

## Rudy darniowe — przeszłość, teraźniejszość i przyszłość

Tadeusz Ratajczak\*, Krzysztof Bahranowski\*, Grzegorz Rzepa\*

**Bog ores — their past, present and future.** Prz. Geol., 51: 231–235.

*Summary.* Bog ores were traditionally used as a source of metallic iron. Beginning from the 19th century, they have also been utilized as sorbents for removing sulphur compounds from industrial gases. Determinations of phase composition, grain size distributions as well as structural and textural features are essential in assessing characteristics of bog ores as mineral sorbents, especially for gases and also heavy metal ions. The most important for future use are their properties allowing to purify gaseous emissions released into the atmosphere. In this way bog ores can be utilized anew.

**Key words:** bog ores, mineral sorbents, communal and industrial waste, biogases and landfill gases, cleaning of biogases, desodouring

W XIX w. do oczyszczania wytwarzanych w coraz większych ilościach gazów przemysłowych, zastosowano nowy, dość specyficzny, naturalny sorbent mineralny. Były nim rudy darniowe. Efekty okazały się na tyle pozytywne, że odtąd w większości wytwarzających te gazy urządzeniach (najczęściej w gazowniach miejskich i koksowniach) zaczęto go używać na stałe.

Historia zainteresowania rudami darniowymi i ich praktycznego wykorzystania jest bardzo długa. Kojarzono je na ogół z kopalnią służącą uzyskiwaniu metalicznego żelaza. W tym charakterze zapisały się na stałe w historii materialnej wielu krajów Europy, a także Polski. Zainteresowanie to z jednej strony wynikało z prostoty procesów służących otrzymaniu metalu, a z drugiej z powszechności występowania i łatwości wydobywania. W Europie eksploatowano je i przetwarzano od VIII w. p.n.e. Sytuacja ta decydowała o tempie przemian gospodarczych oraz cywilizacyjnych. W wymiarze krajowym trudną do przecenienia, a często pomijaną rolę rud darniowych w rozwoju gospodarczym w czasach początków naszego państwa przypomina i podkreśla m.in. Bratkowski (1998).

W XIX w. dynamicznie rozwijające się hutnictwo żelaza zaczęło stosować coraz sprawniejsze, wydajniejsze i udoskonalone technologie. Potrzebowało przez to kopalini o lepszej jakości. Rudy darniowe nie były w stanie temu sprostać. Tak więc zainteresowanie hutnicze nimi powoli zanikało.

W Polsce na przełomie XIX i XX wieków w wykorzystaniu rud darniowych dało się zauważyć dwa kierunki. Nadal stanowiły one liczącą się w bilansie zasobów kopalinę wykorzystywaną w hutnictwie żelaza. Ich eksploatacja i przetwarzanie funkcjonowało nieprzerwanie, zwłaszcza w rejonach kraju pozbawionych innych, lepszych gatunkowo rud żelaza. Notowano jednak coraz częstsze próby stosowania ich w charakterze sorbentów oczyszczających gazy przemysłowe. Świadczą o tym zarówno ślady materialne, jak i informacje zachowane w piśmiennictwie pochodzącym z tamtych czasów. Np. tygodnik *Ziemiain* (fide Skoczylas, 2002) zamieszczał wyniki badań składu chemicznego rud darniowych pochodzących z różnych rejonów Wielkopolski. Spotkać w nim można również dane, z których wynika, że część tych kopalini była eksplo-

atowana i wykorzystywana jako surowiec do oczyszczania gazów przemysłowych.

Oczyszczanie gazów przemysłowych przez rudy darniowe polegało na pochłanianiu niekorzystnego i uciążliwego ich składnika —  $H_2S$ . W efekcie tworzył się siarczek żelaza, pojawiała się woda. W wyniku oddziaływania tlenu z powietrza  $FeS_2$  utleniał się do siarki. Jej obecność w procesie oczyszczania gazów była bardzo niekorzystna. Powodowała twarzenie rudy, kolmatację urządzeń, a w efekcie zmniejszenie ich zdolności sorpcyjnych. Stan ówczesnej wiedzy, zwłaszcza dotyczącej składu mineralnego rudy, nie pozwalał na pełną interpretację i wyjaśnienie zachodzących zjawisk.

