

Możliwości i ograniczenia w wykorzystaniu klasycznego procesu koksowania jako metody utylizacji odpadów przemysłowych

Andrzej Koszorek, Andrzej Mianowski
Politechnika Śląska w Gliwicach

Recenzent: *Tadeusz Piecuch*
Politechnika Koszalińska

1. Wstęp

W chwili obecnej działa w Polsce 12 koksowni, trzy z nich to samodzielne zakłady, a jeden jest kombinatem, natomiast trzy koksownie są przyhutnicze. W ciągu ostatnich 10 lat ilość produkowanego koksu wyraźnie maleje (Tabela 1). Przewiduje się że w roku 1999 produkcja koksu osiągnie wartość około 9 mln Mg i w ciągu najbliższych lat ustabilizuje się na tym poziomie [1, 2].

Tabela 1. Produkcja koksu w Polsce w latach 1987÷1998 wg [2]

Table 1. Coke production in Poland in the years 1987÷1998 according to [2]

| Rok | 1987 | 1988 | 1989 | 1990 | 1991 | 1992 | 1993 | 1994 | 1995 | 1996 | 1997 | 1998 |
|--------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Produkcja koksu, ogółem mln Mg | 15,7 | 16,6 | 16,3 | 13,4 | 11,4 | 11,0 | 10,2 | 11,2 | 11,7 | 10,3 | 10,5 | 9,7 |

Aby wyprodukować tę ilość koksu koksownie muszą poddać procesowi koksowania prawie 12 mln Mg węgla. Wykorzystanie tego procesu do utylizacji odpadów przemysłowych poprzez wprowadzenie ich w formie mikrodotyków (do 1% wagowego) do koksowanych mieszanek węglowych pozwoliło by - teoretycznie - na eliminację do 120 tys. Mg odpadów rocznie. Te rozważania ilościowe, jak również znajomość parametrów procesu koksowania (temperatura ścian komory > 1200°C, redukujące środowisko, duża liczba wydzielających się reaktywnych związków [3, 4]) oraz możliwość doboru odpowiedniego składu mieszanki węglowej skłaniają do poważnego zastanowienia się nad wyko-

rzystaniem omawianego procesu jako alternatywnego sposobu eliminacji odpadów przemysłowych [5, 6].

Należy jednak pamiętać, że w trakcie procesu koksowania (pomimo licznych działań modernizacyjnych [7]) występuje na terenie koksowni z urządzeń technologicznych emisja wielu substancji negatywnie oddziaływujących na stan środowiska naturalnego. Do atmosfery przedostają się pyły węglowe i koksove oraz toksyczne gazy (takie jak: CO, NH₃, H₂S, HCN, SO₂), pary nisko- i wysokowrzących węglowodorów aromatycznych (WWA) [8÷11], a do rzek odprowadzane są wysoko zasolone ścieki koksownicze [12, 13]. Wprowadzenie do koksowanych mieszanek węglowych mikrododatki pewnych związków chemicznych może powodować znaczące zmiany w składzie wydzielającego się z komory koksowniczej surowego gazu koksowniczego. Mogą też zmienić się w produktach koksowania zawartości między innymi: związków azotu [14], chloru [15, 16] i siarki [17]. W przypadku dodatków nieorganicznych może nastąpić wzrost zawartości popiołu w otrzymanywanym koksie. Należy również liczyć się ze zmianami niektórych właściwości otrzymanywanym w tych procesach koksów, np. reakcyjności, wytrzymałości mechanicznej, zawartości popiołu, zawartości alkaliów [16]. Dlatego też przed wykorzystaniem procesu koksowania do utylizacji wybranego odpadu należy kompleksowo przeanalizować jakie skutki uboczne może przynieść takie działanie.

2. Dotychczasowe próby utylizacji odpadów przemysłowych w procesie koksowania

Próby dodawania do wsadu węglowego odpadu przemysłowego celem jego utylizacji, przy jednoczesnym wykorzystaniu tego odpadu jako czynnika zmniejszającego zasolenie koksowniczych wód ściekowych przeprowadzono w Zakładach Koksowniczych im. Powstańców Śląskich w Zdieszowicach (obecnie Zakłady Koksownicze „Zdzieszowice” Sp. z o.o.). Przeprowadzono próby przemysłowe w skali baterii i skrzynkowej oraz zlecono badania w skali laboratoryjnej [18-20]. Próby przemysłowe zostały przeprowadzone w dwóch okresach od lipca do października 1990 i od marca do lipca 1991 roku na bateriach nr1-6 produkujących wówczas koks przemysłowo-opałowy. Wykorzystano w tych próbach odpadowy roztwór poprodukcyjny z Zakładów Tworzyw Sztucznych „Ząbkowice - ERG”. Stosowany w koksowni roztwór odpadowy zawierał przeciętnie około 35% rodanku sodu, około 25% mrówczanu sodu, około 6% substancji redukujących, około 0,5% siarczku sodu i 0,0015% cyjanku sodu. W trakcie trwania tych prób zużyto 1600 Mg roztworu „rodankowego”. Według opinii biegłych rzeczoznawców [21, 22], przy stosowaniu dawki 20 kg roztworu soli na 1 Mg mieszanki węglowej, nastąpiło odsolenie wód

koksowniczych o $56 \pm 4\%$ i obniżyło się stężenie chlorków w wodzie pogazowej z $6 \pm 1\text{g/dm}^3$ do $3 \pm 1\text{g/dm}^3$. Z uwagi na brak stosownych umów prawnych pomiędzy jednostkami uczestniczącymi w prowadzonych wówczas badaniach zostały one przerwane i nie udało się ich wznowić w późniejszym czasie.

W ostatnim okresie czasu podjęto szereg prób rozwiązania poważnego dla dzisiejszej gospodarki problemu zagospodarowania odpadów tworzyw sztucznych na drodze ich degradacji pirolitycznej. Szczególnym problemem są odpady niesegregowanych tworzyw zawierające w swym składzie chlorowce (głównie chlor). W trakcie spalania takich odpadów wydziela się chlorowódor (lub inne halogenowodorki), a niewłaściwie dobrane parametry procesu mogą powodować powstawanie znacznych ilości dioksyn [23]. Tego typu odpady mogą być utylizowane w procesie koksowania lub energetyce zawodowej po uprzedniej wstępnej obróbce termicznej w ciężkich pozostałościach i/lub olejach karbo- lub petrochemicznych celem uzyskania formy umożliwiającej łatwe ich dozowanie do wsadu lub namiaru węglowego. Badania nad tym zagadnieniem w skali przemysłowej prowadzone są w Instytucie Chemicznej Przeróbki Węgla w Zabrze - Biskupicach (KARBOTERM[®]) oraz na Wydziale Paliw i Energii Akademii Górniczo Hutniczej w Krakowie. Do wsadu węglowego dodaje się je w ilości 5÷10% [24-27].

Powszechnym działaniem w koksowniach jest okresowa utylizacja w komorach koksowniczych produktów ubocznych powstających w procesach oczyszczania surowego gazu koksowniczego np. odpadów powstających w procesie katalitycznego odsiarczania gazu czy też smółek sytnikowych.

3. Wpływ wybranych odpadów przemysłowych na zmiany emisji chloru i siarki w procesie koksowania wsadu węglowego

W procesie koksowania węgla - w zależności od parametrów tego procesu - w następstwie termicznej przemiany organicznej i nieorganicznej substancji węglowej, zawarty w węglu chlor w ilości 40÷60% [28] i siarka w ilości 30%÷70% [3, 29] uchodzą z komory koksowniczej wraz z surowym gazem koksowniczym. Przeprowadzone na substancjach modelowych doświadczenia w skali laboratoryjnej, jak i w skali przemysłowych prób skrzynkowych, wykazały że dodatek niektórych związków chemicznych w sposób znaczący, choć czasami niejednakowy lub przeciwstawny, wpływa na emisję siarki i chloru w procesie koksowania [16, 17]. Wśród substancji modelowych zastosowanych jako mikrodotatki największy wpływ na obniżenie emisji chloru i siarki w grupie wodorotlenków wykazał $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Obniża on emisję (liczoną jako zmianę w stosunku do emisji pierwiastka w procesie koksowania bez dodatku) chloru o 23,3% i siarki o 43%. W dalszej kolejności w szeregu malejącej skuteczności

znajdują się KOH, NaOH, Fe(OH)₃. Nietypowe zachowanie wykazał Mg(OH)₂ który zwiększając emisję chloru o 2,3% zmniejsza emisję siarki o 40%.

Dodatki soli kwasów organicznych w większym stopniu zmniejszają emisję chloru niż siarki, np. mikrododatek mrówczanu wapnia ogranicza emisję chloru o 33,5%, a siarki tylko o 14,1%. Podobne działanie wykazują krzemiany, np. mikrododatek cementu portlandzkiego 35 obniża emisję chloru o 36,5%, a siarki o 7,1%. Dodatki zawierające w swym składzie jony amonowe zwiększają o kilka procent emisję chloru i siarki.

3.1. Część eksperymentalna

W celu ustalenia w jaki sposób odpady przemysłowe o różnym składzie wpływają na zmiany emisji chloru i siarki w procesie laboratoryjnego koksovania mieszanek węglowych przeprowadzono serię 18 doświadczeń. Doświadczenia polegały na ogrzewaniu umieszczonej w retorcie Jenknera odpowiednio spreparowanej mieszanki węglowej o masie 1kg i gęstości nasypowej 1kg/dm³ od temperatury otoczenia (około 20°C) do osiągnięcia temperatury 1000°C w rdzeniu wsadu. Czas koksovania wynosił 6 godzin. Jako mieszankę wyjściową stosowano mieszanki węgla koksujących typu 35 i 34 (*mieszanka węglowa I^a i I^b*: uziarnienie 100% poniżej 3 mm, A^d = 7%, V^{daf} = 30%, W^a = 1,5%, Cl^d = 0,31%^a i Cl^d = 0,25%^b, S^d = 0,78%). Do tej mieszanki wprowadzano w kolejnych doświadczeniach w formie mikrododatków (1% wag., w przypadku roztworów wodnych w przeliczeniu na suchą masę) szereg odpadów przemysłowych. Były to:

- roztwór odpadowy z ZTS ERG w Ząbkowicach - zawierał głównie 35% NaSCN i 25% HCOONa,
- około 10-cio% odpadowy ług sodowy z mycia instalacji w Fabryce Farb i Lakierów "POLIFARB" w Cieszynie oraz ten ług z dodatkiem wiórów sosnowych (1:1),
- pyły kominowe z Cementowni "WIEK" w Ogrodzieńcu - zawierały ~40% związków wapnia w przeliczeniu na CaO,
- prasowane błoto defekosaturacyjne z Cukrowni "CEREKIEW" w Ciężkowicach Śl. - zawierało ~50% związków wapnia w przeliczeniu na CaO,
- odpad z procesu produkcji aluminium metodą Kwiatkowskiego z Zakładów w Trzebini (zawierał głównie *belit* 2CaO·SiO₂)- jako samodzielny dodatek oraz w mieszaninie z CaO (2:1),
- odpadową wodę kwaśną z Wydziału Produkcji Kaprolaktamu Zakładów Azotowych w Tarnowie, zobojętnioną wodorotlenkiem potasu i dziesięciokrotnie zateżoną - zawierała ~35% HCOOK,

— odpadowy roztwór 10-cio% ługu sodowego z procesu przemywania benzolu surowego po rafinacji kwasowej z Zakładów Chemicznych “BLACHOWNIA” S.A. w Blachowni Śląskiej,

— wodę pogazową z Z.K. “KNURÓW” zatężoną do stosunku 10:1 - zawierała około 27 g Cl i 36 g amoniaku całkowitego w 1 dm³,

W kolejnych doświadczeniach do koksowanej mieszanki węglowej wprowadzono w formie dodatków mieszaninę dwóch odpadów lub odpadu i substancji modelowej (odpady skojarzone) oraz termolizaty tworzyw sztucznych (mieszanka odpadowych tworzyw sztucznych z pakiem ze smoły węglowej). Dodatkami tymi były:

— wiórki z PCW otrzymane z rury kanalizacyjnej firmy “VAVIM” Buk (3 g) wraz z cementem portlandzkim 35 (7 g),

— mieszaninę 1 części prasowanego błota defekosaturacyjnego z Cukrowni “CEREKIEW” z 3 częściami odpadowej wody kwaśnej z Wydziału Kaprolaktamu z Zakładów Azotowych w Tarnowie (zawierała 7% HCOOH) w ilości 60 g,

— odpadową wodę kwaśną z Wydziału Kaprolaktamu z Zakładów Azotowych w Tarnowie (zawierała 7% HCOOH) w ilości 50 cm³ + KOH w ilości 10 g,

— zatężony (10:1) roztwór wody pogazowej z Z.K. “KNURÓW” w ilości 10 cm³ + odpadowy roztwór ługu sodowego z procesu przemywania benzolu surowego po rafinacji kwasowej z Zakładów Chemicznych “BLACHOWNIA” w ilości 10 cm³ + 30 cm³ H₂O.

