

Paweł Olszewski, Henryk Świnder*, Agnieszka Klupa*, Krystyna Ciszek**

MOŻLIWOŚĆ ZAGOSPODAROWANIA WYBRANYCH ODPADÓW Z PROCESÓW CZYSTYCH TECHNOLOGII WĘGLOWYCH

Streszczenie

Procesy czystych technologii węglowych w zdecydowanej większości wiążą się z produkcją odpadów, które należy zagospodarować lub zutylizować. Technologiczny postęp i rozwój procesów CTW sprawia, że przedmiotowe odpady zaczynają być traktowane jak produkty.

Prezentowany artykuł ma charakter przeglądu i dotyczy sposobów zagospodarowania wybranych i najczęściej powstających odpadów podczas procesów należących do tzw. czystych technologii węglowych.

Scharakteryzowano najważniejsze produkty odpadowe w postaci stałej, ciekłej i gazowej, powstające w CTW. Sposoby i kierunki postępowania z nimi zostały przedstawione tabelarycznie. Zwrócono uwagę na perspektywiczne kierunki unieszkodliwiania, zwłaszcza ścieków powstających podczas podziemnego zgazowania węgla.

Słowa kluczowe: *gospodarka odpadami; odpady; czyste technologie węglowe; zgazowanie węgla; podziemne zgazowanie węgla.*

Possibilities of management of selected wastes from the processes of clean coal technologies

Abstract

Processes of clean coal technologies are in most cases related to the production of waste to be disposed of or managed. Technological progress and the development of CCT processes make the waste begin to be treated as products.

The present article has a review character and concerns the ways of managing selected and the most emerging wastes during the processes of the so-called clean coal technologies.

The work characterizes the most important wastes and products in solid, liquid and gas states created by CCT. Ways and directions of managing the waste and products were presented in a tabular form. The prospective directions of neutralizing, the sewage waste arising during underground coal gasification in particular, have been emphasized.

Keywords: *waste management; waste; clean coal technology; coal gasification; underground coal gasification.*

1. WPROWADZENIE

Czyste technologie węglowe (CTW) obejmują m.in. sposoby pozyskiwania energii związane ze spalaniem, zgazowaniem podziemnym i powierzchniowym oraz upłynnianiem węgla. We wszystkich wymienionych procesach prowadzone są badania, mające zwiększyć efektywność i wydajność poszczególnych technologii.

Czyste technologie węglowe, pomimo swojej nazwy, wiążą się zawsze z obciążeniem środowiska. Na każdym etapie wdrażania poszczególnych technologii powstają

* Główny Instytut Górnictwa

strumienie odpadów, które należy zagospodarować lub też zutylizować. Dotyczy to zarówno etapu przygotowania substratów, jak i parametrów samego procesu.

Analiza możliwości ograniczenia i eliminacji lub utylizacji odpadów, powinna obejmować wykorzystanie technologii niskoemisyjnych i bezodpadowych, takich jak:

- spalanie z wykorzystywaniem technologii pyłowych i fluidalnych, prowadzone pod ciśnieniem atmosferycznym lub podwyższonym,
- zaawansowane spalanie (oxy-spalanie) z zastosowaniem czystego tlenu pozwalającego łatwo wydzielać CO₂ ze strumienia gazów,
- zgazowanie, a w szczególności zintegrowane układy gazowo-parowe połączone z produkcją paliw płynnych,
- bezpośrednie uwodornienie węgla.

Działania związane z doskonaleniem CTW powinny zmierzać w kierunku eliminacji lub minimalizacji strumienia odpadów powstających w kolejnych procesach. Na podstawie analizy składu surowców i materiałów wykorzystywanych w czystych technologiach węglowych, a także warunków prowadzenia takich procesów, można określić skuteczne metody utylizacji i perspektywiczne kierunki zagospodarowania wybranych odpadów i produktów ubocznych.

2. IDEA CZYSTYCH TECHNOLOGII WĘGLOWYCH

Węgiel jest i pozostanie jeszcze przez wiele lat jednym z podstawowych światowych surowców energetycznych (Polityka energetyczna... 2009). W Polsce ponad 90% energii elektrycznej pochodzi z węgla. Jednocześnie jego spalanie w procesach przemysłowych jest głównym antropogenicznym źródłem emisji pyłów, SO₂, CO₂ oraz NO_x. Problemem ostatnich lat stała się konieczność ograniczenia emisji dwutlenku węgla, gdyż jego koncentracja w atmosferze w znaczący sposób wpływa na postępujące zmiany klimatu (Serzysko 2009). Zachowanie zrównoważonego rozwoju oraz czystego środowiska narzuca wprowadzanie coraz ostrzejszych wymagań dotyczących standardów emisji zanieczyszczeń. Sytuacja ta prowadzi do ciągłego doskonalenia technologii wykorzystujących węgiel.

Obecnie głównymi kierunkami wykorzystania węgla są:

- procesy spalania – produkcja energii elektrycznej oraz ciepła,
- koksowanie – wytwarzanie koksu metalurgicznego i opałowego,
- zgazowanie – wytwarzanie energii elektrycznej, paliwa gazowego, paliwa płynnego i produktów chemicznych,
- bezpośrednie upłynnianie – wytwarzanie paliw płynnych.

Można wyróżnić cztery główne podobszary CTW (Łączny 2011):

- 1) wydobycie węgla, uwzględniające zrównoważoną gospodarkę zasobami wraz z przeróbką, rozumianą jako proces przygotowania do użytkowania – najczęściej jest to tzw. mechaniczna przeróbka węgla,
- 2) transport i składowanie węgla,

- 3) wykorzystanie węgla (w energetyce oraz w przetwórstwie węgla) wraz z wszelkimi działaniami zmniejszającymi wpływ wykorzystania węgla na środowisko (poza zagadnieniem odpadów i „półproduktów”),
- 4) zagospodarowanie „pozostałości” z wykorzystania węgla, nadających się do dalszego gospodarczego wykorzystania.