Po drugiej wojnie światowej nastąpiła zmiana w zastosowaniu rud darniowych. Ich głównym przeznaczeniem stało się wykorzystanie jako oczyszczaczy gazów — zarówno przemysłowych, jak i ziemnych. Stały się przez to kopalnią budzącą duże zainteresowanie. Ich krajowe nagromadzenia stały się przedmiotem poszukiwań i badań. Na zlecenie Centralnego Urzędu Geologii przeprowadzono je w latach 1966–1968 na terenie całego niemal kraju. Uzyskane wyniki pozwoliły określić m.in. wielkości zasobów. Odtąd nagromadzenia tej kopalini o charakterze złożowym i ich zasoby były corocznie, aż do 1995 r., wykazywane w bilansach zasobów kopalini. Powstały specjalne przedsiębiorstwa branżowe zajmujące się ich eksploatacją i zbytem (Przedsiębiorstwo Kopalni Rud Darniowych, a później Wydział Rud Darniowych przy Kopalni „Grodzisko” w Kłobucku). Stały się one też obiektem eksportu. Istniejące, a nawet wzrastające zapotrzebowanie na rudy jako sorbenty, spowodowało sprecyzowanie przepisów mających na celu ustalenie kryteriów stanowiących podstawę ich wykorzystania w gazownictwie. W tym celu w 1992 r. wprowadzono ich podział na dwa gatunki (Wytyczne do badań geologicznych..., 1992). Wynikał on z parametrów jakościowych (zawartość  $Fe_2O_3$ ,  $SiO_2$ , strat prażenia, wody, uziarnienia), geologiczno-złożowych oraz obejmujących właściwości fizyczne. Wykorzystanie rud było możliwe w przypadku spełniania przez nie wymogów odpowiednich norm (m.in. BN-76/0546-11; BN-65/0543).

Z zachowanych materiałów archiwalnych Częstochowskiego Przedsiębiorstwa Geologicznego Sp. z o.o. (które stało się „spadkobiercą” dawnych przedsiębiorstw branżowych) wynika, że w latach 80. głównym odbiorcą rud darniowych było Polskie Górnictwo Naftowe i Gazownictwo. Dostarczało ono ten surowiec zarówno zakładom gazownictwa przemysłowego, jak i wykorzystywało go w

\*Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, Akademia Górniczo-Hutnicza, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków; trataj@uci.agh.edu.pl

celu poprawy jakości gazu ziemnego. Zachowane archiwalia wskazują, że tego typu zapotrzebowanie istniało jeszcze w latach 90.

Rudy darniowe z uwagi na swą genezę i skład przez długi czas definiowano jako limonit (m.in. Czarnocki, 1931; Gruszczak & Ptak, 1957; Bolewski & Manecki, 1993). Sytuacja ta wynikała z trudności związanych z dokładniejszą charakterystyką ich składu mineralnego. Związana była głównie ze znaczną drobnodyspersyjnością i niskim stopniem krystaliczności autigenicznych składników mineralnych rud. Są one osadami „młodymi”, niedorzalnymi w pełni pod względem teksturalno-strukturalnym. Analizy chemiczne ujawniały zwykle dominację  $Fe_2O_3$  (nawet do ponad 50% wag). Zawartość innych składników jest podrzędna, choć niektóre z nich mogą mieć większe znaczenie (np. związki P czy Mn).

Pierwsze krajowe prace mające na celu ustalenie składu fazowego rud darniowych wykonano w latach 50. dwudziestego stulecia. Było to możliwe dzięki zastosowaniu metod rentgenograficznych (m.in. Krażewski, 1956, 1958). Ale dopiero użycie innych, bardziej nowoczesnych i precyzyjniejszych metod fazowych — rentgenograficznej dyfraktometrii różnicowej, elektronografii, mikroskopii skaningowej, spektroskopii mössbauerowskiej wyjaśniło dokładniej szczegóły dotyczące składu fazowego tych osadów (m.in. Niškiewicz, 1989; Muszer, 1998; Ratajczak & Skoczylas, 1999; Ratajczak & Rzepa, 2001). Okazało się, że ich głównymi składnikami autigenicznymi są goethyt i ferrihydrit. Tworzą je także lepidokrokit i węglany (syderyt i rzadziej oligonit). Do tej generacji składników zaliczyć można fosforany (wiwianit i amorficzne produkty jego utleniania) oraz tlenkowe związki Mn. Allogeniczny materiał okrucowy ma postać słabo wysortowanych i zazwyczaj nielicznych ziarn kwarcu, skaleni, okruców skalnych, blaszek mik. Częste są ponadto spetryfikowane szczątki roślinne. Składniki autigeniczne, w tym także bezpostaciowe, mają postać agregatów o zmiennych rozmiarach — od ułamków milimetrów do kilkudziesięciu, rzadziej kilkuset mm. Taki sposób występowania zarówno składników auti-, jak i allogenicznych powoduje, że mikrostruktura rud darniowych jest porowata. Pory o różnicowanej wielkości (od poniżej 1  $\mu m$  do powyżej 1 mm) spotyka się pomiędzy agregatami i w ich obrębie. Widoczne są też pomiędzy spetryfikowanymi szczątkami roślinnymi. Mają przez to charakter międzyziarnowy, międzyagregatowy i wewnątrz agregatowy.

