

**ELŻBIETA HYCNAR, TADEUSZ RATAJCZAK*,
WALDEMAR JOŃCZYK****

**BADANIA JAKOŚCI WĘGLA WEDŁUG WYMAGAŃ
UNII EUROPEJSKIEJ NA PRZYKŁADZIE ZŁOŻA
WĘGLA BRUNATNEGO „BEŁCHATÓW”**

Streszczenie

Energetyczne przetwórstwo węgla związane jest z emisją do atmosfery wielu związków mających negatywny wpływ na środowisko. W celu ograniczenia emisji konieczne jest prowadzenie systematycznych badań jakości węgla. Tego typu analizy, poza oznaczaniem standardowych parametrów fizykochemicznych węgla powinny objąć również badania zawartości Cd, Pb i Hg, pierwiastków szczególnie uciążliwych dla środowiska.

Słowa kluczowe: węgiel brunatny, złożo „Bełchatów”, badania jakości węgla, pierwiastki toksyczne w węglu.

WPROWADZENIE

Podstawowym surowcem do produkcji energii i ciepła w Polsce są kopalne paliwa stałe – węgiel kamienny i brunatny. Sytuacja ta wynika zarówno z zasobności naszego kraju w tego typu surowce jak i braku innych alternatywnych źródeł pozyskiwania energii liczących się w bilansie energetycznym kraju. Dodatkowo, nie bez znaczenia jest również fakt, że węgiel jest paliwem stosunkowo tanim ze względu na konkurencyjny rynek światowy i równomiernie rozłożone zasoby. Udział węgla w światowych zasobach paliw kopalnych jest dominujący i wynosi 62,4%. W Polsce ponad 90% energii elektrycznej jest wytwarzane na bazie węgla przede wszystkim kamiennego ale i brunatnego. Węgiel brunatny od lat pełni rolę paliwa strategicznego. Ze spalania węgla brunatnego pochodzi około 35% najtańszej w kraju energii [Kasztelewicz 2008].

Największym eksploatowanym w Polsce złożem węgla brunatnego jest położone w centralnej części kraju złożo „Bełchatów”. Odkrywkowa Kopalnia

* Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie

** PGE Górnictwo i Energetyka Konwencjonalna Oddział KWB „Bełchatów”

„Bełchatów” jest niekwestionowanym liderem wśród polskich kopalń węgla brunatnego (obecne zasoby węgla szacowane są na 1 mld ton) a Elektrownia „Bełchatów” spalająca bełchatowski węgiel jest największą w Europie elektrownią konwencjonalną opalaną węglem brunatnym. Roczne średnie wydobycie węgla brunatnego w Kopalni „Bełchatów” w ostatnich latach wyniosło około 38,5 mln ton co stanowi ponad 50% wydobycia węgla brunatnego w Polsce. Wielkość zasobów i osiągnięte wydobycie stawiają Kopalnię Bełchatów wśród największych europejskich dostawców tego surowca energetycznego.

BADANIA JAKOŚCI WĘGLA – UWARUNKOWANIA PRAWNE.

Przetwórstwo energetyczne kopalnych paliw stałych nieodzwrotnie związane jest z emisją do atmosfery wielu związków mających negatywny wpływ na środowisko przyrodnicze. Tymczasem rozwój gospodarczy i cywilizacyjny, związany z coraz większym spożyciem energii i co za tym idzie z nieustannie rosnącym zapotrzebowaniem na kopalne paliwa stałe, prowadzi do wyczerpywania się złóż wysokiej jakości wymuszając konieczność korzystania z surowców niskiej jakości – w przypadku krajowego przemysłu energetycznego z zapopielonego i zasiarzonego węgla. Polska jako członek Unii Europejskiej jest zobowiązana dostosować standardy ekologiczne w sektorze wytwarzania energii do coraz ostrzejszych regulacji obowiązujących w UE [Rozporządzenie Ministra Środowiska, 2011].