Spółeczna Rada Narodowego Programu Redukcji Emisji w swoim raporcie dotyczącym CTW przyjęła definicję czystych technologii węglowych, jako: „technologii dotyczących przetwarzania węgla kamiennego i brunatnego dla energetyki, transportu i przemysłu chemicznego, które mają na celu redukcję oddziaływania na środowisko, ze szczególnym podkreśleniem redukcji emisji CO₂ i CH₄” (Serzysko 2009).

Do najważniejszych CTW należą:

- zgazowanie węgla w złożu stałym lub przesuwnym, w złożu fluidalnym, w reaktorach strumieniowych oraz w reaktorze z ciekłą kąpielą,
- podziemne zgazowanie węgla – CRIP (ang. *Continuous Retraction Injection Point*) oraz εUCG (ang. *εUnderground Coal Gasification*),
- nowoczesne techniki spalania: spalanie pyłu węglowego w złożu fluidalnym, w cyklu kombinowanym ze zgazowaniem, technologie nadkrytyczne i ultranadkrytyczne,
- technologie redukcji emisji: technologie i urządzenia odpylające, technologie odsiarczania spalin, redukcji tlenków azotu, wychwytywania CO₂,
- otrzymywanie paliw silnikowych i produktów chemicznych z węgla z wykorzystaniem metod pośrednich i bezpośrednich (Stańczyk 2008).

3. ODPADY I PRODUKTY POWSTAJĄCE PODCZAS PROCESÓW CTW

3.1. Odpady i produkty stałe

Największe ilości odpadów stałych z CTW powstają w przemyśle energetycznym. Spalanie węgla powoduje powstawanie stałych produktów zwanych odpadami paleniskowymi, tj. popiołu i żużla. Ich ilość zależy od:

- masy zużytego węgla,
- jakości węgla,
- rodzaju i konstrukcji paleniska,
- skuteczności zastosowanych urządzeń odpylających.

Sam proces spalania może odbywać się w kotłach fluidalnych i tradycyjnych paleniskach pyłowych lub rusztowych.

W elektrowniach posiadających instalacje odsiarczania spalin powstaje dodatkowa grupa odpadów. Produktem mokrej IOS (instalacji odsiarczania spalin) jest głównie gips. Jego wykorzystanie w budownictwie narzuca konieczność uzdatniania i spełniania odpowiednich wymagań jakościowych, dotyczących zarówno składu chemicznego, jak i bezpieczeństwa użytkowania. W przeciwnym wypadku gips pozostaje odpadem, który wymaga składowania.

Stosując technologie pól suche odsiarczania spalin, oprócz odpadów paleniskowych, otrzymuje się także odpad suchy z absorbera. Jest on mieszaniną składającą się głównie z siarczynów (niekorzystnych dla środowiska) i siarczanów wapnia oraz popiołu. Produktem zastosowania suchej metody odsiarczania jest suchy siarczan wapnia (Lorenz 2005).

Pomimo istotnych różnic między poszczególnymi rodzajami odpadów zauważono, że w skład odpadów powstających w kotłach wchodzi:

- niepalne mineralne produkty pozostałe po spaleniu węgla lub biomasy,
- produkty odsiarczania spalin, głównie bezwodny siarczan wapnia,
- wolny, nieprzereagowany tlenek wapnia,
- nadmiar sorbentu (wapienia) i produktu wtórnej karbonizacji CaO w postaci kalcytu,
- niespalony węgiel w postaci koksiku,
- substancja mineralna stanowiąca domieszkę sorbentu (Brożyna, Mazurkiewicz 2000; Gawlicki, Roszczyński 2000).

Ze względu na niską temperaturę panującą w złożach fluidalnych (ok. 850°C), powstające popioły są bardzo słabo spieczone. Składają się głównie z nieregularnych ziaren zdehydratyzowanych i zdehydroksylowanych minerałów skał płonnych, o silnie rozwiniętej powierzchni właściwej i znacznej aktywności puculanowej, tzn. szybko wchodzi w reakcje chemiczne z wodorotlenkiem wapnia. Obecny w odpadach wodorotlenek wapnia także słabo spieczony, bardzo łatwo reaguje z wodą (Gawlicki, Roszczyński 2000).

Właściwości fizykochemiczne powstających odpadów stałych uzależnione są od następujących czynników (Brożyna, Mazurkiewicz 2000):

- rodzaju spalonego paliwa (węgiel kamienny i brunatny, łupki bitumiczne),
- charakterystyki popiołu i zawartości siarki w paliwie,
- rodzaju sorbentu, jego właściwości i rozdrobnienia oraz stosunku Ca:S w procesie odsiarczania,
- konstrukcji kotła i sposobu spalania,
- stopnia utlenienia produktów odsiarczania gazów.

Podczas zgazowania węgla wykorzystywane są reaktory ze złożem stałym, reaktory fluidalne oraz przepływowe. Rozkład temperatur w reaktorach powoduje, że mineralne składniki paliw stałych w niższych temperaturach ulegają spiekaniu, tworząc żużel granulowany (popiół denny), natomiast w wyższych ulegają stopieniu, tworząc żużel topiony. Jednocześnie z syngazu wytrącany jest popiół lotny lub koksik, bądź też ich mieszanina (Hycnar 2007).

Pozostałości uzyskane z wypalonego paliwa w reaktorach ze złożem stałym¹ odprowadzane są w postaci żużla granulowanego, natomiast wypalone paliwo w formie pyłu (popiół lotny) unoszone jest z syngazem na zewnątrz reaktora. Odpady te charakteryzują się umiarkowaną rozpuszczalnością w wodzie.

¹ W temperaturze od 800 do 1000°C oraz pod ciśnieniem 1–10 MPa.

Proces w reaktorach z przesuwym złożeń prowadzi się w wyższych temperaturach, powodujących stapanie się żużla oraz popiołu lotnego.

