

**mgr inż. Anna Kisiela**

Tytuł rozprawy doktorskiej

## **TERMICZNA KONWERSJA WYSOKOUWĘGLONYCH ODPADÓW**

Promotor: **prof. zw. dr hab. inż. Wiesław Rybak**

Promotor pomocniczy: **dr hab. inż. Wojciech Moroń**

### **Streszczenie pracy**

Przemysł paliwowy i energetyczny należy do działów gospodarki o najbardziej szkodliwym wpływie na środowisko naturalne. Przetwarzaniu surowców energetycznych towarzyszy powstawanie wysokouwęglonych odpadów, do których zaliczyć można m.in.: niespalony węgiel separowany z lotnego popiołu, koksik wytrączony z gazu syntezowego czy koks z procesów rafinacji ropy naftowej. Zainteresowanie rozwojem metod termicznej konwersji wysokouwęglonych odpadów, podyktowane jest w głównej mierze ogólnoswiatowym wzrostem zapotrzebowania na energię elektryczną, koniecznością poprawy sprawności istniejących jednostek energetycznych oraz przepisami ograniczającymi możliwość ich składowania. W konsekwencji niedostatecznej wiedzy na temat właściwości fizykochemicznych oraz niejednoznacznego statusu prawnego wysokouwęglonych odpadów, brak jest ich definicji, pojęć odzysku i sposobów unieszkodliwiania.

Mając na względzie, iż niespalony węgiel separowany z lotnego popiołu jest najpowszechniej występującym wysokouwęglonym odpadem w polskiej gospodarce, w ramach niniejszej pracy, materiał ten uznano za reprezentanta analizowanej kategorii odpadów. Choć, spośród praktykowanych dotychczas metod termicznej konwersji, rozwijane są głównie te, polegające na zawróceniu niespalonego węgla do komory spalania, to w prezentowanej pracy szczególną uwagę poświęcono jego zgazowaniu oraz zastosowaniu jako adsorbentu/ katalizatora na potrzeby oczyszczania spalin kotłowych. Rozpatrywanie adsorpcji i katalitycznej redukcji jako metod termicznej konwersji wydaje się uzasadnione, przez wzgląd na fakt, iż procesy te, podobnie jak spalanie czy zgazowanie, obejmują wymianę ciepła i masy na skutek reakcji heterogenicznych zachodzących na granicy ciało stałe – faza gazowa oraz reakcji homogenicznych w fazie gazowej.

Celem głównym pracy jest poznanie właściwości wysokouwęglonych odpadów, na potrzeby opracowania ich definicji oraz kierunków termicznej konwersji. Cel naukowy stanowi próba wyjaśnienia mechanizmów: izotermicznego zgazowania niespalonego węgla, adsorpcji dwutlenku siarki oraz katalitycznej redukcji tlenku azotu w obecności tegoż materiału. W ramach badań podjęto się m.in. oceny wpływu natury surowca wyjściowego i procesu jego spalania w kotle energetycznym na strukturę krystaliczną substancji węglowej oraz określenia roli struktury porowatej i charakteru chemicznego powierzchni na szybkość analizowanych procesów.

W tezie pracy postuluje się, iż wysokouwęglone odpady mogą stanowić pełnowartościowy produkt, znajdujący zastosowanie w przemyśle paliwowym i energetycznym, a ich struktura jest istotnie uwarunkowana naturą surowca wyjściowego oraz przemianami fizykochemicznymi dokonującymi się w czasie jego nagrzewania.

Przedmiot badań niniejszej pracy stanowią wybrane frakcje niespalonego węgla, powstałe w wyniku użytkowania kotłów pyłowych Elektrociepłowni Janikowo oraz Elektrowni Bełchatów. Jako materiały referencyjne posłużyły próby koksów ponaftowych oraz komercyjne koksy aktywne. W ograniczonym zakresie wykorzystano także węgiel kamienny i brunatny, będące paliwami źródłowymi. Badania prowadzono z wykorzystaniem zaawansowanego zaplecza laboratoryjnego, z zastosowaniem technik: niskotemperaturowej sorpcji  $C_6H_6$ /  $N_2$ /  $CO_2$ , porozymetrii rtęciowej, rentgenowskiej dyfraktometrii proszkowej (XRD), rentgenowskiej mikroanalizy ilościowej składu

chemicznego (SEM-EDS), analizy rozszerzonego składu pierwiastkowego (ICP-OES), analizy miareczkowej i elektrochemicznej, analizy termogravimetrycznej (TGA), spektroskopii w podczerwieni (FTIR), skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC), temperaturowo-programowanej desorpcji  $\text{NH}_3$  i  $\text{CO}_2$  (TPD), oraz stanowiska badawczego służącego adsorpcji  $\text{SO}_2$  i katalitycznej redukcji  $\text{NO}$ .

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, iż w przypadku niespalonych węgla z lotnego popiołu węgla brunatnego, warunki panujące w kotle energetycznym prowadzą do powstawania grafitopodobnych struktur przedzielonych fazą amorficzną, rozwinięcia struktury porowatej oraz formowania się na ich powierzchni kwasowych oraz neutralnych grup funkcyjnych. Analiza reaktywności zgazowania w  $\text{CO}_2$ , prowadzi do wniosku, iż na jej wielkość wpływają zarówno parametry struktury porowatej (szczególnie mikro- i mezopory), jak i charakter chemiczny (grupy: karbonylowa, karboksylowa i fenolowa) powierzchni niespalonych węgla, przy czym zależności te obserwowano jedynie w temperaturach do  $1050\text{ }^\circ\text{C}$ . Badania procesu adsorpcji dwutlenku siarki uwidaczniają, iż jest on związany z porowatością złoża oraz obecnością ugrupowań węgiel-tlen (grupy fenolowej i/lub karbonylowej). Analiza procesu katalitycznej redukcji  $\text{NO}$ , dowodzi, iż jest on kontrolowany przez dwa, następujące po sobie, etapy, tj. reakcji amoniaku z grupą fenolową oraz reakcji tlenu azotu z grupą karbonylową.

Przeprowadzone badania prowadzą do wniosku, iż analizowane wysokouwęglone odpady posiadają wartościowe właściwości fizykochemiczne, umożliwiające ich zagospodarowanie na drodze wybranych metod termicznej konwersji. Szczególnie interesujące wydają się próby niespalonych węgla z lotnego popiołu węgla brunatnego, których charakterystyka predestynuje je do zagospodarowania na cele procesów adsorpcyjnego/ katalitycznego oczyszczania spalin. Z drugiej strony, w świetle uzyskanych informacji, w przypadku próby niespalonego węgla separowanej z lotnego popiołu węgla kamiennego, optymalną drogą konwersji wydaje się jej zgazowanie. Wartym podkreślenia jest, iż analizy zawarte w pracy pozwoliły sformułować definicję wysokouwęglonych odpadów, która to może być przyczynkiem, by materiały te mogły być klasyfikowane w kategorii produktu a nie odpadu paleniskowego.

*Anna Kisielec*