— 5% (50 g) i 10% (100 g) termolizatu (IChPW, Zabrze), otrzymanego w wyniku stopienia 350g paku ze smoły koksowniczej z 650g odpadowych tworzyw sztucznych (50% polietylen, 20% polipropylen, 10% polistyren, 15% politereftalan etylu, 5% polichlorek winylu),

— 5% termolizatu (Wydział Paliw i Energii Akademii Górniczo-Hutniczej, Kraków), otrzymanego w wyniku wymieszania w podwyższonej temperaturze paku ze smoły koksowniczej z odpadami tekstylnymi i wiórami drzewnymi (nie zawierał PCW).

W wyniku prowadzonych doświadczeń otrzymywano każdorazowo stałą pozostałość w retorcie - koks, emulsję smołowo-wodną z odbieralnika oraz wodę z wodnej płuczki gazowej. Po zakończeniu doświadczenia we wszystkich tych produktach oznaczano zawartość chloru, a w koksie również zawartość siarki. Emisję chloru i siarki w procesie koksowania mieszanki zawierającej określony mikrododatek określano jako umowną emisję względną chloru E_{Cl} lub siarki E_S zdefiniowaną odpowiednio wzorami:

$$E_{Cl} = (1 - m_i / m_0) \cdot 100 \quad (1) \text{ i } E_S = (1 - m_{iS} / m_{0S}) \cdot 100 \quad (2) \quad [\%]$$

gdzie:

- m_0 - wagowa zawartość chloru w koksowanej mieszance węglowej [g].
- m_{0S} - wagowa zawartość siarki w koksowanej mieszance węglowej [g].
- m_i - masa chloru w koksie otrzymanym w wyniku koksowania bazowej mieszanki węglowej z dodatkiem w *i*-tym doświadczeniu [g].
- m_{iS} - masa siarki w koksie otrzymanym w wyniku koksowania bazowej mieszanki węglowej z dodatkiem w *i*-tym doświadczeniu [g].

Zmiany emisji chloru lub siarki w procesie koksowania mieszanki węglowej na skutek wprowadzenia do jej składu dodatków/mikrododatków w porównaniu z emisją chloru lub siarki dla mieszanki bazowej koksowanej bez dodatków określano odpowiednio jako względną emisję chloru ΔE_{Cl} oraz względną emisję siarki ΔE_S :

$$\Delta E_{Cl} = [(m_{Cl} - m_i) / m_{Cl}] \cdot 100 \quad (3) \text{ i } \Delta E_S = [(m_{Si} - m_{iS}) / m_{Si}] \cdot 100 \quad (4) \quad [\%]$$

gdzie:

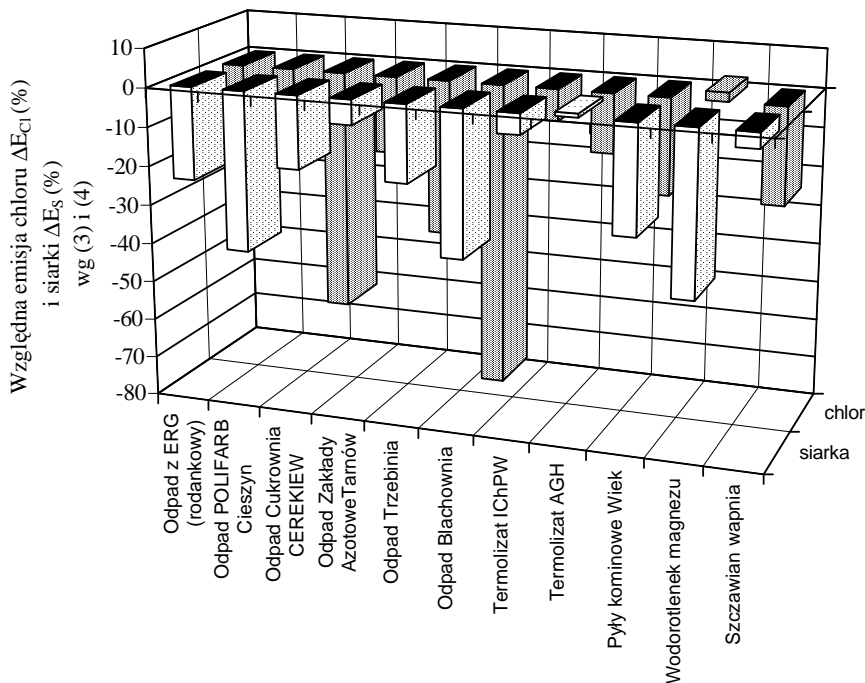
- m_{Cl} - masa chloru w koksie otrzymanym w wyniku koksowania mieszanki węglowej bez dodatków [g],
- m_{Si} - zawartość siarki w koksie otrzymanym z mieszanki bez dodatków

[g].

Wybrane wyniki przeprowadzonych doświadczeń - charakterystyczne dla pewnych grup odpadów - przedstawiono na rys. 1.

3.2. Omówienie wyników

Wprowadzenie do koksowanej w skali laboratoryjnej mieszanki węglowej mikrododatku odpadu rodankowego z ZTS "Ząbkowice - ERG" spowodowało zmniejszenie emisji chloru o $\Delta E_{Cl} = -16,5\%$ i siarki o $\Delta E_S = -23,8\%$. Można przypuszczać na podstawie wcześniejszych doświadczeń z substancjami modelowymi że głównym składnikiem redukującym emisje chloru i siarki jest zawarty w odpadzie w ilości około 25% mrówczan sodu.



Rys. 1. Zmiany emisji chloru ΔE_{Cl} i siarki ΔE_S w procesie laboratoryjnego koksowania mieszanek węglowych z wybranymi mikrodotatkami odpadów przemysłowych i substancji wzorcowych

Fig. 1. Changes of chlorine emission ΔE_{Cl} and sulphur ΔE_S during the process of laboratory coking of coal mixtures with selected microadditions of industrial wastes and standard substances

Mikroddatek roztworu odpadowego lugu z fabryki farb spowodował spadek emisji chloru jedynie o $\Delta E_{Cl} = -7,4\%$ i siarki aż o $\Delta E_S = -41,0\%$. Niska skuteczność działania tego dodatku w stosunku do chloru wynika przypuszczalnie z faktu, że większość zawartego w nim sodu była związana w formie soli kwasów organicznych powstałych na skutek zmydlania wymytych z czyszczonych instalacji żywic używanych jako baza w procesie produkcji farb. Natomiast wysoka skuteczność w stosunku do siarki wynika przypuszczalnie z obecności w odpadzie metali ciężkich (składniki sykatyw) tworzących stosunkowo trwałe połączenia siarczkowe. Ciekawy efekt nastąpił po dodaniu do mieszanki węglowej wraz z testowanym odpadem 1% wiórów sosnowych. W tym przypadku emisja chloru spadła o $\Delta E_{Cl} = -18,6\%$, a siarki tylko o $\Delta E_S =$

Środkowo-Pomorskie Towarzystwo Naukowe Ochrony Środowiska ————— 33

-24,7%. Zjawisko to można tłumaczyć powstawaniem w warunkach koksowania mieszanki węglowej kwasu szczawiowego, który powoduje rozpad soli sodowych wyższych kwasów tłuszczowych i części siarczków.

Wprowadzony do koksowanej mieszanki węglowej 1%-owy dodatek pyłów kominowych z Cementowni "WIEK" powodował, pomimo zawartych w nim chlorków, spadek emisji chloru o $\Delta E_{Cl} = -24,6\%$, a siarki o $\Delta E_S = -27,5\%$. Można przypuszczać że powodem tego skutecznego działania były zawarte w pyłe składniki cementu, jak również obecny w nim aktywny tlenek wapnia.

Skutecznym mikrodotadkiem obniżającym emisję chloru o $\Delta E_{Cl} = -61,9\%$ okazało się błoto defekosaturacyjne z Cukrowni „CEREKIEW”. Duża zawartość w nim aktywnego wodorotlenku wapnia, oraz soli wapniowych niskocząsteczkowych wielokarboksyłowych kwasów organicznych (np. pochodne wapniowe kwasu cytrynowego) powodują tak znaczącą skuteczność tego odpadu. W przypadku siarki odpad ten był o wiele mniej skuteczny, gdyż emisja siarki spadła jedynie o $\Delta E_S = -18,7\%$. Jest to wynik zgodny z doświadczeniami na substancjach modelowych.

Zobojętniony wodorotlenkiem potasu i zateżony (10:1) odpad kwaśnej wody z Wydziału Produkcji Kaprolaktamu z Zakładów Azotowych w Tarnowie, który zawierał około 35% mrówczanu potasu obniża emisję chloru w procesie laboratoryjnego koksowania mieszanki węglowej o $\Delta E_{Cl} = -19,8\%$ i siarki o $\Delta E_S = -6,3\%$. Przeszkodą w uzyskaniu lepszej skuteczności tego dodatku jest przypuszczalnie wysoka zawartość w nim azotu organicznego (resztki kaprolaktamu), który, jak wykazały wcześniejsze badania na substancjach modelowych, działa przeciwnie do mrówczanu potasu zwiększając emisję chloru i siarki [16].

Mikrodotadek odpadu z produkcji aluminium metodą Kwiatkowskiego, zawierający głównie belit ($2CaO \cdot SiO_2$) jeden ze składników cementów portlandzkich, potwierdził uzyskaną w badaniach na substancjach modelowych wysoką skuteczność tego typu dodatków w stosunku do związków chloru. Odpad ten obniżał emisję chloru o $\Delta E_{Cl} = -22,2\%$, a siarki zaledwie o $\Delta E_S = -3,5\%$. Wprowadzenie z tym odpadem dodatkowo do mieszanki węglowej 0,5% tlenku wapnia powoduje obniżenie emisji chloru w procesie laboratoryjnego koksowania o $\Delta E_{Cl} = -38,9\%$, a siarki o $\Delta E_S = -19,7\%$.