W reaktorach ze złożeń fluidalnym paliwo o drobnym uziarnieniu utrzymywane jest w stanie „wrzenia” pod ciśnieniem od 1 do 3 MPa (temperatura od 800 do 1000°C). Wypalona część mineralna paliwa wyprowadzana jest jako popiół denny oraz lotny (koksik, związki wapnia), wydzielony z ochłodzonego gazu w cyklonie i na filtrach świecowych. Badania popiołów lotnych z fluidalnego procesu zgazowania siedmiu rodzajów węgla kamiennego i brunatnego wykazały, że zawierają one jeszcze węgiel w ilości od 15,6% (brunatny) do 57,7% (kamienny) (Hycnar 2003).

W zależności od technologii, żużel oraz popioły lotne znacznie różnią się zawartością koksiku. Popioły dopalane są w atmosferycznych lub ciśnieniowych paleniskach fluidalnych. Mogą być także zawracane do reaktora lub wyprowadzane na zewnątrz do zagospodarowania (Hycnar 2006).

Niezależnie od zastosowanej technologii zgazowania paliw, tam gdzie pozostałość po spalaniu ulega stopieniu, powstający żużel topiony jest neutralny dla środowiska. Zawarte w nim składniki, niejednokrotnie groźne dla środowiska w wolnej postaci, są nierozpuszczalne w wodzie, ponieważ większość toksycznych dla środowiska metali ciężkich zawartych w węglu, w procesach zgazowania usuwana jest w formie związanej z żużlem topionym (Hycnar 2007).

Półspalanie w procesach zgazowania wpływa zasadniczo na skład odpadów oraz podwyższenie zawartości koksiku w żużlach granulowanych i popiołach lotnych. Na ich duże zróżnicowanie wpływa zdecydowanie bogatsza paleta paliw kierowanych do zgazowania, niż ta stosowana do bezpośredniego spalania. Żużle topione wykazują natomiast duże podobieństwo między sobą.

Generalnie z procesów, w których stapia się żużel, nie wydziela się popiołów lotnych, a jedynie zawraca je do komory topienia, skąd odprowadzane są z żużlem jako żużel topiony. W przypadku stosowania technologii separacji, odzysku i wydzielania, popioły lotne zostają zagospodarowane, tak jak żużle granulowane i popioły lotne z procesów zgazowania w reaktorach suchych (Hycnar 2007).

3.2. Odpady i produkty gazowe

Działania zmierzające do ograniczenia emisji substancji zanieczyszczających powietrze można podzielić na trzy rodzaje:

- głębokie wzbogacanie węgla bądź konwersja paliw energetycznych do czystych, ekologicznych paliw,
- modernizacja urządzeń wytwórczych,
- modernizacja, wymiana lub budowa urządzeń ochronnych (elektrofiltry, instalacje odsiarczania, wtórne metody odazotowania) (Gajda, Barc, Jaworski 1999).

Zanieczyszczenia powstające podczas wszystkich procesów zaliczanych do CTW to:

- tlenki azotu,
- tlenki siarki,
- dwutlenek węgla,

- tlenek węgla,
- pyły oraz zawarte w nich pierwiastki śladowe – powinny być traktowane jako zanieczyszczenia stałe.

Tlenki azotu powstają podczas spalania azotu zawartego w doprowadzanym powietrzu, a także w węglu. Przyczyniają się do powstawania smogu, kwaśnych deszczy oraz emisji gazów cieplarnianych. Emisja tlenków azotu może być zmniejszona przez stosowanie palników niskoemisyjnych oraz metod pierwotnych i wtórnych. Dostępne rozwiązania pozwalają na redukcję ich emisji do 90%.

Emisja **tlenków siarki** (głównie SO_2) wynika ze spalania siarki zawartej w węglu. Podobnie jak tlenki azotu przyczynia się do powstawania kwaśnych deszczy oraz kwaśnych aerozoli, które powodują korozję elementów stalowych i betonowych. Redukcja emisji osiągana jest przez stosowanie technologii odsiarczania spalin oraz nowoczesnych technologii spalania. W większości stopień redukcji tlenków azotu to ponad 90%.

Dwutlenek węgla jest podstawowym produktem spalania wszystkich paliw zawierających węgiel. Zaliczany jest do głównych gazów cieplarnianych, mających wpływ na zmiany klimatu. Obecnie podstawową metodą ograniczania jego emisji ze spalania paliw energetycznych jest poprawa sprawności przetwarzania energii paliw na energię elektryczną, czyli zwiększenie ilości energii produkowanej z tony węgla. Jest to możliwe przede wszystkim przez spalanie pyłu węglowego oraz wykorzystanie fluidalnego złoża cyrkulacyjnego. Ogromne nadzieje związane są z wychwytywaniem CO_2 z gazów spalinowych i magazynowaniem go w strukturach geologicznych. W przypadku uwodornienia węgla, emisja tego gazu w przeliczeniu na jednostkę masy ciekłego paliwa jest większa niż w sytuacji, gdy surowcem jest ropa naftowa. Nowe technologie muszą zostać tak zmodyfikowane, aby usuwanie CO_2 z gazów procesowych zostało włączone w ciąg technologiczny (Stańczyk 2008).

Tlenek węgla, podobnie jak dwutlenek węgla, jest gazem, który zawsze powstaje podczas procesów spalania paliw. Silnie toksyczny, bezbarwny i bezwonny jest niebezpieczny dla zdrowia i życia ludzi. Zmniejszanie jego emisji polega na doskonaleniu układów spalania oraz poprawie ich sprawności. Tlenek węgla jest również podstawowym produktem w przypadku zgazowania węgla.

Pyły to przede wszystkim cząstki substancji mineralnej zawarte w węglu. Oddziałują na układ oddechowy i są przyczyną lokalnych zapyleń powietrza. Ze względu na ich wielkość skuteczność odpylania na elektrofiltrach i filtrach workowych wynosi około 99%.