Tak więc określony dzięki tym badaniom skład fazowy rud darniowych (przewaga autigenicznych minerałów żelaza — głównie wodorotlenków), ich znaczna drobnodyspersyjność, a także duża porowatość stanowią przesłankę uzasadniającą ich właściwości sorpcyjne (Ratajczak, 1998; Ratajczak & Skoczylas, 1999).

### **Terazniejszość**

Pod koniec XX stulecia jednym z podstawowych wezwań świata cywilizacyjnego stały się problemy dotyczące ochrony środowiska. Zagadnienia z tym związane pozostają ciągle aktualne. Są one skomplikowane i wielowątkowe. Dotyczą wielu problemów. Jednym z

nich jest sprawa ograniczenia czy likwidacji powstających w coraz większej ilości odpadów przemysłowych i komunalnych. Stają się one powodem wielu problemów we wszystkich krajach świata. Zapobieganie ich nadmiernemu powstawaniu w pierwszej kolejności, następnie racjonalne wykorzystanie i w ostateczności bezpieczne unieszkodliwienie stanowią jedno z najważniejszych wyzwań współczesnej myśli technicznej. Charakter i właściwości tworzących je substancji powodują, że przedstawiają one swoisty reaktor chemiczny, w którym z dużą intensywnością zachodzą procesy biodegradacji składników. W wyniku tego powstają ciekłe i gazowe produkty rozkładu (biogazy). Składowanie odpadów jest odpowiedzialne za około 32% emisji gazów do atmosfery. Przez to jednym z najistotniejszych problemów związanych z ich szkodliwym oddziaływaniem na środowisko jest ochrona wód gruntowych i powietrza.

Według różnych autorów uśredniony chemiczny skład biogazu jest następujący:

$CH_4$	około 50–60%
$CO_2$	do 40%
CO	do 0,4%
$N_2$ i $NH_3$	do 3,5%
$O_2$	do 0,2%
$H_2S$	do 1,5%
$H_2$	do 1%

Podstawowymi składnikami biogazów są więc metan i  $CO_2$ . Oprócz tego stanowi je blisko 40 substancji — pierwiastków oraz związków organicznych i nieorganicznych. Cechą charakterystyczną biogazu jest ponadto wysoka wilgotność, dochodząca nawet do 100%.

Problem wykorzystania gazów wysypiskowych stał się ważny ze względów:

□ ekologicznych (powodują one m.in. tzw. uciążliwość zapachową dla środowiska);

□ ekonomicznych (dominacja w nich metanu sugerowała potrzebę efektywnego sposobu ich ujmowania a następnie utylizacji i gospodarczego wykorzystania, stwarzając szansę uzyskiwania tzw. energii alternatywnej).

Rozwiązaniu obydwu tych problemów miały służyć instalacje odgazowujące składowiska odpadów (biogazownie). Umożliwiały one ujmowanie i odzyskiwanie biogazu. Z uwagi na skład chemiczny tego medium pojawił się problem jego oczyszczania tzn. pozbycia się domieszek szkodliwych, a nawet trujących i przez to poprawy jakości energetycznej. Projektowane i budowane w Polsce instalacje ujmujące biogaz są konstrukcjami częściowo oryginalnymi, a częściowo bazującymi na technologiach stosowanych przy odmetanawianiu węgla. W pierwszym przypadku są to urządzenia importowane (austriackie, duńskie, fińskie, niemieckie). We wszystkich stosuje się różne metody i rozwiązania zmierzające do poprawy jakości biogazu i eliminacji składników szkodliwych. Odbywa się to drogą sorbowania poprzez zastosowanie syntetycznych tlenków i wodorotlenków żelaza, separatorów membranowych, przemywaczy oksydacyjnych (utleniają one  $H_2S$  kompleksowymi związkami żelaza), utleniaczy mikrobiologicznych, węgla aktywowanego, mieszanek soli kamiennych z tlenkami żelaza (m.in. Bartmański, 1996; Tymiński, 1997). Efektywność tego typu urządzeń jest różna. W przy-