Mikrodotadek odpadowego roztworu ługu sodowego z przemycania benzolu po rafinacji kwasowej z Zakładów Chemicznych "BLACHOWNIA" powoduje obniżenie emisji chloru o $\Delta E_{Cl} = -77,8\%$ oraz siarki o $\Delta E_S = -37,3\%$.

Dodatek zateżonej (10:1) wody pogazowej z Koksowni "KNURÓW" wykazał że cały zawarty w niej wysoki ładunek chlorków pozostaje w koksie nie powodując wzrostu emisji tego pierwiastka w procesie laboratoryjnego

koksowania mieszanki węglowej. Zwiększyła się natomiast emisja związków siarki i to aż o $\Delta E_S = +26,7\%$. Doświadczenie to potwierdziło możliwość obniżenia zasolenia koksowniczych wód ściekowych poprzez zateżenie wody odbieralnikowej i zawracanie jej do wsadu węglowego [30].

Wprowadzenie do koksowanej w skali laboratoryjnej mieszanki węglowej dodatku skojarzonego w postaci wiórek PCW z cementem portlandzkim 35 spowodowało zatrzymanie w koksie całego dodatkowego ładunku chloru wniesionego z polichlorkiem. Jednocześnie spadła całkowita emisja chloru E_{Cl} z 46,6% do 38,3%. ($\Delta E_{Cl} = -69,5\%$). Względna emisja siarki spadła jedynie o $\Delta E_S = -7,1\%$.

Dodatek skojarzony składający się z prasowanego błota defekosaturacyjnego i odpadowej wody kwaśnej z Wydziału Produkcji Kaprolaktamu spowodował obniżenie emisji chloru w procesie laboratoryjnego koksowania tej mieszanki o $\Delta E_{Cl} = -28,6\%$, natomiast względna emisja siarki zmalała jedynie o $\Delta E_S = -3,2\%$. Również skojarzenie *odpadowej wody kwaśnej* z wodorotlenkiem potasu powoduje w efekcie obniżenie emisji chloru w omawianym procesie o $\Delta E_{Cl} = -19,8\%$, a siarki o $\Delta E_S = -6,3\%$.

Połączenie zateżonego (10:1) roztworu wody pogazowej z Koksowni "KNURÓW" z odpadowym ługiem po przemywaniu benzolu surowego po rafinacji kwasowej z Zakładów Chemicznych "BLACHOWNIA" S. A. i wprowadzenie tego dodatku skojarzonego do wsadu węglowego przyniosło również pozytywny efekt. Nastąpiło związanie w strukturach powstałego koks dodatkowej ilości chlorków wprowadzonej z zateżoną wodą pogazową, a emisja chloru obniżyła się nieznacznie o około $\Delta E_{Cl} = -3\%$, siarki o $\Delta E_S = -3,9\%$.

Przyjęta na wstępie koncepcja łączenia odpadów celem ich utylizacji w procesie koksowania wsadu węglowego bez negatywnych następstw związanych ze zwiększoną emisją chloru znalazła pełne potwierdzenie w wynikach przeprowadzonych doświadczeń. Postępowanie takie znacznie poszerza możliwości utylizacji na drodze wprowadzenia do wsadu węglowego trudnych do zagospodarowania odpadów przemysłowych.

Dodatek termolizatu (5%) zawierającego 3,25% polichlorku winylu (IChPW, Zabrze) zwiększa umowną emisję względną chloru E_{Cl} z 49,8% do 53,1%, a dodatek 10% tego termolizatu zwiększa tę emisję z 52,9 do 54,9%. Natomiast dodatek termolizatu (5%) nie zawierającego chloru (AG-H, Kraków) obniża emisję chloru o $\Delta E_{Cl} = -15,2\%$. W tym przypadku emisja siarki praktycznie nie ulega zmianie ($\Delta E_S = +1\%$).

Przeprowadzone doświadczenia pozwalają stwierdzić że zmiany w emisji chloru w procesie laboratoryjnego koksowania mieszanki węglowej zależą od składu wprowadzonego termolizatu. Wprowadzony z termolizatem do

mieszanki węglowej chlor tylko w niewielkim stopniu ulega termicznie trwałemu związaniu w strukturze tworzącego się koksu i zwiększa emisję tego pierwiastka w procesie koksowania. Dodatek termolizatów nie zawierających w swym składzie chloru działa korzystnie z punktu widzenia obniżenia emisji chloru w procesie koksowania mieszanki węglowej. Wydaje się że opisana metoda utylizacji odpadowych tworzyw sztucznych w formie termolizatów dodawanych do koksowanego wsadu węglowego jest odpowiednim sposobem ich utylizacji. Należy jednak zwrócić uwagę na mogące się pojawić w procesie koksowania problemy technologiczne wynikające z wprowadzenia do koksowanej mieszanki węglowej dużego ich dodatku. W procesie koksowania następuje rozkład termiczny zawartych w dodatku tworzyw sztucznych. Powstają duże ilości związków nienasyconych (rozkład PP i PE) oraz związków tlenowych np. kwas tereftalowy, glikol (rozkład PET). Dodatkowo tworzące się produkty termicznego rozkładu tworzyw sztucznych mogą reagować ze składnikami surowego gazu koksowniczego. Prowadzi to do istotnych zmian właściwości fizyko-chemicznych powstającej smoły koksowniczej (ze zjawiskiem tym zetknięto się w próbach w skali laboratoryjnej). W celu eliminacji zjawiska zwiększonej emisji chloru w trakcie procesu koksowania mieszanek węglowych zawierających termolizaty z zawartością chloru celowym wydaje się zastosowanie koncepcji dodatków skojarzonych (alkalizacja wsadu). Ogólnie wiadomym jest, że dodatek niektórych tworzyw sztucznych, głównie PP i PE obniża właściwości koksownicze wsadu, co prowadzi do obniżenia parametrów jakościowych koksu.

Analizując uzyskane wyniki można stwierdzić że wprowadzone do koksowanej mieszanki węglowej w formie mikrododatków (do 1% wag.) lub dodatków (powyżej 1% wag.) odpady przemysłowe, w zależności od tego jakie substancje chemiczne zawierają, zmieniają emisję związków chloru i siarki w procesie koksowania. Zmiany te są zgodne z badaniami przeprowadzonymi na substancjach modelowych. Wśród przebadanych mikrododatków/dodatków odpadów przemysłowych i termolizatów, te które obniżają emisję chloru w procesie koksowania w większości przypadków obniżają również emisję siarki w tym procesie (wyjątek stanowią niektóre termolizaty). Odpady zawierające jony amonowe zwiększają emisję chloru i tylko nieznacznie wpływają na zmiany emisji siarki w procesie koksowania mieszanki węglowej. Świadczy to o różnych mechanizmach procesu emisji tych dwóch pierwiastków w omawianym procesie koksowania. Trudne do utylizacji odpady ługi sodowe z procesów technologicznych, jak również odpady stałe zawierające związki wapnia (najlepiej $\text{Ca}(\text{OH})_2$), wprowadzone jako mikrododatki ulegają utylizacji w procesie koksowania i jednocześnie obniżają emisję chloru i siarki. Wprowadzenie do procesu koksowania odpadów zawierających chlor lub siarkę wyma-

ga jednocześnie dodania do mieszanki substancji zmniejszających emisję tych pierwiastków w omawianym procesie.

Obniżenie emisji chloru w procesie koksowania związane z utylizacją w komorze koksowniczej odpadu przemysłowego jako składnika koksowanego wsadu węglowego prowadzi do obniżenia zasolenia koksowniczych wód ściekowych. Może prowadzić również do zmniejszenia zawartości związków siarki w gazie koksowniczym. Są to dodatkowe korzyści dla koksowni i ochrony środowiska w jej otoczeniu. Wydaje się że ten dwójaki aspekt działań zostanie w najbliższym czasie wzięty pod uwagę i niektóre substancje odpadowe będą utylizowane w procesie koksowania. Wymaga to jednak szczegółowej analizy składu tych odpadów oraz przeprowadzenia wstępnych prób laboratoryjnych koksowania mieszanki węglowej z mikrodotadkiem wytypowanego do utylizacji odpadu.

4. Trwałość termiczna struktur koksu zawierających chlor w procesie spalania

Dodanie do koksowanej mieszanki węglowej w formie mikrodotadków lub dotadków odpadów zmniejszających emisję chloru i siarki w procesie koksowania powoduje równocześnie wzrost zawartości tych pierwiastków w otrzymanym koksie. W procesie spalania tak wzbogaconych w chlor i siarkę kokсів może dojść do wtórnej emisji związków omawianych pierwiastków z gazami spalinowymi, czyli reemisji. W przeprowadzonej serii doświadczeń zwrócono szczególną uwagę na zjawisko reemisji chloru w procesie spalania kokсів otrzymanych z mieszanek zawierających w swym składzie mikrodotadki substancji modelowych i odpadów.

4.1. Część doświadczalna

W celu zbadania możliwości reemisji chloru w procesie spalania kokсів otrzymanych we wcześniejszych doświadczeniach przeprowadzono serię badań w trakcie których spalano wytypowane próbki kokсів w określonych warunkach temperaturowych i dopływu tlenu. Następnie analizowano zawartość chloru w popiołach pozostałych po spaleniu próbek kokсів i obliczano reemisję tego pierwiastka E_R określoną wzorem:

$$E_R = [1 - (m_A / m_C)] \cdot 100[\%] \quad (5)$$

gdzie:

m_C - zawartość chloru w koksie [g].

m_A - zawartość chloru w popiele powstałym z tego koksu [g].

Przeprowadzono trzy serie doświadczeń. W pierwszej z nich 1 gramowe próbki analityczne koksów umieszczone w porcelanowych naczynkach służących do oznaczania popiołu były spopielaone w piecu muflowym w temperaturze 815°C w czasie dwóch godzin. W następnych dwóch seriach doświadczeń 1 gramową próbkę analityczną badanego koksu umieszczano w porcelanowej łódeczce i wprowadzano do kwarcowej rury do spalań ogrzewanej w przelotowym piecu elektrycznym do temperatury odpowiednio 800°C i 1100°C. Próbki były spalane w strumieniu tlenu, którego natężenie przepływu wynosiło 30 dm³ O₂/godzinę. Czas spalania wynosił 30 minut. Do wylotu rury do spalań podłączono zestaw dwóch płuczek, napełnionych 2 × 50 cm³ redestylowanej H₂O, w których absorbowano produkty spalania. Każdorazowo we wszystkich przeprowadzonych doświadczeniach oznaczano zawartość chloru w otrzymanym popiele. Oznaczenie to wykonywano w oparciu o zmodyfikowaną normę PN-75/H-04913 arkusz 19: *Oznaczanie zawartości chloru. Analiza chemiczna koncentratów cynku*. Oznaczenie polegało na ługowaniu z popiołu związków chloru za pomocą 5%-owego roztworu kwasu azotowego i oznaczaniu chloru metodą Volhard'a. Zawartość chloru w wodzie z płuczek oznaczano metodą konduktryczną.

W doświadczeniach spalania koksów w piecu muflowym w temperaturze 815°C zbadano trwałość połączeń chloru w następujących próbkach koksów: koks otrzymany z mieszanki węglowej bez dodatków, koks otrzymany z dodatkiem 10 g mrówczanu wapnia, koks otrzymany z dodatkiem skojarzonym zawierającym 7 g cementu portlandzkiego 35 i 3 g wiórek PCW, koks otrzymany z dodatkiem 10 g cementu portlandzkiego 35, koks otrzymany z dodatkiem 50 g cementu portlandzkiego 35 i koks otrzymany z dodatkiem 5 g katalizatora EUKAT-1.