Emisja **pierwiastków śladowych**, tj. rtęci, selenu i arsenu wywołana jest ich obecnością w paliwach węglowych. Zagrożenia środowiska są minimalizowane przez procesy odpylania na elektrofiltrach i filtrach workowych, a także przez spalanie fluidalne, dozowanie do gazów odlotowych węgla aktywnego oraz odsiarczanie spalin.

3.3. Zanieczyszczenia wód podprocesowych

Obecnie główny problem zanieczyszczeń płynnych w czystych technologiach węglowych dotyczy zanieczyszczonych wód z procesów podziemnego zgazowania

węgla. Podczas tych procesów może dojść do skażenia zanieczyszczeniami zarówno wód powierzchniowych, jak i podziemnych. Powstają także liczne związki organiczne, głównie aromatyczne, takie jak:

- benzen,
- toluen,
- etylobenzen,
- ksyleny (razem jako BTEX),
- fenole,
- wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA).

Z węgla oraz powstających podczas zgazowania popiołów, którym sprzyja wysoka temperatura prowadzenia procesu oraz obecność licznych czynników chemicznych, uwalniane są także znaczne ilości metali ciężkich (Liu i in. 2006).

Wysoka temperatura, która towarzyszy procesowi zgazowania węgla, powoduje wzrost rozpuszczalności zanieczyszczeń w wodach. Jednocześnie zachodzi możliwość ich migracji do warstw wodonośnych. Niebezpiecznym zanieczyszczeniem organicznym jest także amoniak oraz cyjanki (Kapusta i in. 2010).

Podczas doświadczeń podziemnego zgazowania węgla prowadzonych w ramach projektu HUGE szczególną uwagę zwrócono na skład wód procesowych. Badania chemiczne wykazały przekroczenie dopuszczalnych wartości² dla: BZT, ChZT, azotu ogólnego, cyjanków, fenoli lotnych, ogólnego węgla organicznego oraz żelaza. Wyjątkowo wysokie wartości posiadały wskaźniki BTEX (benzen, toluen, etylobenzen, ksylen) i WWA (wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne).

Badania toksyczności kondensatów z procesu zgazowania węgla przeprowadzono w latach 80. wieku XX w USA (DeGreave, Overcast, Bergman 1980). Wysoką toksyczność ścieków wykazały również badania przeprowadzone na odciekach procesowych w projekcie HUGE (w Kopalni Doświadczalnej „Barbara” w Mikołowie). Otrzymane wartości progów toksyczności zbliżone były do badań prowadzonych wcześniej w USA.

4. MOŻLIWOŚCI I KIERUNKI ZAGOSPODAROWANIA ODPADÓW POWSTAJĄCYCH W WYBRANYCH CTW

Na podstawie prognoz dotyczących zużycia węgla oraz jego parametrów jakościowych oszacowano, że w obecnym dziesięcioleciu nastąpi ponad 25% wzrost ilości zagospodarowanych produktów ubocznych i odpadów z jego przetwórstwa (Troppo 2011).

Prowadzone w ostatnich latach badania nad udoskonalaniem procesów CTW pozwoliły zwiększyć efektywność metod przekształcania węgla w wysokowydajne paliwa gazowe i surowce chemiczne. Z powodzeniem określono także kierunki unieszkodliwiania lub gospodarczego wykorzystania powstających produktów ubocznych

² Zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego.

(Hycnar 2003). Nowe metody oraz kierunki gospodarczego wykorzystania produktów ubocznych powstających w CTW, wymuszają doskonalenie warsztatu i narzędzi badawczych niezbędnych do sformalizowania i optymalizacji tego typu procesów (Łączny 2011).

Warunki powstawania oraz właściwości „pozostałości poprocesowych” z CTW determinują kierunki ich zagospodarowania. Problemem pozostaje zarówno ilość, jak i duża zmienność parametrów. Zasadne wydaje się ujęcie tego zagadnienia w model fenomenologiczny, w którym poszczególne rodzaje oczekiwanych potrzeb, przypisane zostaną do właściwości fizykochemicznych surowców – głównie węgla (Łączny 2011).

Zgodnie z założeniami dotyczącymi wdrożenia dyrektywy 2008/98/WE z 2008 r. w sprawie odpadów, Ministerstwo Środowiska zaproponowało nowelizację ustawy o odpadach, w której użyteczność odpadów stanowi najważniejszy kierunek zagospodarowania produktów ubocznych z CTW.

Możliwość wykorzystania odpadów wynika z ich składu chemicznego oraz mineralnego. Jest jednocześnie bezpośrednim wynikiem zawartości poszczególnych faz mineralnych i parametrów procesowych obróbki wyjściowych paliw węglowych. Dominującym czynnikiem pozostaje temperatura procesów, w jakiej zachodzą przemiany substancji węglowej w energię oraz produkty uboczne.

Zawartość poszczególnych faz mineralnych, podatność na ługowanie i zawartość substancji palnych w odpadach uwarunkowane są temperaturą oraz rodzajem atmosfery w reaktorze, w którym zachodzi zgazowanie węgla. Czynnikiem wpływającym na stopień czystości otrzymanych produktów jest sposób wydzielania i separacji poszczególnych składników, np. gazów poreakcyjnych. Zwiększenie temperatury procesu zgazowania węgla prowadzi do otrzymania stałych produktów spalania, w których zwiększa się zawartość fazy szklistej, w porównaniu do procesów niskotemperaturowych. Ilość powstających popiołów lotnych i żużli poreakcyjnych uzależniona jest od zawartości niepalnych substancji mineralnych zawartych w masie węglowej poddanej np. zgazowaniu. Przykładowo, żużle stanowią zazwyczaj około 20% odpadów powstających w procesach wytwarzania energii z węgla (Łączny 1983).