Emisja związków toksycznych do atmosfery, powstających podczas energetycznego przetwórstwa węgla zależy od wielu czynników jak np. technologii spalania węgla, stosowanych instalacji do oczyszczania spalin ale przede wszystkim jest uzależniona od poziomu ich zawartości oraz formy występowania w samym paliwie. Badania nad zawartością składników węgla uznanych za toksyczne czy niebezpieczne do tej pory nie zostały objęte szczegółowymi wytycznymi. Pomimo wprowadzania coraz bardziej rygorystycznych norm emisji w dalszym ciągu nie opracowano również dopuszczalnych poziomów ich zawartości w węglu. Istniejące przepisy nie są kompletne i odnoszą się tylko do niektórych składników węgla. Obowiązująca Instrukcja Ministra Gospodarki i Energetyki nr 3 z 1982 roku odnosi się jedynie do pierwiastków promieniotwórczych oraz siarki całkowitej. Z kolei klasyfikacje węgla [PN-ISO 11760-2007], Międzynarodowa Klasyfikacja Węgla w Pokładzie [1995, 2001], Międzynarodowy System Kodyfikacji Węgla ECE [1988] odnoszą się przede wszystkim do parametrów technicznych węgla m.in. takich jak zawartość wilgoci, popielność, wartość opałowa, ciepło spalania, czy składu petrograficznego węgla. Zatem, przy ocenie jakości węgla można jedynie opierać się np. na porównywaniu oznaczonej zawartości pierwiastków toksycznych ze stężeniami klarkowymi, dopuszczalnym poziomem zawartości w glebach Rozporządzenie

Ministra Środowiska, 2002) czy w wodach (Rozporządzenie Ministra Środowiska 2004) lub dopuszczalnymi dziennymi dawkami dla ludzi (Kabata-Pendias, Pendias 1999). W Instrukcji MGIE (1982) określono jedynie dopuszczalną aktywność promieniotwórcza gamma uranu i toru w węglu brunatnym. Tymczasem uwzględnienie w metodyce badań jakości węgla składników uznanych za toksyczne jak np. metali ciężkich, pierwiastków alkaicznych czy form mineralnych siarki jest bardzo ważne z uwagi na:

- racjonalne i optymalne gospodarowanie zasobami węgla;
- ochronę środowiska i co za tym idzie dostosowanie technologii przetwórstwa węgla do standardów emisji;
- zagospodarowanie odpadów energetycznych.

Ocena jakości węgla z uwzględnieniem składników uznanych za toksyczne czy niebezpieczne jest również istotna przy opracowywaniu i wdrażaniu tzw. „czystych technologii węglowych”, których zadaniem jest zminimalizowanie negatywnych skutków przetwórstwa energetycznego węgla polegających na wdrażaniu technologii bezodpadowych czy maksymalnego zagospodarowania odpadów.

SKŁADNIKI WĘGLA A PRZETWÓRSTWO ENERGETYCZNE

Węgiel charakteryzuje się złożonym składem chemicznym. Obok pierwiastków głównych do których zaliczane są C, H, N, O i S zawiera szereg pierwiastków, które ze względu na wielkość koncentracji określane są mianem pobocznych (Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, Si) rozproszonych (As, Cd, Ce, Co, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Zn), śladowych czy rzadkich (Be, Ga, Ge, Li oraz pierwiastki ziem rzadkich takie jak La i Ce) [Matl i Wagner 1995]. Wśród wymienionych obecne są takie, których występowanie w środowisku naturalnym w większej ilości może spowodować zachwiania homeostazy ekosystemów. Pierwiastki te ze względu na swoje właściwości zostały określone mianem toksycznych. Szkodliwość tego typu pierwiastków zależy przede wszystkim od ich biochemicznych właściwości jak np. podatność na bioakumulację, tworzenie połączeń sulfydrylowych z grupami białek czy uszkodzenie budowy łańcucha kwasów nukleinowych [Wagner 2001]. Szczególnymi właściwościami toksycznymi odznaczają się tzw. metale ciężkie, czyli pierwiastki metaliczne o gęstości większej niż $4,5 \text{ g/cm}^3$. Węgiel, zarówno brunatny jak i kamienny zawiera w swoim składzie wiele metali ciężkich, które występują w postaci związków kompleksowych ściśle związanych z substancją organiczną, jak i w formie połączeń typowo nieorganicznych. Istotną rolę w akumulacji pierwiastków toksycznych odegrały kwasy humusowe i sapropelowe będące produktami geochemicznego rozkładu ligniny, celulozy, białek i tłuszczów w warunkach ograniczonego dostępu tlenu. Kwasy te są bowiem nośnikami pierwiastków skoncentrowanych