Wyniki oznaczeń przedstawiono w tabeli 2.

W doświadczeniach spalania koksów w kwarcowej rurze do spalań w strumieniu tlenu w temperaturach 800°C i 1100°C przeanalizowano trwałość połączeń chloru w następujących próbkach koksów: koks otrzymany z mieszanki węglowej bez dodatków, koks otrzymany z dodatkiem 10 g cementu portlandzkiego 35, koks otrzymany z dodatkiem 10 g mrówczanu wapnia, koks otrzymany z dodatkiem 13 g błota defekosaturacyjnego z Cukrowni "CEREKIEW" oraz koks otrzymany z dodatkiem skojarzonym zawierającym 13 g błota defekosaturacyjnego z Cukrowni "CEREKIEW" i 50 cm³ kwaśnych wód opadowych z Wydziału Kaprolaktamu Zakładów Azotowych w Tarnowie.

Zestawienie wyników oznaczeń przedstawiono w tabelach 3 i 4.

Tabela 2. Reemisja chloru w procesie spalania wybranych koksów otrzymanych z mieszanek węglowych z dodatkami w piecu muflowym w temperaturze **815°C**

Table 2. Reemission of chlorine during the process of burning selected cokes obtained from coal mixtures with additions in the muffle furnace in the temperature of **815°C**

| Lp | RODZAJ I ILOŚĆ DODATKU [masa mieszanki węglowej 1kg] (g lub cm ³) | Zawartość chloru w mieszance węglowej m₀ (g) | KOKS | | | POPIÓŁ | | | | E_R Reemisja chloru w procesie spalania koksu E_R=[1- (m_A/m₀)]·100 (%) |
|----|--|--|--------------------------------------|--|-----------------------------|---|---|--|-----------------------------|--|
| | | | Uzysk U_C (g) | Zawartość chloru | | Zawartość popiołu w powstałym koksie A_C (%) | Uzysk popiołu (U_C·A_C)/100 (g) | Zawartość chloru | | |
| | | | | C_C (10 ⁻² %) | m_C (g) | | | C_A (10 ⁻² %) | m_A (g) | |
| 1 | <i>mieszanka węglowa II^a</i> + 50 cm ³ H ₂ O | 3,13 | 726 | 23,0 | 1,67 | 8,0 | 58,1 | 34,2 | 0,20 | 88,0 |
| 2 | 10 g mrówczanu wapnia, (HCOO) ₂ Ca + 50 cm ³ H ₂ O | | 733 | 31,8 | 2,33 | 15,2 | 111,4 | 33,9 | 0,38 | 83,7 |
| 3 | 7 g cementu portlandzkiego 35 i 3 g wiórek PCW + 50 cm ³ H ₂ O | 4,59 | 738 | 38,4 | 2,83 | 13,0 | 95,9 | 36,3 | 0,35 | 87,6 |
| 4 | 10 g cementu portlandzkiego 35 + 50 cm ³ H ₂ O | 3,13 | 739 | 30,8 | 2,28 | 12,0 | 88,7 | 36,4 | 0,32 | 86,0 |
| 5 | 50 g cementu portlandzkiego 35 + 50 cm ³ H ₂ O | | 776 | 33,4 | 2,59 | 18,4 | 142,8 | 48,8 | 0,70 | 73,0 |
| 6 | 5 g katalizatora spalania EUKAT-1 + 50 cm ³ H ₂ O | | 732 | 23,1 | 1,69 | 9,6 | 70,3 | 40,8 | 0,29 | 82,8 |

Tabela 3. Reemisja chloru w procesie spalania wybranych koksów otrzymanych z mieszanek węglowych z dodatkami w kwarcowej rurze do spalań w temperaturze **800°C**

Table 3. Reemission of chlorine during the process of burning selected cokes obtained from coal mixtures with additions in the quartz pipe in the temperature of **800°C**

| Lp | RODZAJ I IŁOŚĆ [masa mieszanki węglowej 1kg] (g lub cm ³) | Zawartość chloru w mieszance węglowej m₀ (g) | KOKS [C] | | | POPIÓŁ [A] | | | | Zawar- war- tość chloru w płucz- ce z H ₂ O (g) | E_R Reemisja chloru w procesie spalania koku E_R=[1- (m_A/m_C)]· 100 (%) |
|----|---|---|--------------------------------------|---|-----------------------------|--|---|---|-----------------------------|--|--|
| | | | Uzysk U_C (g) | Zawartość chloru | | Zawartość popiołu w powstałym koksie (800°C) A_C (%) | Uzysk popiołu (U_C·A_C)/100 (g) | Zawartość chloru | | | |
| | | | | C_C (·10 ⁻² %) | m_C (g) | | | C_A (·10 ⁻² %) | m_A (g) | | |
| 1 | <i>mieszanka węglowa II^a</i> + 50 cm ³ H ₂ O | 3,13 | 726 | 23,0 | 1,67 | 8,0 | 58,1 | 34,2 | 0,20 | 1,39 | 88,0 |
| 2 | 10 g mrówczanu wapnia, (HCOO) ₂ Ca + 50 cm ³ H ₂ O | | 733 | 31,8 | 2,33 | 15,2 | 111,4 | 36,4 | 0,41 | 1,87 | 82,4 |
| 3 | 10 g cementu portlandzkie- go 35 + 50 cm ³ H ₂ O | | 739 | 30,8 | 2,28 | 12,0 | 88,7 | 33,9 | 0,35 | 1,88 | 84,6 |
| 4 | <i>mieszanka węglowa II^b</i> + 50 cm ³ H ₂ O | 2,51 | 729 | 17,3 | 1,26 | 8,8 | 64,2 | 27,8 | 0,18 | 0,98 | 85,7 |
| 5 | 13 g błota defekosaturacyj- nego z Cukrowni "CERE- KIEW" + 47 cm ³ H ₂ O | | 733 | 27,8 | 2,04 | 17,0 | 124,6 | 32,9 | 0,41 | 1,57 | 80,0 |
| 6 | 13 g błota defekosaturacyj- nego z Cukrowni "CERE- KIEW" i 50 cm ³ kwaśnych wód odpadowych z Wydzia- łu Kaprolaktamu Zakładów Azotowych w Tarnowie. | | 733 | 22,1 | 1,62 | 17,3 | 126,8 | 28,4 | 0,36 | 1,22 | 78,0 |

Tabela 4. Reemisja chloru w procesie spalania wybranych koksów otrzymanych z mieszanek węglowych z dodatkami w kwarcowej rurze do spalań w temperaturze **1100°C**

Table 4. Reemission of chlorine during the process of burning selected cokes obtained from coal mixtures with additions in the quartz pipe in the temperature of **1100°C**

| Lp | RODZAJ I ILOŚĆ DODATKU [masa mieszanki węglowej 1kg] (g lub cm ³) | Zawartość chloru w mieszance węglowej m₀ (g) | KOKS | | | POPIÓŁ | | | | Zawar- war- tość chloru w płucz- ce z H ₂ O (g) | E_R Reemisja chloru w procesie spalania koku E_R=[1- (m_A/m_C)]· 100 (%) |
|----|---|---|--------------------------------------|---|-----------------------------|---|---|---|-----------------------------|--|--|
| | | | Uzysk U_C (g) | Zawartość chloru | | Zawartość popiołu w powstałym koksie (1100°C) A_C (%) | Uzysk popiołu (U_C·A_C)/100 (g) | Zawartość chloru | | | |
| | | | | C_C (·10 ⁻² %) | m_C (g) | | | C_A (·10 ⁻² %) | m_A (g) | | |
| 1 | <i>mieszanka węglowa II^a</i> + 50 cm ³ H ₂ O | 3,13 | 726 | 23,0 | 1,67 | 7,7 | 55,9 | 15,8 | 0,09 | 1,49 | 94,6 |
| 2 | 10 g mrówczanu wapnia, (HCOO) ₂ Ca + 50 cm ³ H ₂ O | | 733 | 31,8 | 2,33 | 14,4 | 105,6 | 18,7 | 0,20 | 1,97 | 91,4 |
| 3 | 10 g cementu portlandzkie- go 35 + 50 cm ³ H ₂ O | | 739 | 30,8 | 2,28 | 11,3 | 83,5 | 23,3 | 0,19 | 1,93 | 91,7 |
| 4 | <i>mieszanka węglowa II^b</i> + 50 cm ³ H ₂ O | 2,51 | 729 | 17,3 | 1,26 | 8,0 | 58,3 | 13,7 | 0,08 | 0,99 | 93,7 |
| 5 | 13 g błota defekosaturacyj- nego z Cukrowni "CERE- KIEW" + 47 cm ³ H ₂ O | | 733 | 27,8 | 2,04 | 16,4 | 120,2 | 19,1 | 0,23 | 1,65 | 88,7 |
| 6 | 13 g błota defekosaturacyj- nego z Cukrowni "CERE- KIEW" i 50 cm ³ kwaśnych wód odpadowych z Wydzia- łu Kaprolaktamu Zakładów Azotowych w Tarnowie. | | 733 | 22,1 | 1,62 | 16,2 | 118,7 | 16,0 | 0,19 | 1,24 | 88,3 |

4.2. Omówienie wyników

Analizując wyniki spalania próbek badanych koksów w piecu mufowym w temperaturze 815°C w ciągu 2 godzin można stwierdzić że dla koksu otrzymanego w procesie laboratoryjnego koksowania mieszanki węglowej (pozostało w nim 53,4% ilości chloru z mieszanki węglowej) reemisji ulega 88% tego pierwiastka. Dla koksu powstałego z mieszanki węglowej z mikrodotadkiem (1%) mrówczanu wapnia (pozostało w nim 74,4% chloru zawartego w mieszance) wtórnej emisji ulega 83,7% chloru zawartego w spalonym koksie. Dodatek 1% cementu portlandzkiego 35 powoduje że w procesie spalania otrzymanego z tej mieszanki koksu reemisji ulega 87,6% zawartego w tym koksie chloru (po procesie koksowania 72,8% chloru zawartego w mieszance pozostawało w utworzonym koksie). Zwiększenie ilości dodanego do mieszanki węglowej cementu portlandzkiego 35 do 5% wag. powoduje że w powstałym koksie pozostaje 82,7% chloru zawartego w mieszance, a w badanym procesie spalania tego koksu reemisji ulega 73% zawartego w nim chloru. W przypadku dodatku skojarzonego zawierającego 0,7% cementu portlandzkiego 35 i 0,3% wiórków PCW wprowadzonego do mieszanki węglowej w wyniku jej laboratoryjnego koksowania w otrzymanym koksie pozostaje 61,7% zawartego w niej chloru. W trakcie spalania tego koksu w piecu mufowym w temperaturze 815°C w ciągu 2 godzin wtórnej emisji ulega 87,6% zawartego w nim chloru. W badanych warunkach spalania z koksu otrzymanego z mieszanki węglowej z dodatkiem 0,5% katalizatora EUKAT-1 reemisji ulega 82,8% zawartego w koksie chloru. Z powyższych danych wynika że dla ustalonych w doświadczeniach warunków spalania badanych koksów (piec mufowy, otwarte porcelanowe naczynka do oznaczania popiołu na których w płaskiej warstwie umieszczano próbki koksu, temperatura wewnątrz pieca 815°C, czas spalania 2 godziny) jedynie dla koksu otrzymanego z mieszanki węglowej, która zawierała 5% cementu portlandzkiego 35 reemisja chloru zmniejszyła się istotnie ($E_R = 73\%$) w porównaniu z wartością uzyskaną dla spalania koksu z mieszanki węglowej bez dodatków ($E_R = 88,0\%$). Mniej znaczące zmniejszenie reemisji uzyskano dla koksów otrzymanych z mieszanek zawierających 1% dodatek mrówczanu wapnia ($E_R = 83,7\%$) i 0,5% dodatek katalizatora spalania EUKAT-1 ($E_R = 82,8\%$).