Zróżnicowanie parametrów „pozostałości poprocesowych” z CTW, takich jak: skład granulometryczny, skład chemiczny i mineralny, wynika przede wszystkim z rodzaju surowca oraz zróżnicowania budowy rusztów i komór reakcyjnych, w których prowadzony jest proces utylizacji paliw. Rozkład temperatur, kształt komory paleniskowej oraz parametry procesu, to czynniki wywierające wpływ na strukturę i wielkość „pozostałości poprocesowych”. Podobne zależności związane są ze składem mineralnym powstających odpadów. Są one głównie uzależnione od składu fazowego mineralnej części węgla i parametrów fizykochemicznych prowadzonego procesu. Dodatek reagentów pomocniczych, np. w postaci związków wapnia zmienia skład i właściwości otrzymywanych odpadów. Przez zmianę ilości i rodzaju dodatków wprowadzanych do reaktora można uzyskać produkty o założonych właściwościach. W procesie spalania węgla, substancja mineralna ulega przeobrażeniom fazowym, głównie przez stapianie. W zależności od warunków prowadzenia procesu, otrzymać można produkty zawierające w odpadach stałych zróżnicowany stosunek fazy szklistej

do fazy krystalicznej. Najczęściej zawartość fazy krystalicznej waha się w granicach 15–50% (Strzyszc 2004). Skład fazowy powiązany jest ściśle ze składem chemicznym odpadów. Właściwości fazy szklistej zdeterminowane są dominującym udziałem SiO_2 w strukturze. Wysoka zawartość fazy szklistej warunkuje rozpuszczalność, a tym samym reaktywność takich produktów, określając jednocześnie możliwość ich wykorzystania, jako np. inertne wypełniacze do produkcji wyrobów bezpiecznych dla środowiska (materiały budowlane, kruszywa). Stosowanie wysokich temperatur (około 2000°C) oraz atmosfery utleniającej, w przypadku reaktorów przepływowych, pozwala na uzyskiwanie produktów spalania o dużej zawartości tlenków metali. Mogą one stanowić koncentraty metalurgiczne w procesach hutniczych. Przykładowo, żużle topione, powstające w procesie zgazowania w temperaturze $1500\text{--}2000^\circ\text{C}$ w reaktorze przepływowym, zawierają wysoką koncentrację związków kobaltu i manganu (Hycnar 2003). W tradycyjnych technologiach węglowych bardzo istotną staje się jednorodność fazowa oraz stabilność chemiczna pozyskiwanych odpadów. W przypadku żużli topionych (wysoka temperatura zgazowania węgla) uzyskuje się produkt jednorodny, natomiast popioły lotne charakteryzują się wysoką niestabilnością. Jednym z kierunków rozwiązania tego problemu jest powtórne dopalenie popiołów lotnych w reaktorach przepływowych. Pozwala to na ujednorodnienie i powtarzalność mineralogiczną oraz fazową otrzymanych produktów.

Obecnie dominującymi kierunkami zagospodarowania odpadów powstających w CTW są technologie ich mineralizacji, stosowane w reaktorach z suchym i ciekłym odprowadzeniem żużla oraz w procesach zgazowania pozostałości z przeróbki ropy naftowej (Hycnar 2003). Powstające bezpośrednio stopione żużle oraz stopione popioły lotne wykorzystywane są w przemyśle cementowym oraz do produkcji kruszywa i lekkich kompozytowych materiałów budowlanych (spienione materiały termoizolacyjne). Jest to związane ze składem chemicznym oraz właściwościami pucolanowymi, zbliżonymi do właściwości naturalnych minerałów cementotwórczych.

Procesy realizowane w CTW pozwalają na uzyskanie bezpiecznych wypełniaczy do betonów specjalnych, np. lekkich betonów izolacyjnych. Warto wspomnieć o coraz szerszym zastosowaniu tzw. **cenosfer** (mikrosfer), które pozyskiwane są jako uboczny produkt spalania węgla kamiennego w klasycznych paleniskach w elektrowniach lub elektrociepłowniach. Stanowią one frakcję ziarnową popiołów lotnych o gęstości pozornej mniejszej niż $1,0\text{ g/cm}^3$. Cząstki te są wypełnione gazami z procesu spalania węgla, tj. dwutlenkiem węgla oraz azotem. Jakość cenosfer zależy od ilości zanieczyszczeń powstających w procesie podstawowym, tj. ilości popiołu, żużla, niedopalonych części węgla, mazutu itp. (Pichór, Petri 2003). Cenosfery są doskonałym materiałem izolacyjnym i wypełniającym, wykorzystywanym w zaawansowanych technologiach kompozytowych (specjalne mieszanki gumowe, materiały ogniotrwałe i izolacyjne, bariery ekologiczne itp.). Dalsze badania nad wydzieleniem cenosfer powinny dotyczyć doskonalenia metod ich odzysku i uszlachetniania przy zadowalającym poziomie ekonomicznym przedsięwzięcia.

Wykorzystanie separatorów magnetycznych pozwala, m.in. na uzyskanie z popiołów, powstających podczas spalania węgla, wysokoprocentowych koncentratów żelazowych. W przypadku popiołów zawierających duże ilości tlenku glinu (około 25%),

opracowana została technologia otrzymywania aluminium z tego typu odpadów (Grzymek 1960). Ze względu na obecne ceny boksytów, stanowiących surowiec do produkcji aluminium, nie została ona jednak wdrożona.

W USA stosowane są technologie odzyskiwania substancji palnych z ubocznych produktów spalania węgla, co pozwala na niemal 100% odzysk energii z produktów węglowych oraz uzyskanie materiałów mineralnych o wysokim stopniu czystości. Uszlachetnione odpady poddane obróbce mechanicznej znalazły zastosowanie, m.in. w produkcji specjalnych cementów. W Polsce głównym kierunkiem zagospodarowania odpadów powstających w CTW jest produkcja cementu i kruszyw budowlanych. Pewną ilość wykorzystuje się także w górnictwie do wytwarzania materiałów podszkawkowych oraz sorbentów i materiałów filtracyjnych.

