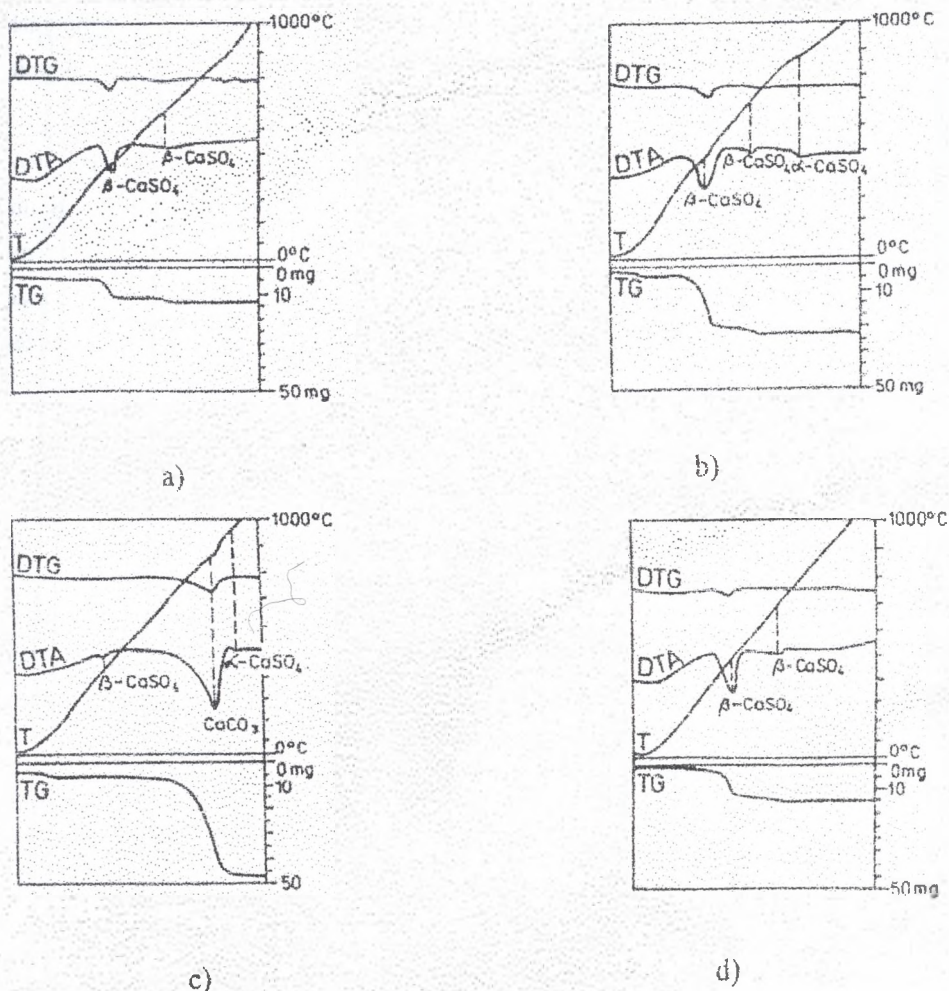
Tabela 4

Wyniki analiz rentgenowskich odpadów po odsiarczeniu

Próbka	MgO [%]	CaSO ₄ (anhidryt)		CaO (kryst.)		Ca(OH) ₂ (portlandyt)		CaCO ₃ (kalcyt)		MgO (peryklaz)	
		d _{hkl}	I	d _{hkl}	I	d _{hkl}	I	d _{hkl}	I	d _{hkl}	I
1	1,00	3,49	10			4,90	7				
		2,84	3			2,63	10				
		1,92	4			1,93	4				
						1,79	4				
2	2,56	3,49	10					3,03	10		
		2,84	3					2,09	7		
		2,32	2					1,91	7		
		1,87	2					1,87	9		
3	5,71	3,49	10	2,76	3	3,10	2			2,10	10
		2,84	3	2,41	10	2,65	10			1,48	6
				1,70	5	1,95	4				
4	8,93	3,49	10					3,03	10	2,10	10
		2,84	3					2,09	7	1,48	6
		2,32	2					1,92	7		
		1,87	2					1,87	9		
5	9,50	3,49	10	2,77	3	3,11	2			2,10	10
		2,84	3	2,40	10	2,64	10			1,48	6
				1,70	5						
6	11,34	3,49	10	2,78	3	4,91	7			2,42	2
		2,84	3	2,40	10	2,63	10			2,10	10
		2,20	5	1,70	5	1,92	4			1,48	6
7	13,95	3,49	10	2,78	3	4,92	7			2,10	10
		2,84	3	2,41	10	2,63	10			1,48	6
		1,87	2	1,71	5						

I – Intensywność linii dyfrakcyjnych, d_{hkl} – wskaźnik odstępów sieciowych faz krystalicznych

Do badań derywatograficznych zastosowano derywatograf typu F.Paulik-J.Paulik-L.Erdey, produkcji węgierskiej, stosując następujące parametry pomiaru: czas - 100 minut, maksymalna temperatura - 1000°C, czułość DTA i DTG - 1/10, TG - 500 mg, waga próbki - 600 mg. Analiza derywatograficzna (rys.2) wykazała obecność we wszystkich badanych próbkach (3, 4, 5, i 7) niskotemperaturowego anhidrytu (CaSO_4), w próbkach 3 i 4 - anhidrytu wysokotemperaturowego (CaSO_4) i dodatkowo kalcytu w próbce 4. Jak więc widać, są to składniki typowe dla odpadów wapiennych po suchym odsiarczaniu spalin. Jedynie obecność peryklazu świadczy o domieszce dolomitu.