padku rozwiązań zagranicznych powoduje jednak pojawienie się niejednokrotnie nowych problemów. Ich użycie skazuje bowiem polskich użytkowników na import drogich czy trudnych do uzyskania oczyszczaczy. Pojawił się przez to problem znalezienia i zaproponowania taniego, łatwo dostępnego, efektywnego krajowego sorbentu. W tej sytuacji przypomniano sobie o rudach darniowych. Stanowiło to wypadkową informacji dotyczących z jednej strony składu chemicznego biogazu a z drugiej znanych własności sorpcyjnych rud. Z dużym powodzeniem w takim charakterze zaczęły je stosować zarówno firmy wytwarzające biogaz, jak i produkujące urządzenia służące jego praktycznemu wykorzystaniu, jak np. wrocławski BUDEXPOL. O skali zjawiska i wielkości potencjalnego zapotrzebowania na rudy darniowe jako sorbenty świadczy fakt, że w kraju istnieje kilkadziesiąt różnych przedsiębiorstw wodno-komunalnych, zakładów utylizacji odpadów, oczyszczalni, w których stosowane technologie wymagają użycia sorbentów. W zdecydowanej większości praktykują one zresztą ten sposób oczyszczania wytwarzanych mediów gazowych czy ciekłych.

Aktualna stała się ponownie sprawa weryfikacji i oceny krajowej bazy zasobów rud darniowych jak i w miarę pełnego rozeznania ich własności sorpcyjnych. Doceniając wagę tego problemu Departament Geologii Ministerstwa Środowiska zaproponował realizację pracy naukowo-badawczej pt. *Darniowe rudy żelaza — inwentaryzacja i weryfikacja zasobów dla celów ekologicznych*. Była ona finansowana przez Narodowy Fundusz Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej, a wykonywana przez pracowników Wydziału Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska AGH oraz Częstochowskiego Przedsiębiorstwa Geologicznego sp. z o.o. Uzyskane dzięki niej wyniki stały się podstawą do powstania monografii dotyczącej polskich rud darniowych (Ratajczak & Skoczylas, 1999). W przypadku tych kopalni objęła ona oznaczenie m.in.:

- składu mineralnego i chemicznego;
- parametrów strukturalnych i teksturalnych (zwłaszcza porowatości);
- uziarnienia.

Dokonano tego w przypadku kilkudziesięciu krajowych nagromadzeń rud darniowych. Przeprowadzono ponadto badania mające na celu określenie ich właściwości sorpcyjnych. Objęły one ustalenie następujących cech: powierzchni właściwej, pojemności wymiany kationów, sorpcji gazów ( $\text{SO}_2$ , CO, Ar), wody i niektórych metali (Cu, Zn). Dodatkowym zadaniem tych badań było poznanie mechanizmu sorbowania wykazywanego przez rudy darniowe:

Uzyskano następujące wyniki:

- powierzchnia właściwa: 34–154 m<sup>2</sup>/g;
- mikropory o wartościach promienia 5,25–25 Å;
- adsorpcja  $\text{SO}_2$  (ciśnienie 20 mbar): 0,2–0,75 mmol/g (ciśnienie 100 mbar): 0,3–1,05 mmol/g;
- adsorpcja CO (ciśnienie 25 mbar): 0,005–0,05 mmol/g (ciśnienie 200 mbar): 0,015–0,05 mmol/g;
- adsorpcja  $\text{H}_2\text{O}$ : 5–14 mmol/g.

Okazało się, że pod względem właściwości sorpcyjnych rudy darniowe są porównywalne, a w niektórych przypadkach lepsze niż powszechnie stosowane sorbenty

syntetyczne czy naturalne. Bardzo dobrze sorbują  $\text{SO}_2$ , wodę i kationy metali, słabiej zaś  $\text{CO}_2$ . Zdolności te odpowiadają wartościom wykazywanym przez typowe sorbenty komercyjne, jakimi są m.in. mezoporowaty żel krzemionkowy, koks aktywowany, sorbent węglowy Norbit.

W tej sytuacji uzasadniona jest teza twierdząca, że najodpowiedniejszym sorbentem gwarantującym optymalny efekt ekologiczny i ekonomiczny w szeroko rozumianych procesach oczyszczania biogazu i gazów wysypiskowych wydają się być rudy darniowe.

