



## Wpływ CO<sub>2</sub> i spalin na właściwości technologiczne zawiesin odpadów energetycznych

Alicja Uliasz-Bocheńczyk\*, Eugeniusz Mokrzycki\*\*

\*AGH Akademia Górniczo-Hutnicza

\*\*Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energia PAN

### 1. Wstęp

Technologia CCS (*Carbon Capture and Storage* lub *Carbon Capture and Sequestration*) jest jedną z możliwości redukcji emisji CO<sub>2</sub>, przede wszystkim z energetyki zawodowej. Jako ostatni etap tej technologii, oprócz geologicznego składowania [13, 14], może być zastosowana mineralna karbonatyzacja.

Mineralna sekwestracja pozwala na trwałe i bezpieczne ekologiczne unieszkodliwienie CO<sub>2</sub>. Problemem, w przypadku zastosowanie tej metody, może być wykorzystanie produktów procesu. Mineralna sekwestracja może być prowadzona przy wykorzystaniu surowców naturalnych, które po ich wydobyciu, obróbce i przeprowadzaniu procesu wiązania CO<sub>2</sub> mogą z powrotem wrócić do miejsc, z których je pozyskano. Jednak metoda ta jest energochłonna i nieoptymalna. Inaczej przedstawia się sytuacja z wykorzystaniem odpadów do mineralnej sekwestracji. W tym przypadku problemem może być wykorzystanie produktów karbonatyzacji. Do wiązania CO<sub>2</sub> mogą być stosowane przede wszystkim odpady takie jak: popioły z energetyki, popioły ze spalania odpadów, żużle hutnicze. W Polsce, gdzie powstaje znaczna ilość odpadów energetycznych ze spalania węgla, mineralna sekwestracja jest proponowana przy zastosowaniu tego typu odpadów [7–12]. Odpady te są stosowane w postaci zawiesin wodnych, które muszą po procesie być albo deponowane na składowiskach, albo wykorzystanie gospodarczo.

Oczywiście z punktu widzenia ekonomicznego i ekologicznego najlepszym rozwiązaniem jest wykorzystanie gospodarcze zawieszin. Najprostszym rozwiązaniem jest wykorzystanie zawieszin z wprowadzonym CO<sub>2</sub> w technologiach górniczych [7, 8, 12] lub związanych z ochroną środowiska. Jednak CO<sub>2</sub> utylizowany poprzez wiązanie w zawieszinach odpadowych może jednak wpływać na ich właściwości technologiczne i prowadzenie procesu technologicznego.

Większość odpadów energetycznych, od wielu lat ze względu na ich specyficzne właściwości, traktowana jest jako surowiec wykorzystywany w różnych dziedzinach gospodarki, przede wszystkim w górnictwie [2, 6].

Odpady są stosowane przez kopalnie węgla kamiennego w Polsce na szeroką skalę od początku lat osiemdziesiątych ubiegłego wieku, wtedy to w kopalniach podziemnych węgla kamiennego wdrożono tzw. technologię zawieszinową. Technologia ta polega na mieszaniu popiołu lotnego z wodą [3, 6]. Zawiesziny stosowane w górnictwie podziemnym muszą się charakteryzować następującymi właściwościami technologicznymi [3, 4, 6]:

- gęstością objętościową zawartą w przedziale 1,20–1,88 Mg/m<sup>3</sup>,
- konsystencją masową (stosunek masowy wody do popiołów lotnych (w/s)) w przedziale 1,0–0,25,
- maksymalną ilością wody nadosadowej występującą zazwyczaj po 3 do 9 godzin od sporządzenia i wynoszącą w granicach od 0,6 do 12,5%,
- początkiem czasu wiązania w granicach od 1,5 do 295 godzin oraz końcem od 3 do 480 godzin,
- wytrzymałością na ściskanie po 28 dobach w przedziale od 0 do 4,6 MPa,
- ściśliwością po 28 dobach przy naprężeniu 15 MPa wynoszącą od 9,4–17,3%,
- rozmakalnością po 0,5, 4 i 48 godz.,
- wodoprzepuszczalnością zawarta jest w granicach od 10<sup>-4</sup> do 10<sup>-8</sup> m/s,
- lepkością w granicach 0,006–0,125 Pa · s.