Rys.2. Derywatogramy odpadów po odsiarczaniu próbek 5:(a), 3 (b), 4 (c) i 7 (d)

Fig.2. Thermal curves of the desulphurization of samples 5:(a), 3 (b), 4 (c) and 7 (d)

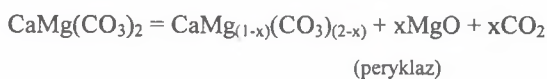
2. Dyskusja wyników

W wapieniach dolomitycznych ze złoża "Tarnów Opolski" magnez związany jest, jak wykazała analiza w mikroobszarach, w kryształach kalcytu magnezowego oraz dolomitu.

Wyniki badań sorpcyjnych próbek wykazały natomiast zależność proporcjonalną pomiędzy zawartością MgO a wielkością sorpcji SO₂ w próbce, wyrażoną współczynnikiem korelacji $r = 0,74$. Zależność tę obniżają wyniki sorpcji próbek 6 i 7, które należy przypisać błędowi pomiarowemu.

Proces odsiarczania spalin w warunkach przemysłowych przebiega w temperaturach 700 do 1000°C. W tym zakresie temperatur sorbent, którym może być wapień lub dolomit, podlega termicznym przemianom, polegającym głównie na rozkładzie węglanów.

Obecność magnezu, zawartego w dolomicie, wpływa korzystnie na przebieg sorpcji tlenków siarki w trakcie odsiarczania spalin [4]. Dolomit bowiem posiada niższą o 200°K niż kalcyt temperaturę kalcynacji, a proces rozkładu jest etapowy. W dolomicie, w zakresie temperatur 600-750°C (873-1023°K) rozpadowi ulega MgCO₃, natomiast nie rozłożony jeszcze węglan wapnia zawiera nieco węglanu magnezu (MgCO₃·nCaCO₃), w postaci roztworu stałego [6]. Reakcję tę można przedstawić równaniem:



W miarę wzrostu temperatury rozkładowi ulegają pozostałe cząsteczki węglanu wapnia, z wydzieleniem CaO i MgO, przy czym proces rozpadu węglanu wapnia zawierającego podstawienia jonów magnezu rozpoczyna się w temperaturach niższych niż w przypadku rozpadu czystego węglanu wapnia 890°C (1163°K). Wynika to z faktu, że struktura roztworu stałego zawierającego jony magnezu, o mniejszym promieniu jonowym, jest nietrwała.

W miarę wzrostu temperatury w komorze paleniskowej dochodzi do spiekania ziaren sorbentu. Wyraża się to zmniejszeniem powierzchni ziaren poprzez zmniejszenie odległości węzłów sieci przestrzennej i zmniejszenie porowatości [6]. Zmniejszenie się powierzchni CaO sorbującej tlenki siarki ogranicza kinetykę reakcji. Powstający w trakcie odsiarczania siarczan wapnia, "obrastając" ziarna dekarbonatu, uniemożliwia dalszą reakcję sorpcji.

Jak wynika z powyższego opisu, obecność magnezu w sorbencie, związanego w węglanach, wpływa korzystnie na jego własności sorpcyjne, wydłużając czas reakcji sorbentu z tlenkami siarki.

Należy sądzić, że kalcynacja sorbentu, zawierającego kalcyt magnezowy, przebiegać będzie analogicznie jak sorbentu dolomitowego. Kąt krawędzi romboedru jednostkowego wynosi w przypadku kalcytu - $46^{\circ}05'$, a dla dolomitu - $47^{\circ}07'$, natomiast krawędź romboedru jednostkowego wynosi w przypadku kalcytu - $6,37\text{Å}$, a dla dolomitu - $6,015\text{Å}$. Magnez, występujący jako podstawienie w kalcycie magnezowym, powoduje zmianę struktury kryształu w porównaniu ze strukturą czystego kalcytu, co jest wynikiem różnicy promieni jonowych wapnia i magnezu. Jony wapnia i magnezu układają się w sieciach przestrzennych na przemian wzdłuż osi trzykrotnej, wskutek czego symetria szeregu kalcytowego ulega obniżeniu [1]. Zamiast symetrii skalenoedryczno-dytrygonalnej, zawierającej oprócz innych elementów symetrii, $3L^2$, występuje romboedryczna, podobna do dolomitu, będąca wynikiem zaniku osi dwukrotnych [1]. W związku z tym, że struktura kalcytu magnezowego jest bliższa strukturze dolomitu niż kalcytu (skalenoedryczno-dytrygonalnego), należy sądzić, że nawet słabo dolomityczne wapienie, zawierające obok dolomitu także Mg-kalcyt, posiadają korzystniejsze z punktu widzenia procesu odsiarczania spalin własności niż "czyste" wapienie.