Odpowiednia modyfikacja popiołów lotnych pozwala na ich wykorzystanie w procesie sekwestracji CO₂. Szczególnie interesującym materiałem do wiązania CO₂ są popioły z kotłów fluidalnych, które stanowią znaczącą grupę odpadów mineralnych o wysokiej zawartości wolnego CaO, obecnie w niewielkim stopniu wykorzystywanym w gospodarce. Mineralną sekwestrację można zatem zaliczyć do metod niekonwencjonalnego zagospodarowania popiołów.

Istotnym problemem związanym z CTW są wody podprocesowe. Powstają one zarówno podczas podziemnego zgazowania węgla, jak i w reaktorach oraz instalacjach pozyskujących energię na powierzchni. Obecnie stan wiedzy na temat ich charakteru i interakcji ze środowiskiem nie jest dostateczny. Skład i ilość powstających ciekłych zanieczyszczeń w podziemnych procesach, zależy w głównej mierze od rodzaju (składu chemicznego i mineralnego) poddanego zgazowaniu węgla oraz rodzaju czynnika zgazowującego (Kapusta, Stańczyk 2011). Oprócz produktów pozyskiwanych w procesie zgazowania węgla, powstaje szereg związków organicznych, głównie węglowodorów aromatycznych i wielopierścieniowych, które przykładowo w warunkach procesu podziemnego zgazowania, wydzielają się w postaci kondensatów. W wysokiej temperaturze istnieje zagrożenie zwiększonej wymywalności jonów metali ciężkich do środowiska. Skalę problemu potwierdza fakt, że w badaniach prowadzonych w instalacji doświadczalnej w Kopalni Doświadczalnej „Barbara”, powstawało około 0,5 m³ wód kondensatów odpadowych na jedną tonę zgazowanego węgla (Kapusta, Stańczyk 2011). Wymóg ograniczania negatywnego oddziaływania na środowisko wód pirogenicznych narzuca konieczność określania sposobów unieszkodliwiania powstających ścieków. Jednym z rozwiązań może być wykorzystanie produktów odpadowych z powierzchniowego zgazowania węgla (żużli stopionych) do wiązania zanieczyszczeń z kondensatów poreakcyjnych i uzyskiwanie bezpiecznych produktów końcowych w postaci samozestalającej mieszaniny. Mieszanina ta może zostać wykorzystana do wypełniania podziemnych pustek poreakcyjnych.

Innym kierunkiem unieszkodliwiania ścieków otrzymanych ze zgazowania węgla jest wykorzystanie bakterii oraz procesów mikrobiologicznych. Na całym świecie, w tym także w Europie, realizowanych było kilkanaście projektów podziemnego zgazowania i upłynniania węgla. Tylko w jednym z nich podjęto próbę usuwania zanieczyszczeń ze środowiska z udziałem mikroorganizmów. Zastosowano bakterie heterotroficzne, posiadające zdolność do degradacji toksycznych produktów zgazowania

węgla (Covell, Thomas 1996). Drobnoustroje ryzosfery, tj. bakterie i grzyby strefy przykorzeniowej roślin, wydzielają enzymy, m.in. oksydazy i hydrolazy, które katalizują reakcje rozkładu substratów organicznych, zwłaszcza węglowodorów aromatycznych. Ze względu na takie właściwości konsorcja drobnoustrojów ryzosferowych wykorzystywana była w bioremediacji gruntów (Binet, Portal, Leyval 2000). Zastosowanie procesów mikrobiologicznych jest kierunkiem wyjątkowo perspektywnym zarówno w przypadku bioremediacji, jak i podczas unieszkodliwiania wód podprocesowych ze zgazowania węgla i jego biosolubilizacji. Warto również przeanalizować możliwości i opłacalność rozdziału frakcyjnego otrzymanego w tym procesie kondensatu poreakcyjnego na poszczególne składniki. Może to stanowić, w połączeniu z procesami mikrobiologicznymi, źródło cennych surowców dla przemysłu.

5. PODSUMOWANIE

Czyste technologie węglowe obejmują m.in.:

- technologie naziemnego i podziemnego zgazowania węgla,
- technologie nowoczesnego efektywnego spalania, w tym: spalanie pyłu węglowego, spalanie w złożu fluidalnym, w cyklu kombinowanym ze zgazowaniem, spalanie w technologiach nadkrytycznych i ultranadkrytycznych,
- technologie redukcji emisji zanieczyszczeń,
- technologie otrzymywania paliw silnikowych i produktów chemicznych z węgla metodami pośrednimi i bezpośrednimi.

Największe ilości odpadów stałych powstają w górnictwie oraz w przemyśle energetycznym w procesie spalania węgla w kotłach fluidalnych lub w tradycyjnych paleniskach pyłowych i rusztowych. Podczas zgazowania węgla wykorzystuje się reaktory ze złożem stałym lub przesuwным, reaktory fluidalne oraz reaktory przepływowe. W reaktorach ze złożem stałym, przesuwным lub w reaktorach fluidalnych otrzymywany jest żużel granulowany, popiół lotny i koksik. W reaktorach przepływowych składniki mineralne w wysokiej temperaturze ulegają stopieniu, tworząc żużel topiony, który jest neutralny wobec środowiska, nietoksyczny i nierozpuszczalny w wodzie. Koksik i popiół lotny, zawierający tlenki metali alkalicznych, są zawracane do reaktora. Produkty spalania stanowią niepalny, nieorganiczny materiał w postaci popiołu lotnego, popiołu dennego, żużla kotłowego oraz produktu odsiarczania spalin.

Uboczne, gazowe produkty spalania węgla we wszystkich procesach to:

- dwutlenek węgla,
- tlenek węgla,
- tlenki azotu,
- tlenki siarki,
- pierwiastki śladowe (rtęć, selen, arsen),
- pyły, które powinny być traktowane jako zanieczyszczenia stałe.