W przypadku doświadczeń polegających na spalaniu wybranych próbek koksów, otrzymanych w wyniku laboratoryjnego koksowania mieszanek węglowych zawierających w swym składzie dodatki obniżające emisję chloru w procesie koksowania, w rurze kwarcowej grzanej w elektrycznym piecu przelotowym do temperatury 800°C i 1100°C (przy przepływie tlenu 30 dm³/godz. w czasie 30 minut) stwierdzono że reemisja chloru z koksu otrzymanego z mie-

szanek węglowych bez dodatków wynosi odpowiednio: 800°C: $E_R = 88,0\%$ oraz 1100°C: $E_R = 94,6\%$,

Wprowadzenie do mieszanki węglowej mikrodotadku (1%) mrówczanu wapnia powoduje że w przypadku spalania w omawianych warunkach otrzymanego z niej koksu reemisji w temperaturze procesu 800°C ulega 82,4% chloru, a w temperaturze 1100°C 91,4%. Dla koksu otrzymanego z mikrodotadkiem (1%) cementu portlandzkiego 35 reemisja w temperaturze spalania 800°C wynosi 84,6%, a w temperaturze 1100°C wynosi 91,7%. Wprowadzenie do koksowanej w warunkach laboratoryjnych mieszanki węglowej dotadku odpadu przemysłowego w postaci 13 g (1% w przeliczeniu na stan bezwodny) błota defekosaturacyjnego z Cukrowni "CEREKIEW" powoduje że reemisja chloru dla otrzymanego z niej koksu wynosi odpowiednio: 80% dla temperatury spalania 800°C i 88,7% dla temperatury spalania 1100°C. Ten sam dotadek błota defekosaturacyjnego (13 g) w połączeniu z 50 cm³ odpadowej wody kwaśnej z Wydziału Kaprolaktamu Zakładów Azotowych w Tarnowie powoduje że w trakcie spalania otrzymanego z tej mieszanki koksu reemisji ulega 78,0% chloru dla temperatury spalania 800°C i 88,3% chloru dla temperatury spalania 1100°C.

Wydaje się że w procesie termicznej degradacji struktury koksu jaka zachodzi podczas jego spalania rozkładowi ulegają zawarte w koksie chlorki i podobnie jak w trakcie spalania węgla chlor uwalnia się w formie chlorowodoru. Potwierdzają to wyniki serii doświadczeń spalania koksów w rurze kwarcowej w strumieniu tlenu. W doświadczeniach tych produkty spalania adsorbowano w płuczkach gazowych zawierających wodę i następnie oznaczano w nich chlor. Wyniki oznaczeń wskazują że wydzielający się w procesie spalania koksów chlorowódor absorbował się w wodzie znajdującej się w płuczkach gazowych. Można stwierdzić że w przypadku spalania badanych koksów w temperaturze około 800°C wprowadzone do koksowanych mieszanek węglowych dotadki, powodujące obniżenie emisji chloru w procesie ich laboratoryjnego koksowania, wpływają również zauważalnie na obniżenie reemisji chloru. Największe obniżenie reemisji chloru nastąpiło w przypadku spalania koksu w piecu muflowym w temperaturze 815°C (wtórnej emisji ulega 10% chloru mniej niż w przypadku spalania koksu otrzymanego z mieszanki węglowej bez dodatków) dla koksu otrzymanego z mieszanki węglowej z dotadkiem 5% cementu portlandzkiego 35, oraz dla koksu otrzymanego z mieszanki węglowej z dotadkiem skojarzonym (reemisja spada z 88% do 78%) w przypadku spalania w przepływie tlenu w rurze kwarcowej. Dla temperatur spalania koksów powyżej 1000°C prawie cały zawarty w nich chlor ulega reemisji praktycznie niezależnie od rodzaju dodatków wprowadzonych do mieszanek węglowych z których otrzymano badane koksy (maksymalna procentowa różnica

w reemisji wynosi około 5%). Ta ograniczona termiczna trwałość połączeń chloru występująca w trakcie spalania koksów związana jest z zanikiem w trakcie trwania procesu struktury przestrzennej koksu w wyniku czego związki chloru poddane zostają bezpośredniemu działaniu wysokiej temperatury. Powoduje to ich termiczny rozpad i parowanie.

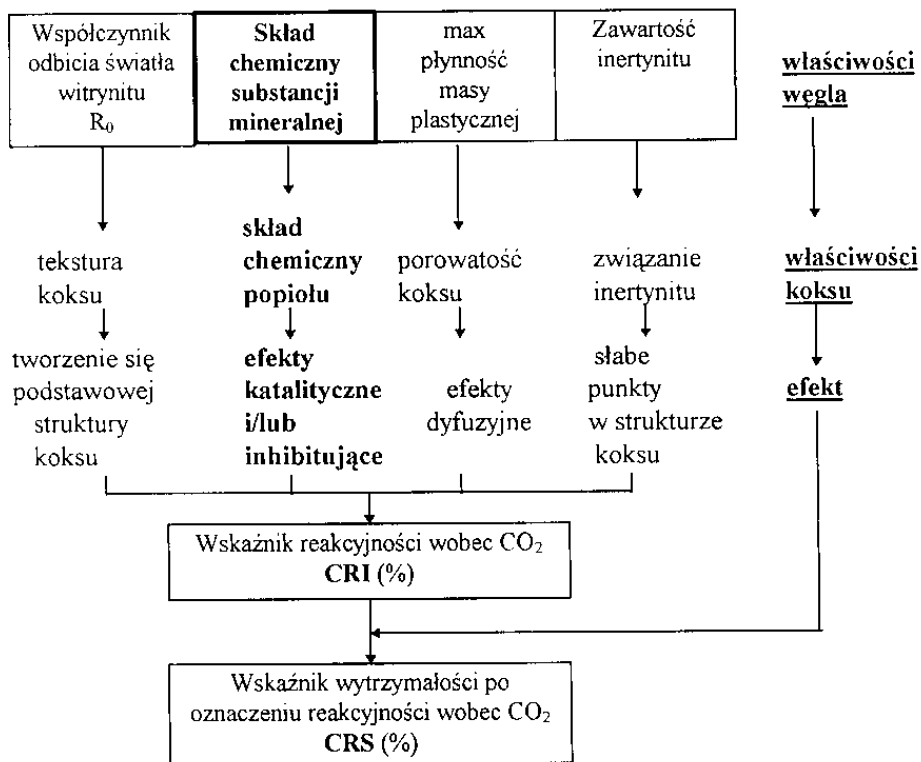
W trakcie spalania koksów zawierających zwiększony ładunek chloru (działanie mikrodotyków) ulega on wtórnej emisji (reemisji) w stopniu zależnym od warunków procesu spalania i rodzaju wprowadzonego dodatku. Maksymalny wpływ mikrodotyku uwidocznił się w przypadku spalania w piecu mufowym w temperaturze 815°C w czasie 2 godz. koksu otrzymanego z mieszanki zawierającej dodatek 5% cementu portlandzkiego 35. Reemisja spadła w tym przypadku z 88,0% (koks bez dodatków) do 73%. W przypadku spalania koksów w strumieniu tlenu w rurze kwarcowej w temperaturach 800°C i 1100°C wpływ wprowadzonych do koksowanej mieszanki węglowej dodatków na reemisję chloru jest niewielki i nie przekracza 10% wartości reemisji chloru zmierzonej dla koksu bez dodatków. Celowym więc wydaje się spalanie otrzymanych w omawianym procesie koksów w urządzeniach wyposażonych w układy odpylania lub odsiarczania spalin, gdyż w tym przypadku emitujący chlor prawie w całości zostanie usunięty z gazów spalinowych.

5. Zmiany niektórych właściwości koksu pod wpływem wprowadzonych do mieszanki węglowej odpadów

Wprowadzenie do mieszanki koksowniczej odpadów zawierających metale alkaliczne może spowodować zwiększenie ich zawartości w substancji mineralnej koksowanego wsadu węglowego co prowadzi do zmiany jej składu. Liczne publikacje podkreślają duży wpływ składu substancji mineralnej koksowanych mieszanek węglowych na wytrzymałość i reakcyjność otrzymanych koksów [31-36]. Przeprowadzone badania wykazały, że zwiększenie zawartości metali alkalicznych w koksie (ich ilość jest pochodną zawartości tych metali w koksowanym węglu) powoduje wzrost jego reakcyjności wobec CO₂ (CRI) [37]. Ponadto dodatek substancji nieorganicznych powoduje wzrost zawartości popiołu w otrzymanych koksach, a tym samym spadek jego wytrzymałości. Takie koksy mógłby więc nie spełniać wymagań stawianych koksom metalurgicznym ($A^d < 10\%$, $S_t^{daf} < 0,7\%$, $P^{daf} < 0,025\%$, zawartość alkaliów (w przeliczeniu na tlenki w popiele) $< 0,28\%$, reakcyjność wobec CO₂ CRI = 24%, wytrzymałość po oznaczeniu reakcyjności wobec CO₂ CSR = 70%) [31, 38]. Na rys. 2 przedstawiono schemat zależności pomiędzy właściwościami węgla i otrzymanego z niego koksu.

Szczególnie istotnymi parametrami koksu z punktu widzenia zachowania się go w warunkach procesu wielkopiecowego są wielkości CSR i CRI. Oznaczenia

reakcyjności wobec CO₂ (CRI) i wytrzymałości po oznaczeniu reakcyjności wobec CO₂ (CSR) wykazały że wielkości te są zależne od siebie liniowo lecz o przeciwnym trendzie. W przybliżeniu wg [39] $CSR = (85 \div 100) - (1 \div 1,5) CRI$.



Rys. 2. Schematyczna zależność właściwości koksu od właściwości koksowanego węgla (opracowano na podstawie [32])

Fig. 2. Schematic dependence of coke quality and quality of coked coal (basing on [32])

Praca przedstawiona przez J. T. Price'a et al. [37] różnicuje wpływ wybranych dodatków mineralnych do wsadu koksowniczego na parametr CSR. Dodatek (1%) takich minerałów jak: apatyt Ca₅[(PO₄)₃(F,Cl,OH)], glinokrzemiany (plagioklaz, ortoklaz, muskowit, kaolin), tlenek glinu oraz kwarc utrzymywały na prawie niezmiennym poziomie wartość CSR, a takie minerały jak: piryty, syderyt, hematyt, boksyt, kalcyt, gips, wapień i tlenek magnezu obniżały CSR. Przedstawione zależności wskazują że istnieje wpływ dodatków do mieszanki węglowej na parametry jakościowe otrzymanych kokсів, choć musi on być rozpa-

trywany dla każdej substancji indywidualnie. Jest to zagadnienie trudne do rozwiązania gdyż wyniki badań laboratoryjnych wpływu dodatku określonej substancji do koksowanej mieszanki węglowej na parametry jakościowe otrzymanych w tej skali koksów nie pokrywają się z wielkościami oznaczonymi dla koksów otrzymanych z analogicznych wsadów w skali przemysłowej. W wielu przypadkach laboratoryjnego koksowania mieszanek węglowych wykonane dla uzyskanych koksów oznaczenia reakcyjności były 2÷6 razy większe niż dla koksów z tych samych mieszanek otrzymanych w skali przemysłowej [40].