Właściwości zawiesin wynikają z zastosowanych odpadów i wody oraz udziału tych składników [7].

Zawiesiny popiołowo-wodne stosowane są przede wszystkim w technologii doszczelniania i izolacji zrobów zawałowych, likwidacji pustek podziemnych, oczyszczania wód kopalnianych [6].

## 2. Materiały zastosowane do badań

Do badań wybrano następujące odpady energetyczne należące do grupy odpadów z procesów termicznych (kod 10) według klasyfikacji zawartej w Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 27 września 2001 r. w sprawie katalogu odpadów (Dz. U. nr 112, poz. 1206) (tabela 1, tabela 2):

- popioły lotne ze spalania węgla kamiennego i biomasy z kotłów fluidalnych (10 01 82),
- popioły lotne ze spalania węgla brunatnego z kotłów fluidalnych (10 01 82),
- popioły lotne ze spalania węgla brunatnego w kotłach pyłowych (10 01 02),
- popioły lotne ze współspalania biomasy i węgla kamiennego (10 01 17),
- odpady z półsuchej metody odsiarczania gazów odlotowych (10 01 05),
- mieszaninę popiołów lotnych ze spalania węgla kamiennego i odpadów z odsiarczania (10 01 82).

O przydatności odpadów do wiązania CO<sub>2</sub> decyduje przede wszystkim zawartość CaO i wolnego CaO [1, 5]. Do badań wykorzystano odpady o wysokiej zawartości CaO i wolnego CaO (tabela 2). Wśród badanych odpadów najwyższą zawartością CaO i wolnego CaO charakteryzował się odpad poreakcyjny z półsuchej instalacji odsiarczania spalin (odpowiednio 50,3% i 9,6%), a najniższą popiół fluidalny ze spalania węgla brunatnego (odpowiednio 15,7% i 4,8%).

**Tabela 1.** Skład chemiczny odpadów zastosowanych do badań [10]

**Table 1.** Chemical composition of wastes used for researches [10]

Rodzaj odpadów	Składnik					
	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	CaO <sub>w</sub>
Popiół lotny ze spalania węgla brunatnego w kotłach pyłowych	55,5	6,1	4,1	23,2	3,1	5,6
Popiół fluidalny ze spalania węgla kamiennego	30,3	5,0	16,7	20,4	1,9	8,9
Popiół fluidalny ze spalania węgla brunatnego	36,9	4,0	26,0	15,7	1,8	4,8
Odpady z półsuchej instalacji odsiarczania spalin	1,1	0,1	0,4	50,3	0,2	9,6
Mieszanka popiołów lotnych z odpadem odsiarczania	34,5	5,3	16,6	23,2	2,5	10,5
Popioły lotne ze współspalania biomasy i węgla kamiennego	30,3	5,0	16,7	20,4	1,95	8,9

### 3. Metodyka badań

W ramach określania wpływu CO<sub>2</sub> i spalin na właściwości zawiesin odpadowo-wodnych wykonano następujące badania:

- określenie rozlewności,
- określenie początku i końca czasu wiązania,
- określenie ilości wody nadosadowej,
- określenie parametrów reologicznych zawiesin.

Do badań wykorzystano 100% CO<sub>2</sub> oraz mieszaninę gazów o składzie: N<sub>2</sub> – 76%, CO<sub>2</sub> – 13%, O<sub>2</sub> – 11%; zbliżonym do spalin z elektrowni spalających węgiel kamienny, w celu próby eliminacji kosztownego etapu wychwytywania CO<sub>2</sub>, określony na podstawie analizy składu spalin z różnych elektrowni i elektrociepłowni [10].

Badania prowadzono przy zastosowaniu zawiesin o stosunkach woda/spoiwo stosowanych w technologii zawiesinowej w górnictwie podziemnym, ustalonymi dla każdej zawiesiny doświadczalnie.

Badania wykonano w Katedrze Inżynierii Środowiska oraz Przeróbki Surowców Wydziału Górnictwa i Geoinżynierii AGH.

Badania były prowadzone dla czystych zawiesin (bez dodatku CO<sub>2</sub> i spalin) oraz dla zawiesin z wprowadzonym CO<sub>2</sub> i spalinami.