w roślinach węglotwórczych. Ponadto dzięki wybitnym właściwościom sorpcyjnym i silnie rozwiniętej powierzchni właściwej intensywnie sorbują pierwiastki rozpuszczone w wodach krążących w obrębie basenu sedymentacyjnego [Wagner 1982]. Efektem tego jest występowanie w węglu związków kompleksowych – metaloorganicznych. Znane są dwa rodzaje tego typu połączeń: labilne – ulegające rozpadowi w środowisku kwaśnym, łatwo rozpuszczalne i wraz z wodą krążące w obrębie pokładów węgla (np. z Cd) jak i stabilne – trwałe w warunkach uwęglenia (np. z Pb, Hg) [Bezak-Mazur 2001]. Źródłem pierwiastków toksycznych w węglu jest również substancja mineralna. Pierwiastki w tym przypadku są trwale związane w sieciach krystalicznych tworząc własne fazy mineralne jak również są rozproszone w innych minerałach, najczęściej w pirycie [Stachura, Ratajczak 2005].

Skład chemiczny węgla należy rozpatrywać w kontekście energetycznego przetwórstwa tego paliwa. Prawie wszystkie składniki powstałe w wyniku spalania węgla należy uznać za zanieczyszczające środowisko o różnym stopniu toksyczności. Do atmosfery przedostają się takie niepożądane substancje takie jak: CO₂, CO, NO_x, SO₂ i inne lotne związki siarki, HCl, HF, tlenki metali, węglowodory a także cząstki stałe popiołu lotnego, sadzy i koksiku. Te ostatnie są szczególnie niebezpieczne ponieważ zawierają w swoim składzie zabsorbowane substancje toksyczne takie jak metale ciężkie czy wielopierściniowe węglowodory aromatyczne.

Spośród pierwiastków toksycznych szczególną uwagę należy zwrócić na obecność w węglu Cd, Pb i Hg gdyż są one uznawane za szczególnie niebezpieczne, bo wykazujące silne działanie trujące niezależne od stężenia. Pierwiastki te stają się źródłem zanieczyszczenia środowiska poprzez emisję do atmosfery zarówno gazów jak i pyłów elektrownianych. Do środowiska przedostają się również w wyniku wymywania ze składowisk stałych odpadów energetycznych. Kolejnym, szczególnie niepożądanym składnikiem węgla jest również chlor. Pierwiastek ten wywołuje szkodliwe skutki zarówno dla środowiska przyrodniczego jak i urządzeń przetwórstwa węgla [Świetlik 2000]. Jednym z poważniejszych oddziaływań emisyjnych na środowisko naturalne i stan powietrza atmosferycznego jest emisja związków siarki, przede wszystkim SO₂ jak również SO₃, H₂S, H₂SO₄ a nawet zredukowanych CS, COS, CS₂ czy organicznych RSH, RSR, RS₂R [Warych, 1998]. Systematyczne wprowadzenie coraz bardziej rygorystycznych normy emisji SO₂ spowodowało, że dzięki wprowadzeniu technologii odsiarczania gazów spalinowych w energetyce zawodowej negatywny wpływ związków siarki na środowisko uległ zdecydowanie zmniejszeniu. Nie mniej badania nad zawartością związków siarki w węglu są w dalszym ciągu konieczne z uwagi na konieczność dostosowania poziomu emisji do obowiązujących przepisów co związane jest z doбором odpowiedniej technologii odsiarczania czy ilości sorbentu. Ponadto nowe wymagania wynikające z regulacji unijnych wymuszają podejmowanie dalszych działań na rzecz