Nie znalazły potwierdzenia obawy związane z możliwością szybszego niszczenia masywu ceramicznego pieców koksowniczych przez wprowadzane wraz z dodatkami większej ilości pierwiastków alkalicznych. Ilość dodawanych dodatków jest najczęściej na poziomie 1% (mikrododatki) i w związku z tym ilość dodatkowych alkaliów nie jest duża [41].

Wprowadzenie do koksowanej mieszanki węglowej mikrododatków odpadów przemysłowych wpływa również na zmiany struktury i właściwości optycznych otrzymywanych z nich koksów. Badania mikroskopowe tych parametrów koksu stanowią podstawę do oceny jego jakości. Struktura koksu jest pochodną składu petrograficznego koksowanej mieszanki węglowej, a właściwości optyczne są odbiciem jego stopnia karbonizacji. Badania mikroskopowe koksów otrzymanych wcześniej w procesie laboratoryjnego koksowania mieszanek węglowych zawierających mikrododatki i dodatki wykazały że tekstura badanych koksów, bardzo różnorodna w obrębie jednej próbki, była podobna dla większości próbek. Pod względem właściwości optycznych obserwowane koksy są anizotropowe z przewagą struktury drobnomozaikowej. Anizotropia optyczna rośnie w kierunku od środka ziarna w kierunku jego powierzchni. Występują również struktury grubomozaikowe, włókniste zaburzone i pojedyncze domeny. Nieliczne wtrącenia mineralne zaobserwowano w próbkach koksów otrzymanych z mieszanek węglowych z dodatkami: cementu portlandzkiego, wodorotlenku żelaza i mrówczanu wapnia. W próbce zawierającej dodatek termolizatu z AG-H w Krakowie zaobserwowano występowanie korzystnej struktury wstęgowej, a dla koksów otrzymanych z mieszanek do których wprowadzono wodorotlenek żelaza oraz odpadowy ług z przemywania benzolu po rafinacji kwasowej zaobserwowano silną dezintegrację ziaren koksów.

6. Zachowanie się związków chloru w procesie wielkopieczowym

Rola chloru w procesie wielkopieczowym nie jest oceniana jednoznacznie, a zachowanie się chloru w procesie wielkopieczowym jest zagadnieniem słabo rozpoznany. Wielkopieczownicy przyjmują, że cały chlor jest wprowadzany do wielkiego pieca wraz z koksem. Przeprowadzone przez nas badania nad zawartością chloru w poszczególnych składnikach naboju wielkopieczowe-

go stosowanego w Hucie “Katowice”, tj.: spieku, pelletach, żużlu konwertorowym, żużlu Si-Mn i koksie wykazały, że wszystkie one zawierają chlor. Przeprowadzone oznaczenia zawartości chloru w próbkach składników naboju wielkopiecowego wykazały (Tabela 5), że zawartość chloru w koksie jest na poziomie ~0,1%. W pozostałych przeanalizowanych składnikach naboju wielkopiecowego zawartość chloru waha się od 0,00n% do 0,0n%. W ewentualnie dodawanym kamieniu wapiennym lub dolomicie nie stwierdzono zawartości chloru. Koks stanowi jednak tylko 1/3 masy naboju wielkopiecowego. Największy udział, prawie 2/3, w masie składników wprowadzanych do wielkiego pieca, posiada spiek. Zawiera on około 0,01% chloru. Wynika stąd, że dla składników i składu naboju wielkopiecowego stosowanych w Hucie “Katowice” z koksem wprowadzane jest do wielkiego pieca około 2/3 chloru, natomiast reszta tj. około 1/3 pochodzi z innych składników stosowanych w naboju wielkopiecowym.

Tabela 5. Zawartość chloru w składnikach wsadu wielkopiecowego Huty „Katowice”
Table 5. Chlorine content in ingredients of blast-furnace input in „Katowice” Steel Plant

| Lp | Nazwa składnika | Udział składnika we wsadzie wielkopiecowym [%] | Zawartość chloru [%] | Udział ładunku chloru we wsadzie wielkopiecowym [%] |
|----|--------------------|--|----------------------|---|
| 1. | Spiek | 66,4 | 0,017 | 32,5 |
| 2. | Koks | 23,1 | 0,098 | 65,0 |
| 3. | Pellety | 9,1 | 0,007 | 1,8 |
| 4. | Żużel konwertorowy | 1,1 | 0,009 | 0,3 |
| 5. | Żużel Si-Mn | 0,3 | 0,044 | 0,4 |

Wydzielający się podczas spalania koksu chlorowodór reaguje z tlenkami i węglanami znajdującymi się w naboju wielkopiecowym. W wyższych temperaturach (> 1000°C) chlorki alkaliczne parują i są unoszone z gazem wielkopiecowym. Dlatego też chlor wpływa korzystnie na usuwanie alkaliów z wielkiego pieca i istnieją doniesienia literaturowe [42] donoszące o wprowadzaniu wraz z dmuchem do wielkiego pieca dodatku CaCl₂. Powoduje to zmniejszenie zawartości alkaliów w wielkim piecu, a tym samym wzrost wydajności procesu. Dodatek chlorków alkalicznych sprzyja również wydalaniu z pieca Zn i Pb, gdyż temperatury parowania chlorków tych metali są niskie (ZnCl₂ / t_w = 732°C, PbCl₂ / t_w = 950°C). Dodatek 2% CaCl₂ umożliwia zwiększenie ilości wydalonego cynku do 50÷60%, a ołowiu do 75%. Dodatek NaCl

lub CaCl_2 wpływa również korzystnie na obniżenie zawartości arsenu w wielkim piecu. Z drugiej jednak strony stwierdza się występowanie związków chloru (głównie KCl) w narostach i nalepach w szybie wielkiego pieca. Związki chloru po opuszczeniu wielkiego pieca wraz z gazem koksowniczym są z niego skutecznie usuwane w procesie jego oczyszczania tj. w odpylaczu wstępnym, płucze wodnej (skruberze) i odpylaczu końcowym.

Wprowadzone do wielkiego pieca wraz z materiałami wsadowymi alkalia, należą do czynników działających wysoce destrukcyjnie na stosowane do jego budowy materiały ceramiczne. Przede wszystkim kumulują się one w górnej części pieca w formie związków tlenowych, które z materiałami glinokrzemianowymi tworzą łatwotopliwe eutektyki, oraz wchodzi w skład tworzących się narostów utrudniających ruch naboju wielkopieczowego w szybie pieca. W dolnych strefach pieca niewielka część z wprowadzonych alkaliów występuje w formie cyjanków lub krzemianów. Związki te są redukowane do par metalu wnikaających w sieć krystaliczną węgla stosowanego w ogniotrwałych materiałach węglowych z których zbudowany jest gar wielkiego pieca. Zjawisko to prowadzi do powstawania naprężeń w masie węglowej i w konsekwencji pękania bloków i kształtek obmurza. Należy jednak pamiętać, że podstawową przyczyną niszczenia obmurza wielkiego pieca jest wysoka temperatura procesu wytopu surówki, a zwiększenie ilości alkaliów w koksie poprzez wprowadzenie do wyjściowej mieszanki koksującej mikrodotyków zawierających metale alkaliczne jest nieznaczne.

7. Możliwości i ograniczenia - podsumowanie

Utylizacja odpadów na drodze ich termicznej pirolizy, z uwagi na możliwość hermetyzacji procesu, wydaje się działaniem korzystnym z punktu widzenia ochrony środowiska [43]. Dotyczy to również wykorzystania w tym celu klasycznego procesu koksowania. Warunki prowadzenia procesu przy odpowiednio dobranym składzie mieszanki koksującej umożliwiają bowiem utylizację bardzo uciążliwych i niebezpiecznych dla otoczenia odpadów wodnych roztworów ługów zawierających substancje organiczne i nieorganiczne, niesegregowanych odpadów tworzyw sztucznych. Odpowiednio dobrane odpady przemysłowe mogą prowadzić do zmniejszenia na terenie koksowni niekorzystnej z technologicznego punktu widzenia emisji chloru i siarki w procesie koksowania. W konsekwencji prowadzi to do obniżenia zasolenia koksowniczych wód ściekowych wykorzystywanych w zamkniętym obiegu koksowni, a których nadmiar jest odprowadzany do cieków wodnych. Należy jednak pamiętać że ograniczenie emisji związków chloru i siarki z komory koksowniczej powoduje wzrost ich zawartości w produkowanym koksie. Ponad to z punktu widzenia technologicznego ograniczona jest ilość wody, którą można wprowadzić do

wsadu węglowego wraz z odpadem (zawartość wody w mieszance koksującej nie powinna przekraczać 8% wag.). Ograniczenie to dotyczy również ilość substancji nieorganicznych, których zbyt duży dodatek może powodować ponadnormatywny wzrost zawartości popiołu w produkowanym koksie ($A^d_{\text{koksu}} \approx 1,3 A^d_{\text{węglu}}$).

Wprowadzenie do koksowanej mieszanki węglowej metali alkalicznych z pierwszej grupy układu okresowego (Na^+ , K^+) powoduje wzrost reakcyjności otrzymanych koksów. W mniejszym stopniu dotyczy to metali z drugiej grupy układu okresowego (Ca^{2+}). Produkowany koks wielkopiecowy powinien charakteryzować się niskim wskaźnikiem reakcyjności wobec CO_2 ($\text{CRI} \leq 28\%$, optymalnie $\text{CRI} < 24\%$) wysokimi parametrami wytrzymałościowymi po oznaczeniu reakcyjności ($\text{CSR} > 60\%$, optymalnie $\text{CSR} > 70\%$), niską zawartością siarki ($S_t^a \leq 0,7\%$) i fosforu ($P^a \leq 0,025\%$) oraz równomiernością kawałkową przy maksymalnym udziale ziaren 30÷60 mm, a także wskaźnikiem wytrzymałościowym $M40 \geq 87\%$ i ścieralnością $M10 \leq 5,5\%$ (z koksu powyżej 60 mm). Powinna go również cechować niska zawartość alkaliów (w popiele $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} \leq 0,28\%$) przy udziale popiołu poniżej 10% [31, 38]. Według najnowszych danych proponuje się nawet: $\text{CRI} < 20\%$, $\text{CSR} > 70\%$, zawartość alkaliów w popiele $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} < 0,2\%$ [44]. Biorąc pod uwagę te czynniki wydaje się, że metoda obniżania emisji chloru polegająca na wprowadzaniu w formie mikrododatku/dodatku do wsadu węglowego substancji powodujących tworzenie się chlorków nietlonych w procesie koksowania mieszanki węglowej nadaje się do wykorzystania przede wszystkim w produkcji koksów przemysłowo-opałowych, dla których parametry użytkowe nie są tak rygorystycznie narzucone. W związku z tym kolejnym ograniczeniem w możliwości utylizacji odpadów w klasycznym procesie koksowania jest ilości produkowanego koksu dla celów przemysłowo-opałowych. Niestety udział takiego koksu w sumarycznej produkcji koksowni systematycznie spada - z 3 mln Mg w 1994 roku do przewidywanego w 1999 roku 1 mln Mg [2, 45]. Przy założeniu że produkcja ta utrzyma się w następnych latach na tym samym poziomie i że w każdym przypadku będzie wprowadzany do koksowanego wsadu węglowego 1%-owy mikrododatek odpadu, można by utylizować w omawianym procesie około 13 tys. Mg odpadów rocznie.