Zanieczyszczenia i ścieki powstające w procesach czystych technologii węglowych pochodzą przede wszystkim z reaktorów ze złożem fluidalnym oraz zgazowania węgla. W przypadku reaktorów ze złożem fluidalnym pył zawarty w odfiltrowanym gazie usu-

wany jest w płucze wodnej. Zanieczyszczona woda, oprócz zawiesiny pyłów, zawiera również wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne. Woda kierowana jest do oczyszczalni mechanicznych oraz biologicznych. Dużym zagrożeniem dla środowiska są wody procesowe powstające podczas podziemnego zgazowania węgla, które zawierają liczne zanieczyszczenia w postaci organicznych związków aromatycznych: benzenu, toluenu, etylobenzenu, ksylenów (BTEX), fenoli, amoniaku, cyjanków oraz WWA.

Kierunki i możliwości zagospodarowania odpadów z CTW przedstawia tabela 1.

Tabela 1. Kierunki zagospodarowania odpadów powstających w czystych technologiach węglowych

CTW	Powstający odpad/produkt	Sposoby wykorzystywania/kierunki zagospodarowania i unieszkodliwiania odpadu/produktu
1. Zgazowanie węgla (naziemne i podziemne)		
w złożu stałym lub przesuwnym w złożu fluidalnym w reaktorach strumieniowych w reaktorach z ciekłą kapielą CRIP εUCG	żużel topiony	produkcja spoiw budowlanych i drogowych, materiał podsadzkowy, kruszywo do betonu i elementów budowlanych, produkcja wełny mineralnej i klinkieru, wypełniacz wyrobisk górniczych, posypka do produkcji papy, spoiwa bezcementowe
	żużel granulowany	surowiec do produkcji cementu, kruszywo do produkcji betonu i elementów budowlanych, materiał ścienny do obróbki powierzchni metalowych
	popiół lotny	produkcja spoiw budowlanych, dodatek do betonów, budownictwo drogowe, dodatek do bloczków betonowych i półfabrykatów betonowych, produkcja klinkieru cementowego i ceramiki, dodatek do górniczych materiałów podsadzkowych
	koksik	wykorzystywany jako dopalacz, może być brykietowany
	balast mineralny	zawracany do procesów i dopalany, może być wykorzystywany na składowiskach odpadów (zgodnie z <i>Rozporządzeniem z dnia 7 września 2005 r. dotyczącym kryteriów oraz procedur dopuszczania odpadów do składowania na składowisku danego typu</i>) jako warstwa przesyłowa lub bezpośrednio składowany
	wody procesowe zawierające BTEX, fenole, WWA, cyjanki, azot ogólny, metale ciężkie	najbardziej perspektywiczne jest wykorzystanie procesów mikrobiologicznych i zastosowanie drobnoustrojów ryzoferowych (wydzielając enzymy, tj. oksydazy, hydrolazy i inne rozkładające się zanieczyszczenia)
gaz syntezowy	wytwarzanie ciekłych paliw i surowców energetycznych, stosowany w przemyśle chemicznym jako surowiec do produkcji wielu podstawowych surowców chemicznych, takich jak np. metanol, wodor, amoniak	
2. Nowoczesne techniki spalania		
spalanie pyłu węglowego spalanie w cyklu kombinowanym ze zgazowaniem technologie nadkrytyczne i ultranadkrytyczne	gaz syntezowy	zastosowanie takie jak w punkcie 1
	pozostałość mineralna	przemysł cementowy i materiały budowlane, wykorzystanie w procesach sekwestracji (karbonatyzacji) oraz do sporządzania mieszanin prewencyjnych i gaśniczych, wykorzystywanych, np. na składowiskach odpadów powęglowych, produkcja nanomateriałów (filtracja, separacja, adsorpcja)
3. Technologie redukcji emisji		
technologie i urządzenia odpylające technologie odsiarczania spalin (metody suche, półsuche i mokre) technologie redukcji NO _x technologie wychwytywania CO ₂	związki organiczne i nieorganiczne z procesów oczyszczania gazów odlotowych	przemysł materiałów budowlanych (gipsy), surowce dla przemysłu chemicznego, składowanie na składowiskach (zgodnie z <i>Rozporządzeniem z dnia 7 września 2005 r. dotyczącym kryteriów oraz procedur dopuszczania odpadów do składowania na składowisku danego typu</i>)
4. Otrzymywanie paliw silnikowych i produktów chemicznych z węgla z wykorzystaniem metod pośrednich i bezpośrednich		
Metoda Fischera-Tropscha (pośrednie upłynianie węgla)	gazowe, ciekłe i stałe produkty zgazowania węgla	przemysł chemiczny, petrochemiczny, motoryzacyjny

5. WNIOSKI

1. Właściwości fizykochemiczne odpadów powstających podczas stosowania czystych technologii węglowych są uzależnione od warunków prowadzenia procesów. Dominującym czynnikiem jest temperatura, w której prowadzony jest proces.
2. Popioły lotne, w tym także tlenki metali i koksik mogą być wykorzystywane przez zawrócenie do reaktorów i dopalenie.
3. Żużle topione oraz popioły lotne z procesów zgazowania i spalania paliw można wykorzystywać m.in. do produkcji cementu, spoiw (bezcementowych i niskoceementowych), kruszyw lekkich i materiałów termoizolacyjnych, elementów budowlanych i koncentratów metali oraz jako kruszywa budowlane, materiał podsadzkowy i filtracyjny. Niezagospodarowane żużle topione można bezpiecznie składować.
4. Żużle granulowane i popioły lotne z reaktorów z suchym odprowadzaniem żużla są w większości zawracane i dopalane w palenisku fluidalnym. Pozostałość z procesu może być wykorzystywana w rolnictwie, jako nawozy i biostymulatory lub poddana brykietowaniu i zeskładowana.
5. Problem gazowych i pyłowych zanieczyszczeń powietrza powstałych podczas spalania paliw węglowych rozwiązywany jest przez stosowanie technologii ich redukcji oraz urządzenia odpylające o wysokiej skuteczności (powyżej 99,5%).
6. Powszechnie stosowane są skuteczne metody mokrego i suchego odsiarczania spalin, gdzie produktami są siarczany wapnia i gips.
7. Zmniejszenie emisji tlenków azotu osiągane jest przez stosowanie palników niskoemisyjnych, spalanie wielostopniowe oraz przez selektywne metody katalityczne i niekatalityczne. Nowoczesne technologie pozwalają zmniejszyć emisję tlenków azotu o 90%.
8. Redukcję emisji CO oraz CO₂ można osiągnąć przez doskonalenie procesów i technik spalania. Dwutlenek węgla może być separowany, transportowany i składowany lub zatłaczany, np. do górotworu, gdzie możliwości składowania szacuje się na około 75 lat.
9. Perspektywnym kierunkiem unieszkodliwiania ścieków powstających, zwłaszcza podczas podziemnego zgazowania węgla, jest rozwój i wykorzystanie procesów mikrobiologicznych. Opierają się one na enzymatycznym rozkładzie aromatycznych i alifatycznych substancji organicznych. Procesy te mogą być wykorzystywane również do bioremediacji i solubilizacji węgla.