#### Rozlewność

Rozlewność zawiesin została wykonana według normy PN-85/G-02320: Wiertnictwo. Cementy i zaczyny cementowe do cementowania w otworach wiertniczych, przy wykorzystaniu stożka typu AzNII.

#### Początek i koniec czasu wiązania

Oznaczenie czasu wiązania zostało przeprowadzone według PN-EN 196-3:2006: Metody badania cementu – Część 3: Oznaczanie czasów wiązania i stałości objętości, przy zastosowaniu aparatu Vicata.

#### Określenie ilości wody nadosadowej

Ilość wody nadosadowej została oznaczona według normy PN-G-11011:1998: Materiały do podsadzki zestalonej i doszczelniania zrobów. Wymagania i badania.

## Parametry reologiczne

Pomiar parametrów reologicznych zawiesin przeprowadzono zgodnie z normą EN ISO 10426-2:2006: Przemysł naftowy i gazowniczy – Cementy i materiały do cementowania otworów – Część 2: Badania cementów wiertniczych. Do pomiaru parametrów reologicznych zawiesin zastosowano lepkościomierz obrotowy typu Fann.

Do analizy wyników badań parametrów reologicznych wykorzystano najczęściej stosowany do opisu cieczy nienewtonowskich model Bingham.

Wyniki badań zestawiono w tabeli 2.

Badania wpływu CO<sub>2</sub> i spalin na właściwości zawiesin były prowadzone po uzyskaniu pozytywnych wyników określenia pochłaniania CO<sub>2</sub> i stopnia jego związania przez analizowane zawiesiny [10].

Wprowadzenie CO<sub>2</sub> i spalin do świeżych mieszanin popiołowodnych nie wpłynęło znacząco na ich parametry technologiczne. Wpływ ten był niewielki i zróżnicowany dla poszczególnych odpadów.

W przypadku zawiesiny z popiołami fluidalnymi ze spalania węgla brunatnego, zawiesiny z mieszaniną popiołów lotnych z odpadem odsiarczania oraz zawiesiny z popiołami lotnymi ze spalania węgla brunatnego w kotłach pyłowych, stwierdzono niewielkie obniżenie rozlewności i tym samym wzrost granicy płynięcia i lepkości plastycznej po wprowadzeniu ditlenku węgla i spalin.

W pozostałych przypadkach nie stwierdzono wpływu wprowadzenia gazów do zawiesin na ich rozlewność. Stwierdzono jedynie niewielkie wahania w wartościach granicy płynięcia oraz lepkości plastycznej, które wzrastały po wprowadzaniu CO<sub>2</sub> i spalin. Obniżeniu uległy wartości ilości wody nadosadowej (odstoju).

Stwierdzony w wyniku analizy wykonanych badań niewielki wpływ CO<sub>2</sub> i spalin na właściwości świeżych zawiesin pozwala wstępnie wnioskować, że można rozpatrywać tradycyjne kierunki ich wykorzystania.

Stosowanie w polskich kopalniach podziemnych technologii zawiesinowej, może umożliwić poszerzenie tej technologii o CO<sub>2</sub> i spaliny, ze względu na ogromne doświadczenia kopalń, jednak niezbędne jest również opracowanie metod i systemu monitoringu CO<sub>2</sub> oraz włączenie go do istniejącego monitoringu atmosfery w kopalni [7].

**Tabela 2.** Właściwości zawiesin popiołowo-wodnych: czystych z wprowadzonym CO<sub>2</sub> oraz spalinami  
**Table 2.** Properties of clean ash-aqueous suspensions, with inserted CO<sub>2</sub> and with flue gas