Skład fazowy rud darniowych i związane z tym właściwości fizykochemiczne stymulują jeszcze inną sytuację. Dotyczy to modyfikacji i poprawy właściwości sorpcyjnych. Procesy te można przeprowadzić dwojako:

- poprzez transformację i zmianę składu fazowego rud. Dokonać tego można drogą suszenia, zakwaszania, dodawania odpowiednich chemikaliów, ekstrakcji substancji blokujących sorpcję (są nimi połączenia organiczne, węglany, związki fosforu);

- drogą zmiany cech strukturalnych i teksturalnych rud darniowych. Te zabiegi winny zmierzać w kierunku np. wyeliminowania tendencji do zatykania przez nie sit oczyszczaczy, co hamuje i obniża efekty sorbowania. Dokonać tego można m.in. poprzez dodawanie do rud trocin, żelazistych osadów kolmatacyjnych itp.

Przedsiębiorstwa i firmy ujmujące oraz wykorzystujące biogaz, a także produkujące odpowiednie urządzenia temu służące, w przypadku stosowania rud darniowych jako sorbentów widzą potrzebę, a nawet konieczność dalszych badań czy szukania nowych rozwiązań technologicznych zmierzających do usprawnienia tego procesu. Dotyczą one:

- projektowania odpowiednich, znormalizowanych oczyszczalników (dobór właściwej średnicy, a w związku z tym i powierzchni, ilości szuflad z sorbentem);

- ustalenia optymalnej, z uwagi na efektywność sorbowania, prędkości przepływającego przez oczyszczalnik biogazu;

- wpływu stężenia  $\text{H}_2\text{S}$  w biogazie na efekt sorbowania;

- określenia ilości (objętości) sorbentu, jego masy, grubości warstwy.

Efektom tych zabiegów winno być ustalenie czasokresu wykorzystania sorbentów — rud darniowych w oczyszczalnikach, wydajności procesów sorpcyjnych, terminów wymiany „wsadów” itp.

Skład chemiczny biogazu, a zwłaszcza obecność w nich związków siarki, powoduje jeszcze jedno niekorzystne zjawisko. Są one przyczyną zachodzenia korozji elementów ciągów technologicznych stacji ich odbierania, m.in. palników kotłowych czy cylindrów prądotwórczych. Tak więc proces oczyszczania biogazu może wpływać także na obniżenie czy ograniczenie tego typu oddziaływania; ma więc dodatkowy element ekonomiczny.

Dotychczasowe doświadczenia związane z wykorzystaniem rud darniowych przy oczyszczaniu biogazu sygnalizują kolejny problem. Jest nim stwierdzane często kolmatowanie sit sorbentowych w oczyszczalnikach. Sprzyja temu sypkość rud. Eliminacji tego niekorzystnego zjawiska można szukać drogą wytwarzania pastylek czy

też kostek będących sprasowaną i zlepioną rudą darniową. Oznaczałoby to zaistnienie zupełnie nowej wartości w szeroko rozumianym wykorzystywaniu rud darniowych. Mogłyby one wówczas uzyskać status produktu przemysłowego.

Wstępne wyniki analiz składu mineralnego i chemicznego przereagowanych rud wskazują, że nie powinny one być uciążliwe dla środowiska naturalnego. Odpady te nie znajdują się zresztą wśród odmian niebezpiecznych. Problem wymaga jednakże dalszych badań. Rozwiązanie tych zagadnień powinno również zmierzać w kierunku zaproponowania prostych zabiegów służących regeneracji rud, a możliwych do wykonania bezpośrednio w oczyszczalni.

### Przyszłość

Oceniając ewentualne dalsze możliwości wykorzystania rud darniowych, pamiętając o zachowaniu należytych proporcji, można zaryzykować stwierdzenie, że zależeć one będą od uwarunkowań ekonomicznych, gospodarczych i społecznych naszego kraju. To dość zaskakujące sformułowanie wynika z mającego nastąpić przyjęcia Polski do Unii Europejskiej. Fakt ten wymaga wielu negocjacji prowadzących do ustaleń i unifikacji różnorodnych zagadnień. Znajdują się wśród nich problemy dotyczące ochrony środowiska. Obejmują one wiele wątków i tematów. Większość z nich uzgodniono i zamknięto, dopracowując się konsensusu satysfakcjonującego obie strony. Są jednakże i niezakończone. W ich przypadku, zaproponowano tzw. okresy przejściowe. Zakładają one funkcjonowanie terminów przygotowawczych, wynikających z przystosowania się naszego kraju do wymogów prawodawstwa unijnego. Wśród nich znalazły się m.in. zagadnienia dotyczące problemów gospodarki odpadami czy zanieczyszczenia powietrza.