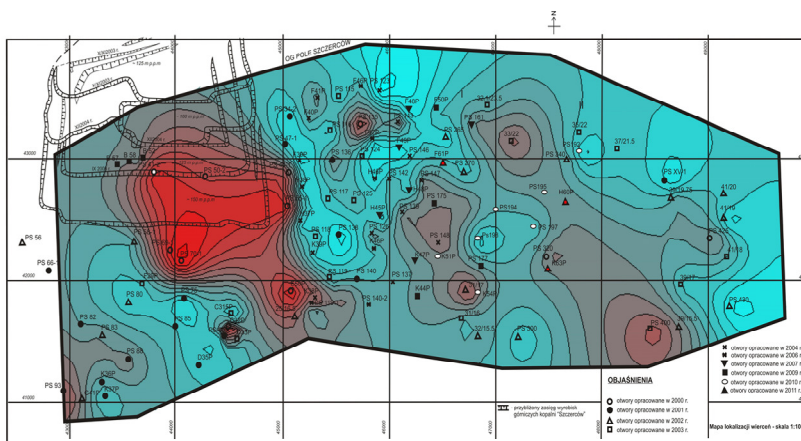
redukcji emisji zanieczyszczeń do powietrza w tym również SO₂ czyli unowocześniania i optymalizowania stosowanych przez elektrownie i elektrociepłownie technologii ograniczania emisji co uzależnione jest od poziomu zawartości siarki w węglu.

BADANIA JAKOŚCI WĘGLA BRUNATNEGO ZE ZŁOŻA „BĘLCHATÓW”

KWB „Bełchatów” prowadzi szczegółowe i systematyczne badania jakości węgla brunatnego z wierzeń rozpoznawczych wyprzedzających front eksploatacji jak i piezometrycznych. Badania obejmują oznaczenie standardowych parametrów fizykochemicznych węgla takich jak: wilgoć (w stanie roboczym i analitycznym), popielność, wartość opałowa, siarka całkowita. Ponadto w zakres badań jakości węgla włączone zostały takie parametry jak:

- zawartość form siarki: pirytowej, siarczanowej (PN 76/G-04514/00, PN-G-04580:1997, PN-G-04582:1997, ISO 351:1981) i organicznej (PN-90/G-04514.16);
- zawartość fosofru, metali alkalicznych - Na i K oraz metali toksycznych - Pb, Cd metodą ASA przy użyciu spektrometru firmy GBC Scientific SavantAA;
- zawartość rtęci. Rtęć jest pierwiastkiem trudnym do analitycznego oznaczenia ze względu na niewielką koncentrację w węglu i właściwości geochemiczne jakimi są duża lotność czy zdolność adsorpcji również na ściankach naczyń laboratoryjnych. Z tego względu zrezygnowano z procedury oznaczania zawartości rtęci w węglu zgodnie z wytycznymi zawartymi w PN-G-04562:1994. Zawartość rtęci oznaczano przy użyciu ASA stosując analizator AMA 254 firmy LECO;
- zawartość F i Cl. Spośród przyjętych procedur oznaczania tych pierwiastków w węglu zastosowano metodę stapiania próbek węgla w mieszaninie z Na₂CO₃ i ZnO w stosunku wagowym 1:7:1 i spektrometrii masowej z zastosowaniem aparatu Helwett Packard 4500. Metodę tę uznano za bardziej precyzyjną w stosunku do wytycznych zawartych w PN-82/G-04543 i PN-G-04534:1999;
- analizę elementarną węgla na zawartość C, H i N wykonano przy pomocy analizatorów firmy LECO (SC144DR, CHN628).
- zawartość CaCO₃. W tym przypadku obowiązujące normy zarówno krajowa (PN-74/G-04526) i jak i międzynarodowa (ISO 925:1997) są mało dokładne w przypadku niewielkich ilości węglanów w węglu. Zastosowano więc metodę, która polegała na rozkładzie węglanu słabym kwasem solnym z dodatkiem jonu Na⁺ (stabilizacja huminianów) i oznaczenia wapnia przy pomocy spektrometru firmy GBC Scientific SavantAA;