Rodzaj zawiesiny	Stosunek popiół/woda	Rodzaj gazu	Rozlewność [mm]	Lepkość plastyczna [Pa*s]	Granica płynięcia [Pa]	Odstój [%]	Czas wiązania [dni]	
							początek	koniec
Zawiesina z popiołami lotnymi ze spalania węgla brunatnego w kotłach pyłowych	1,1	–	310	0,0144	0,71	2,50	4,00	1,10
		CO <sub>2</sub>	300	0,0180	5,37	2,00	4,00	1,10
		spaliny	300	0,0159	1,48	2,50	4,50	1,10
Zawiesina z popiołami fluidalnymi ze spalania węgla brunatnego	0,8	–	270	0,0358	4,45	9,55	1,5	3
		CO <sub>2</sub>	255	0,0399	6,59	8,11	1,5	2,5
		spaliny	260	0,0317	6,66	8,84	1,5	2,5
Zawiesina z popiołami fluidalnymi ze spalania węgla kamiennego	0,8	–	240	0,0432	0,0345	13,1	3,0	7,0
		CO <sub>2</sub>	240	0,0521	0,0497	12,9	3,0	6,0
		spaliny	240	0,0546	0,0516	13,0	3,0	7,0

**Tabela 2. cd.**  
**Table 2. cont.**

Rodzaj zawiesiny	Stosunek popioł/woda	Rodzaj gazu	Rozlewność [mm]	Lepkość plastyczna [Pa*s]	Granica płynięcia [Pa]	Odstój [%]	Czas wiązania [dni]	
							początek	koniec
Zawiesina z odpadami z półsuchej instalacji odsiarczania spalin	0,8	–	275	0,0555	16,61	6,3	3,00	5,00
		CO <sub>2</sub>	275	0,0596	5,33	5,8	3,50	6,00
		spaliny	275	0,0594	11,32	5,5	3,50	5,50
Zawiesina z mieszaniną popiołów lotnych z odpadem odsiarczania	0,8	–	240	0,0508	3,94	6,2	5,0	6,0
		CO <sub>2</sub>	210	0,0827	9,86	4,1	3,5	5,0
		spaliny	230	0,0688	9,18	3,7	5,0	6,0



## 4. Podsumowanie

Proponowanym kierunkiem zagospodarowania zawiesin wodnych z wprowadzonym ditlenkiem węgla [7, 8, 12] jest wykorzystanie w technologiach górniczych. Stosowanie w polskich kopalniach podziemnych technologii zawiesinowej może pozwolić na jej poszerzenie o CO<sub>2</sub>, zarówno ze względu na ogromne doświadczenia kopalń oraz na spełnienie wymogów bezpieczeństwa. Jednak istniejące i wykorzystywane obecnie technologie należałoby zoptymalizować pod kątem trwałego wiązania jak największej ilości ditlenku węgla i przeprowadzić testy bezpieczeństwa.

Zawiesiny z wprowadzonym CO<sub>2</sub> mogą być również wykorzystywane w inżynierii środowiska na przykład dla technologii uszczelniania składowisk. Na ważny aspekt tego kierunku należy wskazać fakt, że prowadzenie procesu karbonatyzacji pozwala na zmniejszenie wymywalności niektórych związków szkodliwych [9]. W ten sposób mogą zostać wykorzystane odpady o ograniczonym zastosowaniu przemysłowym oraz zostanie trwale związany ditlenek węgla.

*Artykuł opracowano  
w ramach badań statutowych AGH nr 11.11.100.482*

## Literatura

1. **Back M., Vosbeck K., Kühn M., Stanjek H., Clauser Ch., Peiffer S.:** *Pretreatment of CO<sub>2</sub> with fly ashes to generate alkalinity for subsurface sequestration.* Proceedings Materials of 8<sup>th</sup> International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies. 19–22 June 2006, Trondheim, Norway.
2. **Emitor 2011.** *Emisja Zanieczyszczeń Środowiska w Elektrowniach i Elektrociepłowniach Zawodowych.* Agencja Rynku Energii, Warszawa 2012.
3. **Mazurkiewicz M., Piotrowski Z.:** *Propozycja unormowania badań będących podstawą dopuszczenia odpadów drobnofrakcyjnych do deponowania w pustkach podziemnych.* Bezpieczeństwo Pracy i Ochrona Środowiska w Górnictwie nr 3 (1995).
4. **Mazurkiewicz M.:** *Technologiczne i środowiskowe aspekty stosowania stałych odpadów przemysłowych do wypełniania pustek w kopalniach podziemnych.* Zeszyty Naukowe AGH nr 152, Kraków 1990.