W trakcie odsiarczania spalin, przy zastosowaniu jako sorbentu wapienia dolomitycznego, powstają typowe dla sorbentu wapniowego fazy mineralne: anhydryt, krystaliczne CaO, portlandyt, kalcyt oraz peryklaz, wskazujący na zawartość MgO w sorbencie. Peryklaz stanowi składnik inertny popiołów po odsiarczeniu spalin. Jego obecność jest więc niekorzystna z punktu widzenia zagospodarowania odpadów w przypadku modyfikacji ich własności chemicznych. Natomiast obecność peryklazu nie jest szkodliwa dla środowiska naturalnego. Ponadto w odpadach jest go niewiele, a zaczyna się pojawiać, w świetle uzyskanych wyników, dopiero w przypadku zawartości MgO w próbce powyżej 5%. Zarówno więc siarczany magnezu, tworzące się w procesie odsiarczania spalin metodą moką, ze względu na ich własności zbliżone do siarczanów wapnia, jak i peryklaz, ze względu na jego potencjalnie niską zawartość w produkcie po odsiarczeniu, nie wpływają na ograniczenie możliwości wykorzystania produktów po odsiarczeniu spalin, z zastosowaniem jako sorbentu wapieni dolomitycznych.

3. Wnioski

Zawartość magnezu w dolomitycznych wapieniach ze złoża "Tarnów Opolski" w świetle badań laboratoryjnych związana jest przede wszystkim z obecnością dolomitu oraz kalcytu magnezowego, który w tych utworach stwierdzono po raz pierwszy.

Istnieje ścisła zależność pomiędzy zawartością magnezu w wapieniach a ich zdolnościami sorpcyjnymi, wynikająca z różnic w przebiegu procesu kalcynacji wapieni i wapieni dolomitycznych. W związku z tym wapienie dolomityczne posiadają korzystniejsze własności sorpcyjne niż "czyste wapienie".

Obecność peryklazu w odpadach po odsiarczaniu spalin z wykorzystaniem dolomitycznych wapieni nie powinna zmniejszyć możliwości ich zagospodarowania.

LITERATURA

1. Bietiechtin A.G.: Podstawy mineralogii Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa 1955.
2. Kostecka A.: Utwory węglanowe dolnego wapienia muszlowego południowo-zachodniego obrzeżenia Gór Świętokrzyskich Cz.II. Diagenеза. Rocznik Polskiego Towarzystwa Geologicznego, vol. XLVIII- 3/4, 1978a, str.297-325.
3. Kostecka A.: Utwory węglanowe dolnego wapienia muszlowego południowo-zachodniego obrzeżenia Gór Świętokrzyskich, Cz.I. Petrologia i środowisko sedymentacyjne. Rocznik Polskiego Towarzystwa Geologicznego, vol. XLVIII- 2, 1978b, str.211-243.
4. Lysek N.: Sorbenty do odsiarczania gazów. Produkcja i zastosowanie. Kraków 1997.
5. Myszkowska J.: Litofacje i sedymentacja dolomitów diploporowych (środkowy wapień muszlowy) wschodniej części obszaru śląsko-krakowskiego. Annales Societatis Geologorum Poloniae, vol. 62, 1992, str.19-62.
6. Nadachowski F.: Zarys technologii materiałów ogniotrwałych. Wydawnictwo "Śląsk", Katowice 1972.
7. Peszat C., Kielski A.: Powierzchnia właściwa na tle zmienności składu i właściwości teksturalnych dolomitów dewonu Gór Świętokrzyskich. Archives of Mining Sciences, vol. 42, iss.1, 1997, pp. 141-162.
8. Peszat C., Kielski A.: Powierzchnia właściwa i mikroporowatość wapieni i margli mikrytowych jury świętokrzyskiej. Gospodarka Surowcami Mineralnymi, tom 10, z. 4, 1994, str. 529-547.

Abstract

The results of analyses of the Triassic limestones from "Tarnów Opolski" deposit were discussed in this work. According to investigations sorption properties depend on contents of magnesium in rocks. Data from X-ray spectral analysis have shown, that magnesium is often component of Mg-calcite. There is more Mg-calcite than dolomite in limestones from "Tarnów Opolski" deposit. This is the reason that there is no correlation between contents of magnesium in limestones and their porosity. The microstructure of Mg-calcite influences sorption properties of dolomitized limestones. The temperature of calcination of dolomite is about 200°K lower to temperature of calcite. The Mg-calcite behaves similar to dolomite, because of magnesium ions in crystals. According to this fact, calcination of Mg-calcite courses in lower temperature than in calcite, so the time of reaction between CaO and SO₂ will be longer and more effective. This is the reason that dolomitized limestones are better sorbent for desulphurization of flue gas than the "pure limestones" and better than dolomite because of technical properties of dolomite. The investigations of product, which is created during desulphurization, showed presence of periclase in this product. Periclase and also magnesium sulphates are not harmful for natural environment, so it is not necessary to be afraid of using material which includes these components.