- zawartość ksyliku wraz z jego odmianą włóknistą (PN-75/G-97051) oraz piasku (PN-85/G-97051/13);
- oznaczenie średniego współczynnika refleksyjności, który jest jedną z najbardziej precyzyjnych miar stopnia uwęglenia węgla w tym także węgla brunatnego (Wagner, Kwiecińska 2001). Parametr ten został uwzględniony w międzynarodowych normach klasyfikacji wprowadzonych zarówno przez ICCP oraz ISO i wykorzystywany jest do określania odmian technologicznych węgla;
- badania petrograficzne węgla w zakresie oznaczania grup macerałów huminitu, intertytnitu i liptytnitu oraz substancji mineralnej.



Rys. 1. Mapa zmienności zawartości Cd w Polu górniczym „Szczerców”
Fig. 1. Map of Cd variation in the mining field „Szczerców”

Szczegółowe badania jakości węgla wykonywane są w celu poznania własności kopaliny w złożu i tym samym prowadzenia prawidłowej gospodarki zasobami. Pozwalają ponadto określić zmienność parametrów badanego węgla w obrębie poszczególnych profili litologicznych jak i są podstawą do sporządzenia map zmienności badanych parametrów jakości w obrębie złoża. Przykładową mapę dotyczącą zmienności zawartości rtęci w Polu Szczerców przedstawiono na ryc. 1. Niektóre z wymienionych parametrów technologiczno-chemicznych oraz petrograficznych są wykorzystywane w celach klasyfikacyjnych węgla. Klasyfikacji węgla brunatnego ze złoża „Bełchatów” dokonano w oparciu o międzynarodową „Klasyfikację węgla w pokładzie” (ECE/ENERGY/50), wzorowaną na niej „Klasyfikację węgla” według PN-ISO 11760-2007 oraz międzynarodową „Klasyfikację kodową węgla niskouwęglonego”. Celem wymienionych klasyfikacji jest przedstawienie w możliwie prosty sposób zmienności głównych parametrów energetycznych węgla w celu oceny jakości dostaw do elektrowni. W tym przypad-

ku, badania te są istotne z punktu widzenia wytwarzania energii jak również dostosowania poziomów emisji do obowiązujących standardów a także prowadzenia prac projektowych i modernizacyjnych przez elektrownię.

Spośród wymienionych parametrów jakości węgla na szczególną uwagę zasługują badania nad zawartością Cd, Pb i Hg. Regulacje prawne Unii Europejskiej przewidują wprowadzenie ograniczenia emisji wymienionych pierwiastków (zwłaszcza rtęci). Pomimo, że pierwiastki te zostały uznane za szczególnie niebezpieczne dla środowiska naturalnego, w Polsce dalszym ciągu nie prowadzi się regularnych badań węgla pod kątem ich zawartości ani monitoringu zanieczyszczenia powietrza tymi pierwiastkami. Wyjątkiem jest KWB „Bełchatów”, prowadząca od kilkunastu lat systematyczne tego typu badania, które należy zaliczyć do bardzo ważnych działań z punktu widzenia ochrony środowiska. Dzięki prowadzonym badaniom jakości węgla Elektrownia „Bełchatów” z wyprzedzeniem będzie mogła przygotować się do wejścia w życie nowych standardów emisji proponowanych przez UE.

PODSUMOWANIE

Podsumowując, należy stwierdzić iż bardzo ważnym, nierozwiązanym w skali kraju problemem jest wprowadzanie do środowiska Cd, Pb i Hg w wyniku energetycznego przetwórstwa kopalnych paliw stałych. Rozwiązanie tego problemu należy rozpocząć od systematycznych badań zawartości tych pierwiastków w spalonym paliwie. Precyzyjna ocena jakości paliw jest również szansą na wprowadzenie zaawansowanych technologii ich użytkowania, które pozwolą na energetyczne przetwórstwo odmian gorszej jakości, aktualnie traktowanych jako nieprzydatne, które składowane są źródłem zanieczyszczeń samym w sobie.