Kolejnym zagadnieniem, które wiąże się zagadnieniem utylizacji odpadów w procesie koksowania jest sprawa wtórnej emisji chloru i siarki (reemisji) w trakcie spalania koksów otrzymanych w wyniku koksowania mieszanek węglowych, zawierających dodatki odpadów, które obniżają emisję chloru (przeważnie także siarki) w omawianym procesie. Wyprodukowane w tym przypadku koksy cechuje zwiększona zawartość chloru, a niejednokrotnie również siar-

ki. W trakcie procesu spalania tych koksów - zależnie od warunków panujących w palenisku i wprowadzonego dodatku - od około 70% do 95% chloru ulega emisji z gazami spalinowymi (reemisja). W warunkach palenisk przemysłowych stosujących procesy odsiarczania i odpylania gazów spalinowych reemitowany chlor zostaje niemal całkowicie zatrzymany wraz z pyłem kominowym lub w procesach odsiarczania wraz z siarką. Stosowanie otrzymanych koksów w warunkach palenisk komunalnych, które charakteryzuje niska temperatura spalania (poniżej 800°C) znaczna część zawartego dodatkowo w koksie chloru - zależnie od wprowadzonego dodatku - pozostanie w popiele.

Prowadzone w ostatnich latach badania w skali laboratoryjnej przyniosły informacje o korzystnym wpływie dodatku CaO do koksowanych mieszanek węglowych na parametry jakościowe otrzymanych z nich koksów. Stwierdzono że niewielki dodatek tlenku wapnia (2÷4%) powoduje wzrost wytrzymałości koksu i zwiększenie grubości ścianek por w jego strukturze. Parametry teksturalne i mechaniczne koksów otrzymanych z mieszanek węgla koksujących i antracytu z dodatkiem 4% wag. CaO były zbliżone do tekstury koksu otrzymanego z mieszanek dobrych węgla koksujących [46, 47]. Jednoznacznie potwierdzony, pozytywny wpływ związków wapnia na proces koksowania i parametry uzyskiwanych koksów pozwolił by na znaczne ilościowo rozszerzenie możliwości utylizacji odpowiednio dobranych odpadów w procesie koksowania (odpady zawierające wapń i odpady skojarzone). Osobnym zagadnieniem do rozstrzygnięcia w tym przypadku pozostaje wpływ dodatkowej ilości chloru i siarki pozostałych w koksie otrzymanym w wyniku koksowania wsadu węglowego zawierającego w swym składzie odpady ograniczające emisję tych pierwiastków w omawianym procesie (negatywne oddziaływanie związków siarki i niejednoznaczne związków chloru). Najmniej kontrowersji budzi dodatek do koksowanej mieszanki węglowej termolizatów. Przeprowadzone próby przemysłowe wykazały że dodatki te nie wpływają znacząco na zmiany parametrów jakościowych otrzymywanych koksów, a przy odpowiednio dobranym składzie nie wpływają na zmiany emisji chloru i siarki w procesie koksowania.

Reasumując należy stwierdzić, że utylizacja odpadów przemysłowych w klasycznym procesie koksowania wymaga dużej rozważi i każdorazowo tego typu działanie powinno zostać poprzedzone wstępnymi badaniami testowymi (w skali laboratoryjnej i prób skrzynkowych).

8. Wnioski

1. Wprowadzone do koksowanej mieszanki węglowej w formie mikrodotyków (do 1% wag.) lub dodatków (powyżej 1% wag.) odpady przemysłowe w znaczący sposób mogą zmieniać emisję chloru i siarki w procesie koksowania. Wśród przebadanych odpadów te które obniżają emisję chloru

w procesie koksowania w większości przypadków obniżają również emisję siarki w tym procesie. Przykładem może być mikrododatek pyłu kominowego z cementowni, dla którego $\Delta E_{Cl} = -24,6\%$, a $\Delta E_S = -27,5\%$. Zmiany te mogą być różne co do stopnia ograniczania wydzielania się tych pierwiastków w omawianym procesie. Przykładem może być odpadowy ług sodowy z mycia instalacji z fabryki farb dla którego $\Delta E_{Cl} = -7,4\%$, a $\Delta E_S = -41,0\%$ czy błoto defekosaturacyjne z cukrowni, dla którego $\Delta E_{Cl} = -61,9\%$, a $\Delta E_S = -18,7\%$. Odpady zawierające jony amonowe mogą zwiększać emisję chloru i siarki aktywnie pośrednicząc w procesach związanych z emisją chloru, co jest zgodne z przewidywanym mechanizmem tego zjawiska (omówionym w pracy [16]). Przykładem może być mikrododatek zateżonej 10:1 wody pogazowej z koksowni, który powoduje wzrost emisji siarki o $\Delta E_S = +26,7\%$.

2. Możliwe jest wprowadzanie do koksowanego wsadu węglowego, w formie mikrododatku lub dodatków i utylizacja odpadów zawierających chlor pod warunkiem równoczesnego dodatku substancji/odpadów powodujących obniżenie emisji tego pierwiastka w procesie koksowania (dodatki skojarzone). Działanie takie prowadzić może również do zmian w emisji siarki w tym procesie.
3. Wśród przetestowanych jako mikrododatku/dodatku największą skuteczność w obniżeniu emisji chloru w procesie koksowania wykazały związki/odpady zawierające wapń (wodorotlenek, sole kwasów organicznych, minerały, odpady przemysłowe). Natomiast testowane substancje zawierające azot lub magnez powodowały wzrost emisji chloru i w związku z tym powinno się unikać wprowadzania ich samodzielnie do wsadu węglowego.
4. W trakcie spalania koksów zawierających zwiększony ładunek chloru (działanie mikrododatku) ulega on wtórnej emisji (reemisji) w stopniu zależnym głównie od warunków procesu spalania, a nie od rodzaju wprowadzonego dodatku.
5. Z uwagi na parametry jakościowe otrzymywanych w omawianej metodzie koksów może być ona stosowana głównie w przypadku koksowni produkujących koks przemysłowo - opałowy. Dla koksowni produkujących koks wielkopieczowy możliwe jest kontrolowane dodawanie do wsadu węglowego $Ca(OH)_2$ lub odpadów zawierających ten składnik.
6. Wprowadzone wraz ze składnikami wsadu wielkopieczowego do wielkiego pieca związki chloru wydostają się z przestrzeni reakcyjnej wraz z gazem wielkopieczowym i gromadzą się w odpadach powstających w urządzeniach oczyszczających gaz tj. wodach odpadowych i pyłach z odpylaczy. Chlor może przyczyniać się do usuwania alkaliów z przestrzeni wielkiego pieca.

7. Przeprowadzone badania wskazują na konieczność zachowania dużej ostrożności przy wykorzystaniu procesu koksowania jako uniwersalnej metody utylizacji wszelkich odpadów, chociaż bardzo często jest to technologicznie uzasadnione. Postępowanie tego typu każdorazowo powinno być poprzedzone badaniami laboratoryjnymi, które proponuje się w naszych pracach [6, 15-17, 25,48].

Literatura

1. **Ściażko M.:** Prognoza międzynarodowego rynku koksu, Karbo **44** (4), 118-123 (1999).
 2. Praca zbiorowa, Biuro Projektów KOKSOPROJEKT Sp.z o.o. Zabrze, dane nie publikowane, (1999).
 3. Praca zbiorowa pod redakcją **Zielińskiego H.:** KOKSOWNICTWO, Wydawnictwo "Śląsk", Katowice 1986, (s. 70÷97).
 4. **Wasilewski P., Kobel-Najzarek E.:** Chemiczna przeróbka węgla kamiennego, Politechnika Śląska, skrypty uczelniane nr **704** Gliwice 1977, (s. 44÷56).
 5. **Mianowski A.:** O możliwości wykorzystania proekologicznych elementów przemysłowego procesu koksowania węgla, Polska Akademia Nauk, Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska, Fundacja im Friedricha Eberta, Ogólnopolska Konferencja Naukowa "Skutki oddziaływania przemysłu koksowniczego na środowisko człowieka", 20÷22 października 1992, Zabrze, materiały konferencyjne (s.231÷240).
 6. **Mianowski A., Koszorek A.:** Ekologiczne aspekty stosowania nietypowych mikroaddatów w procesie koksowania mieszanki węglowej, Chemik 2, 47-49 (1995).
 7. **Tatara. A.:** Ochrona środowiska w krajowym koksownictwie - stan obecny i perspektywy, Karbo - Energochemia - Ekologia **43** (3), 112 - 117 (1998).
 8. **Kapała J., Olczak Cz.:** Emisja zanieczyszczeń pyłowo - gazowych z koksowni o różnym stanie techniczno - eksploatacyjnym, Polska Akademia Nauk, Instytut Podstaw Inżynierii Środowiska, Fundacja im Friedricha Eberta, Ogólnopolska Konferencja Naukowa "Skutki oddziaływania przemysłu koksowniczego na środowisko człowieka", 20÷22 października 1992, Zabrze, materiały konferencyjne (s. 34÷41).
 9. **Wasilewski P., Mianowski A., Morawski R. J., Olczak Cz., Swaryczewski Z.:** Gegenseitige Abhängigkeit der Immission von Benzol Und seiner Homologen des einer Kokerei, Das Gas und Wasserfach (Gas-Erdgas), **128** (8),358-362 (1987).
 10. **Wasilewski P., Mianowski A., Swaryczewski Z.:** o imisji - emisji węglowodorów aromatycznych z zakładu koksowniczego, Koks, Smoła, Gaz, **34** (6), 142-144 (1989).
 11. **Wasilewski P., Mianowski A., Swaryczewski Z.:** Correlation of aromatic hydrocarbons concentrations in imission and emission of the coke plant, Polish Journal of Applied Chemistry, **34**, 313-316 (1995).
 12. **Wasilewski P., Mianowski A., Olczak Cz., Swaryczewski Z.:** Korelacja stężeń pyłu, substancji smołowych i benzo(α)pirenu w emisji i imisji z baterii pieców zakładów koksowniczych w Zdieszowicach, Archiwum Ochrony Środowiska **3-4**,19-30 (1996).
- 52 ————— *Środkowo-Pomorskie Towarzystwo Naukowe Ochrony Środowiska*