Literatura

1. Binet P., Portal J.M., Leyval C. (2000): Fate of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in the rhizosphere and mycorrhizosphere of ryegrass. *Plant and Soil* Vol. 227, s. 207–213.
2. Brożyna M., Mazurkiewicz M. (2000): Możliwości wykorzystania odpadów z palenisk fluidalnych. *Materiały Szkoły Gospodarki Odpadami*, Rytro.
3. Covell J.R., Thomas M.H. (1996): Combined air sparge and bioremediation of an underground coal gasification site. *Ninth Annual IGT Symposium on Gas, Oil and Environmental Biotechnology and Site Remediation Technology*. Colorado, Paper Number: DOE/MC/31346-97/C0830.

4. DeGraeve G.M., Overcast R.L., Bergman H.L. (1980): Toxicity of underground coal gasification condenser water and selected constituents to aquatic biota. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* Vol. 9, s. 543–555.
5. Gajda A., Barc W., Jaworski W. (1999): Przegląd krajowych rozwiązań instalacji odsiarczania i odazotowania spalin. *Biuletyn Miesięczny* nr 12 (102), Wydaw. PSE SA.
6. Gawlicki M., Roszczynialski W. (2000): Nowe elementy w gospodarce odpadami energetycznymi. *Materiały Szkoły Gospodarki Odpadami*, Ryto.
7. Grzymek J. (1960): Patent PL nr 43444 z dn. 20.09.1960.
8. Hycnar J.J. (2003): Produkty uboczne zgazowania paliw stałych. Popioły z energetyki. X Jubileuszowa Międzynarodowa Konferencja. Warszawa, 14–17 października 2003 r.
9. Hycnar J.J. (2006): Czynniki wpływające na właściwości fizykochemiczne i użytkowe stałych produktów spalania paliw w paleniskach fluidalnych. Katowice, Wydaw. Górnicze.
10. Hycnar J.J. (2007): Aspekty ekologiczne procesu zgazowania węgla. *Polityka Energetyczna* T. 10, z. 2.
11. Kapusta K., Stańczyk K., Korczak K., Pankiewicz M., Wiatowski M. (2010): Wybrane aspekty oddziaływania procesu zgazowania węgla na środowisko wodne. *Prace Naukowe GIG. Górnictwo i Środowisko* nr 4, s. 17–27.
12. Kapusta K., Stańczyk K. (2011): Pollution of water during underground coal gasification of hard coal and lignite. *Fuel* Vol. 90, s. 1927–1934.
13. Liu S., Wang Y., Yu L., Oakey J. (2006): Volatilization of mercury, arsenic and selenium during underground coal gasification. *Fuel* Vol. 85, s. 1550–1558.
14. Lorenz U. (2005): Skutki spalania węgla kamiennego dla środowiska przyrodniczego i możliwości ich ograniczania. *Materiały Szkoły Eksploatacji Podziemnej. Sympozja i Konferencje* nr 64. Kraków, Wydaw. IGSMiE PAN.
15. Łączny M.J. (2011): Fenomenologiczne ujęcie problematyki wykorzystania ubocznych produktów spalania węgla. *Popioły z energetyki*, Zakopane, s. 25–35.
16. Łączny M.J. (1983): Model emisji zanieczyszczeń ze składowisk odpadów energetycznych do wód podziemnych. Warszawa, IKŚ.
17. Pichór W., Petri M. (2003): Właściwości mikrosfer pozyskanych jako uboczny produkt spalania węgla kamiennego. *Ceramika* T. 80.
18. *Polityka energetyczna Polski do 2030 roku*. Warszawa, Ministerstwo Gospodarki 2009 <http://www.mg.gov.pl/Gospodarka/Energetyka/Polityka+energetyczna/>
19. Rozporządzenie (2005): Rozporządzenie Ministra Gospodarki i Pracy z dnia 7 września 2005 r. w sprawie kryteriów oraz procedur dopuszczania odpadów do składowania na składowisku danego typu. *Dz. U.* Nr 186, poz. 1553 z późn. zm.
20. Serzysko A. (2009): Znaczenie rozwoju technologii CCS w Polsce. *Zmiany klimatu – wyzwania dla gospodarki*. Warszawa, Centrum Stosunków Międzynarodowych.
21. Stańczyk K. (2008): Czyste technologie użytkowania węgla. Katowice, Główny Instytut Górnictwa.
22. Strzyszczyński Z. (2004): Ocena przydatności i zasady stosowania różnorodnych odpadów do rekultywacji zwałowisk oraz terenów zdegradowanych działalnością przemysłową. *Zabrze, IPIŚ PAN*.
23. Troppo J. (2011): Przegląd praktyki zagospodarowania popiołu ze spalania węgla w Stacjach Zjednoczonych. *Popioły z energetyki*, Zakopane, s. 9–22.