5. **Montes–Hernandez, G., Pérez-Lopéz, R., Renard, F., Nieto, J.M., Charlet, L.:** *Mineral sequestration of CO<sub>2</sub> by aqueous carbonation of coal combustion fly-ash.* Journal of hazardous Materials, 161, 1347–1354 (2009).
6. **Piotrowski Z.:** *Odzysk odpadów drobnofrakcyjnych w górnictwie podziemnym węgla kamiennego.* Archiwum Górnictwa. Monografia nr 12. Wydawnictwo IMG PAN, Kraków 2011.
7. **Uliasz-Bocheńczyk A. (red), Mokrzycki E., Piotrowski Z., Pomykała R.:** *Składowanie CO<sub>2</sub> z zawiesinami popiołowo-wodnymi pod ziemią.* Wyd. IGSMiE PAN, Kraków 2007.
8. **Uliasz-Bocheńczyk A., Mazurkiewicz M., Mokrzycki E., Piotrowski Z.:** *Utylizacja dwutlenku węgla poprzez mineralną karbonatyzację.* Polityka Energetyczna, t. 7, zeszyt specjalny, 541–554 (2004).
9. **Uliasz-Bocheńczyk A., Piotrowski Z.:** *Wpływ mineralnej karbonatyzacji na wymywalność zanieczyszczeń.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 11, 1083–1094 (2009).
10. **Uliasz-Bocheńczyk A.:** *Mineralna sekwestracja CO<sub>2</sub> w wybranych odpadach.* Wydawnictwo IGSMiE PAN, Kraków 2009.
11. **Uliasz-Bocheńczyk A.:** *Zastosowanie popiołów lotnych ze spalania węgla kamiennego w kotłach wodnych do sekwestracji CO<sub>2</sub> na drodze mineralnej karbonatyzacji.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 10, 567–574 (2008).
12. **Uliasz-Bocheńczyk, A., Mokrzycki, E., Mazurkiewicz, M., Piotrowski, Z.:** *Utilization of Carbon Dioxide in Fly Ash and Water Mixtures.* Chemical Engineering Research and Design 84, 843–846 (2006).
13. **Uliasz-Misiak B.:** *Ryzyko związane z geologicznym składowaniem CO<sub>2</sub>.* Rocznik Ochrona Środowiska (Annual Set The Environment Protection), 10, 623–632 (2008).
14. **Uliasz-Misiak B.:** *Wpływ geologicznego składowania CO<sub>2</sub> na środowisko.* Gospodarka Surowcami Mineralnymi, t. 27, z. 1, 129–143 (2011).

## **The Influence of CO<sub>2</sub> and Fumes on Technological Properties of the Energy Waste Suspensions**

### **Abstract**

Any activity connected with the limitation of anthropogenic CO<sub>2</sub> emission is called the CCS technology (*Carbon Capture and Storage* or *Carbon Capture and Sequestration*) and consists of three steps: CO<sub>2</sub> capture, CO<sub>2</sub> transportation, and storage or utilization. The process of mineral carbonation, or in other words, mineral sequestration of CO<sub>2</sub> can be used as the last step of the

CCS technology. This process bases on the reaction of CO<sub>2</sub> with metal oxides which results in insoluble carbonates occurrence and heat is emitted. The carbon dioxide binds by using selected natural raw materials or waste, mainly in the form of suspensions. The mineral sequestration of CO<sub>2</sub> with use of waste seems to be the most interesting. In this method the waste do not have to be pre-treated, as it is in the case of natural raw materials. Waste does not generate any cost of output on the contrary to raw materials. The mineral sequestration may be also the way to utilize the commercially unexploited or partly exploited waste. The process of mineral sequestration of CO<sub>2</sub> with use of waste was examined in the direct way with use of suspension. However, the problem how to manage the suspension used in the sequestration is still discussed. The literature on this subject suggests to introduce CO<sub>2</sub> into the suspension technology. In this case the technological parameters of suspension may change.

The article shows the influence of CO<sub>2</sub> on the properties of fresh water-waste suspension made from selected energy waste.

**Słowa kluczowe:** odpady energetyczne, CO<sub>2</sub>, mineralna sekwestracja

**Key words:** energy waste, CO<sub>2</sub>, mineral sequestration