13. **Kapała J.:** Oddziaływanie zakładów koksowniczych na środowisko w świetle wykonanych kompleksowych ocen, *ibid* [8] (s. 306 -314).
14. Yasuo ohtsuka, Wu zhiheng i E. Furimsky; Effect of alkali and alkaline earth metals on nitrogen release during temperature programmed pyrolysis of coal, *Fuel* **76** (14/15), 1361 - 1367 (1997).
15. **Koszorek A., Mianowski A.:** The effect of some additives upon chlorine emission during coking, CUSTNET Second International Conference "Coal Research & Development Through Collaboration in Europe", VŠB – Technical University of Ostrava, Czech Republik, 02 – 04. 09.1996, (s.1/35 – 1/39).
16. **Koszorek A., Mianowski A.:** Emisja związków chloru w procesie koksowania, *Karbo* **44** (6), 209 - 218 (1999).
17. **Koszorek A., Mianowski A.:** Zmiany emisji związków chloru i siarki w procesie koksowania mieszanek węglowych zawierających dodatki substancji odpadowych, *Prace Naukowe Pol. Szczecińskiej* **547** (Instytut Technologii Nieorganicznej 5), 376 - 380 (1998).
18. **Zawistowski J., Łojek M., Dziembała F., Thil H.:** Sprawozdanie z wykonania pracy p. t.: Opracowanie technologii kompleksowego uzdatniania wód pogazowych w celu obniżenia zawartości soli oraz związków organicznych, z wykorzystaniem doświadczeń z wcześniejszych prac wykonanych na zlecenie Z.K. im. Powstańców Śląskich. Część I, Wielobranżowe Przedsiębiorstwo Wdrożeniowo-Produkcyjne "PROCARBO" Spółka z o.o., Bytom, maj 1991.
19. **Bal S., Kostecki M.:** Ocena zastosowania poprodukcyjnych soli rodankowych w badaniach nad odsalaniem wody pogazowej, Zdzieszowice 23.12.1991 (praca nie publikowana).
20. **Buszko R.:** Wyniki prób skrzynkowych w ramach badań zawartości chloru w koksie, Zakłady Koksownicze im. Powstańców Śląskich w Zdzieszowicach, styczeń - luty 1991 rok, (praca nie publikowana).
21. **Kostecki M.:** Zastosowanie poprodukcyjnych soli sodowych, rodankowych i mrówczanowych, w badaniach nad opracowaniem metody odsalania koksowniczych wód pogazowych, w aspekcie ochrony środowiska, Zabrze 19.12.1991 (praca nie publikowana).
22. **Bal S.:** Opinia w sprawie stosowania poprodukcyjnych soli rodankowych w procesie odsalania pogazowych wód koksowniczych, Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej "BLACHOWNIA", Kędzierzyn-Koźle 16.12.1991 rok (praca nie publikowana).
23. **Sokołowski M.:** Dioksyny - ocena zagrożenia środowiska naturalnego oraz metody ich wykrywania, Państwowa Inspekcja Ochrony Środowiska, Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa 1994, (s. 5÷50).
24. **Żmuda A., Pusz S., Koszorek A., Minkina M.:** Co-carbonization of the granulated organic wastes blended with a coal mixture, *Acta Montana, Series B, No* **8** (110), 59-66 (1998).
25. **Koszorek A., Mianowski A.:** Wpływ dodatku termolizatów zawierających odpady tworzywa sztuczne na bilans chloru w procesie koksowania, Materiały Pokonferencyjne II Kongresu Technologii Chemicznej TECHEM 2, WROCŁAW 15 –

18. 09.1997, Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny, Tom V, 2109 - 2112 (1998).
26. **Sobolewski A., Wasielewski R.:** Utylizacja odpadowych tworzyw sztucznych przez koksowanie, Karbo - Energochemia - Ekologia **43** (9), 313 - 316 (1998).
27. **Wasielewski R., Sobolewski A.:** Utylizacja odpadowych tworzyw sztucznych przez koksowanie, Karbo - Energochemia - Ekologia **43** (11), 347 - 350 (1998).
28. **Kosewska M., Wróbelka K.:** Chlor w gazie koksowniczym na poszczególnych etapach jego oczyszczania, Karbo - Energochemia - Ekologia **40** (11), 294 - 295 (1995).
29. **Gryglewicz G.:** Przemiany związków siarki w procesie koksowania węgla, Karbo **44** (4), 132-136 (1999).
30. **Zawistowski J., Łojek M., Dziembała F.:** Patent polski **150 124** pt. Sposób obróbki koksowniczych wód pogazowych, udzielono 28.09.1990.
31. **Heilpern S.:** Problematyka odpowiedniego wykorzystania bazy węglowej w koksownictwie krajowym, Karbo - Energochemia - Ekologia **43** (3), 98 - 102 (1998).
32. **Vander T., Alvarez R., Ferraro M., Fohl J., Hofherr K., Huart J. M., Mattila E., Propson R., Willmers R., Vdvelde B.:** Coke quality improvement possibilities and limitations, 3rd International Cokemaking Congress, Proceedings, Gent, Belgium, 16 - 18 wrzesień, 1996.
33. **Węgiel J., Machowska H., Srzednicka E.:** Reaktywność i struktura kokсів produkowanych w Polsce, Koks, Smoła, Gaz **35** (1), 13 - 16 (1990).
34. **Węgiel J., Machowska H., Srzednicka E.:** Badania wpływu zawartości niektórych substancji mineralnych w węglu kamiennym na reaktywność otrzymanego koksu, Koks, Smoła, Gaz **36** (5), 111 - 114 (1991).
35. **Bujok J.:** Reaktywność paliw stałych jako przykład cechy stymulowanej m. in. własnościami substancji mineralnej, Koks, Smoła, Gaz **31** (4), 63 - 65 (1986).
36. **A. Długosz, C. Czosnek, A. Lepiarz, J. Woś:** Wpływ dodatku związków nieorganicznych na reakcyjność karbonizatów wyprodukowanych w warunkach laboratoryjnych, Karbo-Energochemia-Ekologia **39** (9), 228 - 231 (1994).
37. **Price J. T., Gransden J. F., Khan M. A., Ryan B. D.:** Wpływ wybranych minerałów na własności koksu w wysokiej temperaturze, Drugi Międzynarodowy Kongres Koksownictwa 28 - 30 wrzesień 1992 r., Londyn, Zeszyt 4/12 (tłumaczenie), Własności i zastosowanie koksu, (s. 75÷88).
38. **Leonard D. C., Bonte L., Dufour A., Ferstl A., Raipala K., Schmole P., Schoone E. E., Verduras J. L., Willmers R. R.:** Coke quality requirements of European blast furnace engineers (Joint EBFC - Paper), 3rd International Cokemaking Congress, Proceedings, Gent, Belgium, 16 - 18 wrzesień, 1996.
39. **Mianowski A.:** Reakcyjność koksu w świetle metody genewskiej i Nippon Steel Corporation, Konferencja Naukowa - Badawcza Rozwójowe kierunki branży koksocemicznej w kraju SITPH Oddział Karbochemii, Sekcja Laboratoryjna ds. Akredytacji i Standaryzacji, Zakopane 28÷30.10.1998 r.
40. **Węgiel J., Machowska H., Srzednicka E.:** Reaktywność koksu otrzymanego w warunkach laboratoryjnych a reaktywność koksu przemysłowego, Koks, Smoła, Gaz **35** (12), 267 - 269 (1990).

41. **Barskij W. D., Fietyłow O. W., Iwczienko A. Yu., Cigał Ł. M., Rubczieskij W. N., Cziernyszow A. A.:** Wasmożnost ispolzowanija naftiena natrija w ugolnych szichtach dlja koksowanija, *Koks i Chimija* Nr 1, s. 6 - 8 (1991).
42. **Du Plessis G. F. C., Noska T. G.:** *Ironmaking Proceedings* **41**, 98-114 (1982).
43. **Piecuch T.:** Termiczna utylizacja odpadów i ochrona powietrza przed szkodliwymi składnikami spalin, *Podręcznik Politechniki Koszalińskiej*, Koszalin 1998, (s.245-284).
44. **Nashan G., Wessiepe K., Winzer G.:** Evaluation of Coking Systems under Technical and Economic Aspects, *Cokemaking*, **10** (2), 30 - 42 (1998).
45. Praca zbiorowa pod redakcją **Taniewskiego M.:** *Technologia chemiczna - surowce*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Skrypt wyd. II (w druku), **Mianowski A.:** *Stale paliwa kopalne* (1999).
46. **Butuzova L., Duber S., Saranchuk V., Matsenko G., Rouzaud J.-N.:** Improvement of Coking Properties with CaO Additives, w materiałach Konferencji "Coal Structure'96, Third International Symposium, Structure and Reactivity of Carbonaceous Materials Adsorbents Environmental Applications", 21 - 23 wrzesień, 1996, Zakopane Polska, (s.126).
47. **Butuzova L., Duber S., Matsenko G. P., Saranchuk V. I. Rouzaud J.-N.:** Mikrotekstura i mikrostruktura koksov, poluchennykh s dobavkami gidroksida kaltsiija, *Khimija Tverdogo Topliva* Nr 4, 21 - 31 (1997)
48. **Koszorek A., Mianowski A.:** Efektywność utylizacji wybranych odpadów w procesie koksowania, *Zeszyty Naukowe Wydziału Budownictwa i Inżynierii Środowiska Politechniki Koszalińskiej* Nr 15, Seria Inżynieria Środowiska (1999).

Possibilities and limitations of usage of classic coking process as a method of industrial waste utilisation

Abstract

The paper presents the results of the industrial wastes utilisation during the coking process tests in the laboratory conditions as well as using coking chamber. The paper also presents how wastes added to the coking mixture influence changes of chlorine and sulphur compounds emission from the coking chamber. Also the influence of wastes added to the coal input on the utilitarian parameters of obtained coke is discussed from the point of view of their further usage. The pros and cons of selected wastes utilisation in the Polish coking industry is discussed.

To produce 9 millions of Mg of coke, coking plants have to process almost 12 millions of Mg of coal. This process may be used for industrial wastes utilisation by adding them as a micro additives (up to 1% of weight) to coking coal mixtures. This, theoretically, allows to eliminate up to 120 000 Mg of wastes per year. This quantity considerations as well as parameters of coking

processes (temperature of chamber walls > 1200°C, reductional environment, big amount of emitted reactive compounds) and possibility of proper coal mixture selection induce to use this process as an alternative way of elimination of industrial wastes.

Industrial wastes added to the coal mixture as micro-additives (up to 1% of weight) or additives (over 1% of weight) may change chlorine and sulphur emission during coking process in significant way. Those changes may be different as for reduction grade of these elements emission in this process. Wastes containing ammonium ions may increase emission of chlorine and sulphur, mediating in processes connected with chlorine emission, which is consistent with predicted mechanism of this phenomenon.

It is possible to utilise wastes containing chlorine as micro-additives or additives to coked coal mixture under one condition: along with wastes substances/wastes decreasing emission of this element in the coking process must be added (associated additives). Such action may also change sulphur emission in this process.

Among tested micro-additives/additives the most effective in decreasing chlorine emission during coking process were compounds/wastes containing calcium. However tested substances, containing nitrogen or magnesium, caused increase of chlorine emission and that is why they should not be added to the coal mixture alone.

During burning cokes containing increased load of chlorine it may be re-emitted in the degree which depends mainly on burning process conditions, but not on the kind of added additive.

Taking into consideration qualitative parameters of obtained cokes in this method, it may be used mainly in coke plants, which produce industrial and fuel coke. Coking plants, which produce blast-furnace coke, may add (under control) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ or wastes containing this component to the coked mixture.

Chlorine compounds inserted along with blast-furnace components inserted to the blast-furnace, get out from reactional space along with blast-furnace gas and accumulate in the wastes (wastewater's and dust from dust collectors) arising in devices, which clean blast-furnace gases. Chlorine may contribute to alkalines removal from the blast-furnace space.

Conducted research point to necessity of keeping big caution when using coking process as a universal method of utilisation of any kind of wastes, although very often it is justified technologically. Before using coking process for industrial waste utilisation in a full scale, laboratory research should be conducted.