Dbałość o czystość powietrza atmosferycznego stanowi jedno z najbardziej istotnych zagadnień w całości kształcie prawodawstwa unijnego obejmującego problemy ochrony środowiska naturalnego. Składniki gazowe zmieniające skład powietrza powstają w wyniku różnych procesów.

różna wielu z nich są związane z opadami, ich gromadzeniem i utylizacją. I tak np. w gazach powstających na składowiskach odpadów komunalnych zidentyfikowano ponad 300 substancji zapachowych. Część z nich jest szczególnie niebezpieczna, powodując przykre i szkodliwe efekty.

W przyjętej przez Unię Europejską strategii regulującej gospodarkę odpadami przewiduje się znaczący rozwój spalania jako podstawowej techniki prowadzącej do ich unieszkodliwienia. Wiązać się z tym będzie systematyczny rozwój spalarni odpadów. W procesach tych wytwarzane są gazy. Zadania instalacji oczyszczających polegać będą na niemal całkowitym usunięciu z nich składników szkodliwych. Odpowiednie przepisy Unii Europejskiej wymagają ciągłego monitorowania ich koncentracji. Powinno to mieć miejsce w przypadku:

- tlenków C, N, S;
- HCl i HF;
- metali ciężkich i toksycznych: As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Tl, V, Zn;
- połączeń organicznych.

W całej tej problematyce coraz ważniejsze i bardziej znaczące stają się zagadnienia związane z szeroko rozumianą dezodoryzacją. Jak dotąd były one pomijane lub niedoceniane. Stanowią one efekt działalności przede wszystkim zakładów przemysłu spożywczego. Wszystkie one przyczyniają się do powstawania i wzrostu emisji zanieczyszczeń. Problematyka ta jest na tyle ważna, że staje się tematem działalności publicystycznej np. *Polityka* (Markiewicz & Wyjkowski, 2002). Coraz częściej stanowi też treść prac i artykułów naukowych (m.in. Świądrowski & Stańczyk 2002).

Zachodzi pytanie, jak w tak szeroko rozumianej problematyce dotyczącej zróżnicowanych zagadnień ochrony środowiska należy rozpatrywać szansę, potrzebę i możliwości wykorzystania rud darniowych. Częściowo w sposób pozytywny na to pytanie odpowiedziało samo życie.

Lista użytkowników wykorzystujących rudy darniowe jako sorbenty stale się powiększa. Obejmuje nie tylko instytucje ujmujące biogaz z wysypisk. Coraz częściej znajdują one zastosowanie w nowych, innych technologiach czy sytuacjach, których funkcjonowanie powoduje zanieczyszczenie środowiska, w tym także powietrza. Już obecnie są one wykorzystywane przy:

- odsiarczaniu biogazu pochodzącego z fermentacji ścieków z różnego typu zakładów rolno-spożywczych;

- dezodoryzacji w urządzeniach do suszenia odpadów;

- biofiltrach przy gnojowicach lub kompostowniach;

W najbliższym czasie m.in. z uwagi na bardziej zaostrome wymogi wynikające z prawodawstwa unijnego lista ta ulegnie zapewne rozszerzeniu. Znajdą się wśród nich:

- fermy hodowlane;

- ubojnie, rzeźnie i przetwórnice ich odpadów;

- przetwórnice ryb i ich odpadów;

- prażalnie kawy;

- a także zakłady przemysłów tekstylnego, włókienniczego, farmaceutycznego, celulozowego, rafinerie, wytwórnie asfaltu, lakiernie, odlewnie metali.

Rudy darniowe mogą też zastąpić biokompozyty sorpcyjne stosowane np. przy neutralizacji zapachów powstających w przypadku składowisk odpadów komunalnych czy też wytwarzanych przez fermy hodowlane. Do usuwania czy wiązania w nich zanieczyszczeń, głównie gazowych, ale także ciekłych, są stosowane jak dotąd biofiltry, będące mieszaniną torfu, trocin, a nawet roślinności. Składniki te stanowią znaczącą objętościowo masę, natomiast efektywność tej metody nie jest zbyt duża.

Wszystkie te zakłady i funkcjonujące w nich instalacje w kontekście zagrożenia środowiska łączą dwie sprawy:

- emitują one do atmosfery zanieczyszczenia gazowe. Pojawia się w związku z tym problem dezodoryzacji;

- skład chemiczny tych emisji jest zbliżony. Stanowią je  $H_2S$ , tlenki C, S, N, amoniak, a także zróżnicowane pod względem charakteru połączenia organiczne, w tym także dioksyny i furany.

Ograniczenie czy eliminacja tych emisji, podobnie jak w przypadku biogazu, będzie wymagała stosowania odpowiednich sorbentów. I w tych sytuacjach możliwe wydaje się użycie rud darniowych.

## Realia

Zapotrzebowanie na rudy darniowe jako surowca służącego uzyskiwaniu metalicznego żelaza zanikło zupełnie. W znacznym stopniu sytuacja ta dotyczy także ich stosowania jako oczyszczacza gazów przemysłowych. W efekcie tego wydobycie tej kopaliny na terenie kraju zanikło. Przyjęła się też opinia, że rudy nie mają znaczenia praktycznego. Zaczęto o nich mówić w czasie przeszłym. Sytuacja ta znalazła odbicie w oficjalnych bilansach i opracowaniach dotyczących analizy krajowej bazy surowcowej. Bolewski (red., 1979) już dość dawno stwierdził, że rudy darniowe nie mają większego znaczenia praktycznego, a jedynie historyczne. Autor ten był bardziej „pobłażliwy” dla tych kopaliny w „Encyklopedii surowców...” (1993). Wyraził w niej przekonanie, że straciły one wartość jedynie jako surowiec hutniczy. Być może nie chciał przez to wykluczyć innych możliwości i kierunków ich wykorzystania. „Bilans zasobów...” po raz ostatni wykazał udokumentowane zasoby rud darniowych w 1995 r. Jednocześnie kopalinę tę uważał za „...nieekonomiczną, bez możliwości wykorzystania w przyszłości...”. Późniejsze komentarze w kolejnych „Bilansach zasobów...” podtrzymywały twierdzenie, że kopalina ta nie stanowi rudy żelaza. Widziały jednak możliwości traktowania ich jako „...surowca do innych zastosowań niż metalurgia, np. w ochronie środowiska...”.

Wyniki dotychczasowych badań (m.in. Ratajczak, 1998; Ratajczak & Skoczylas, 1999) wskazują, że:

□ rudy darniowe są bardzo dobrym sorbentem predysponowanym do oczyszczania biogazu i gazów spalinywych ze składników szkodliwych, podnosząc przez to ich właściwości energetyczne i ograniczając zanieczyszczenie atmosfery;

□ istnieją możliwości stosowania tych kopaliny jako sorbentów w szeroko rozumianych zagadnieniach dezodoryzacji. Wymaga to jednakże dalszych badań celem wykazania możliwości sorbowania przez nie związków azotu, niektórych kwasów, połączeń organicznych.

Wykazane właściwości sorpcyjne oraz istniejące zainteresowanie różnych firm i instytucji zajmujących się problematyką emisji gazowych pozwala sformułować stwierdzenie, że w Polsce istnieje nadal zapotrzebowanie na rudy darniowe. W najbliższych latach w efekcie zmian ustawodawstwa obowiązującego w przypadku ochrony atmosfery, zainteresowanie to może się zwiększyć. W związku z tym aktualna pozostaje konieczność ich dalszej eksploatacji, a także odpowiedzi na pytanie, czy krajowe zasoby będą w stanie zaspokoić temu sprostać. Według szacunkowych danych jest ono oceniane na kilkaset ton kopaliny rocznie. Przy przyjmowanej zasobności rud darniowych wynoszącej 44,5 t/km<sup>2</sup> (Białaczewski, 1948) oznaczałoby to potrzebę uruchomienia eksploatacji nagromadzenia o powierzchni około 20 km<sup>2</sup>. Analiza stanu zachowania nagromadzeń, weryfikacja zasobów wskazuje, że na tere-

nie kraju zalega około 500 tys. ton tej kopaliny, Jej baza zasobowa obejmuje:

□ dwa złoża udokumentowane, dotąd nieeksploatowane, figurujące uprzednio w „Bilansie zasobów...” (1995);

□ nagromadzenia, w przypadku których istnieją karty informacyjne. W skali kraju jest ich kilkadziesiąt;

□ wydobyte i zgromadzone na hałdach.

Zasobność krajowej bazy rud darniowych, sposób ich zagłębiania, dostępność, łatwość eksploatacji, jakość surowcowa — pozwalają je traktować jako tani, uniwersalny sorbent, mogąc być stosowany w technologiach ochrony środowiska, a zwłaszcza związany z eliminacją czy ograniczeniem emisji zanieczyszczeń do atmosfery.

## Literatura

- BIAŁACZEWSKI A. 1948 — Nasze rudy darniowe. Hutnik, 15: 61–64.
- BARTMAŃSKI M. 1996 — Przegląd instalacji biogazowych produkcji duńskiej. III Konf. Nauk.-Tech. nt. Mała energetyka.
- Bilans zasobów kopaliny i wód podziemnych w Polsce na dzień 31 grudnia 1995 roku. Min. Ochr. Środ., Zasob. Natur. i Leśn.
- BOLEWSKI A. (red.) 1979 — Surowce mineralne świata — Fe. Wyd. Geol.
- BOLEWSKI A. (red.) 1993 — Encyklopedia surowców mineralnych O-Z. Wyd. CPPGSMiE PAN, Kraków.
- BOLEWSKI A. & MANECKI A. 1993 — Mineralogia szczegółowa. Wyd. PAU, Warszawa.
- BRATKOWSKI S. 1998 — Najkrótsza historia Polski. PP Krajowa Agen. Wyd.: 40–41.
- CZARNOCKI S. 1931 — Objasnienia do mapy bogactw kopalnych Polski. Państw. Inst. Geol.
- GRUSZCZYK H. & PTAK W. 1957 — Surowce hutnicze. Wyd. Geol.
- KRAŻEWSKI S.R. 1956 — Rudy darniowe okolic Torunia. Kwart. Geol., 6: 157–169.
- KRAŻEWSKI S.R. 1958 — Ruda bagienna okolic Bobrownik nad Wisłą. Stud. Soc. Sc. Univ. Toruensis, 2, sec. C: 1–23.
- MARKIEWICZ W. & WYJKOWSKI K. 2001 — Smród nasz powszedni. Raport Polityki, Polityka, 46
- MUSZER A. 1998 — Charakterystyka petrograficzno-mineralogiczna rud Fe i produktów metalurgicznych ze stanowiska archeologicznego „Przylesie Dolne”. Acta Univer. Wratisl., 2051, Pr. Geol.-Miner., 67: 45–61.
- NIŚKIEWICZ J. 1989 — Rudy żelaza z brzeskiego rejonu starożytnego hutnictwa. Acta Univer. Wratisl., 1113, Pr. Geol.-Miner., 17: 199–219.
- Norma Branżowa BN-76/0546-01: Masy czyszczące do suchego oczyszczania gazu od siarkowodoru. Wyd. Normalizacyjne.
- Norma branżowa BN-65/0543: Paliwa gazowe. Oznaczenie zawartości H<sub>2</sub>S. Wyd. Normalizacyjne.
- RATAJCZAK T. (red.) 1998 — Darniowe rudy żelaza. Inwentaryzacja i weryfikacja zasobów dla celów ekologicznych. Arch. Częstochowskiego Przedsięb. Geol. sp. z o.o.
- RATAJCZAK T. & SKOCZYLAS J. 1999 — Polskie darniowe rudy żelaza. Wyd. Inst. Gosp. Surow. Miner. Ener. PAN.
- RATAJCZAK T. & RZEPA G. 2001 — Skład mineralny polskich rud darniowych i ich właściwości sorpcyjne — stan badań. Zesz. Nauk. AGH, Geologia, 27: 457–474.
- SKOCZYLAS J. 2002 — Niekonwencjonalne przykłady wykorzystania darniowych rud żelaza. Prz. Geol., 50: 132–134.
- SWIĄDROWSKI J. & STAŃCZYK K. 2002 — Wymagania dotyczące jakości powietrza wynikające z przepisów Unii Europejskiej. Karbo, 8: 244–247.
- TYMIŃSKI J. 1997 — Wykorzystanie odnawialnych źródeł energii w Polsce do 2030 roku. Aspekt energetyczny i ekologiczny. Inst. Budownictwa, Mechanizacji i Elektryfikacji Rolnictwa.
- Wytyczne do badań przy dokumentowaniu rud darniowych 1992 — Przedsięb. Geol. POLGEOL, Warszawa.