Praca powstała w ramach działalności statutowej Katedry Mineralogii, Petrografii i Geochemii Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w roku 2013.

LITERATURA

1. BEZAK-MAZUR E., 2001. Elementy toksykologii środowiskowej. Skrypt nr 32. Wydawnictwo Politechniki Świętokrzyskiej, Kielce. ss. 172.
2. INSTRUKCJA Nr 3 Ministerstwa Gospodarki Energetyki z dnia 10 listopada 1982 roku (GW-KB 94/82) z zakresu i metodyki badań węgla brunatnego.

3. KABATA-PENDIAS A., PENDIAS H., 1999. Biogeochemia pierwiastków śladowych. PWN Warszawa.
4. KASZTELEWICZ Z.; 2008. Zasoby węgla brunatnego w Polsce i perspektywy ich wykorzystania. *Polityka Energetyczna*, Tom II, zesz. 1, 181-200.
5. KWIECIŃSKA B., WAGNER M.; 2001. Możliwość zastosowania refleksyjności jako metody badawczej w klasyfikowaniu i technologicznej ocenie jakości węgla brunatnego. Wyd. AGH - A. Choczewski, Kraków, 1-53.
6. MATL K., WAGNER M.; 1995. Analiza występowania pierwiastków rzadkich, rozproszonych i śladowych w ważniejszych krajowych złożach węgla brunatnego. W: Stryzewski M – Eksploatacja selektywna węgla brunatnego i kopalin towarzyszących wraz z uwarunkowaniami techniczno-ekonomicznymi i korzyściami ekologicznymi. Wyd. Centrum PPGSMiE, Kraków, 30-44.
7. PAVLISH J. H., 2003. Status review of mercury control options for coal-fired power plants, *Fuel Proces. Technol.*, 82, 89– 165.
8. ROZPORZĄDZENIE Ministra Środowiska z dnia 11 lutego 2004 r. w sprawie klasyfikacji dla prezentowania stanu wód powierzchniowych i podziemnych, sposobu prowadzenia monitoringu oraz sposobu interpretacji wyników i prezentacji stanu tych wód. Dz. U. Nr 32, poz. 284.
9. ROZPORZĄDZENIE Ministra Środowiska z dnia 22 kwietnia 2011 r. w sprawie standardów emisyjnych z instalacji, Dz.U. Nr 95, poz.558.
10. ROZPORZĄDZENIE Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi. Dz.U. 2002 nr 165 poz. 1359.
11. STACHURA E., RATAJCZAK T.; 2005. Substancja mineralna w węglu brunatnym ze złoża “Bełchatów”. *Prace Geologiczne* 153, ss. 96.
12. ŚWIETLIK U.; 2000. Chlor w węglu – występowanie i zachowanie w procesach termicznych. *Karbo* 11, 358-363.
13. WAGNER M.; 1982. Doppleritization of xylitic coal in the light petrographic and chemical investigations. *Intern. Jour. of Coal Geol.* 2, Elsevier, 181-194.
14. WAGNER M.; 2001. Oznaczanie pierwiastków toksycznych i szkodliwych w węglu i jego popiołach. W: M. Stryzewski (red.), *Eksploatacja selektywna węgla brunatnego jako metoda ograniczenia szkodliwego oddziaływania na środowisko pierwiastków obecnych w węglu i produktach jego spalania (na przykładzie KWB Bełchatów)*. Agencja Wydawniczo-Poligraficzna ART-TEKST; ss 144.
15. WARYCH J., 1998. *Oczyszczanie gazów. Procesy i aparatura*. Wydawnictwo WNT; ss.506.

**THE COAL QUALITY TESTING AS REQUIRED
BY THE EUROPEAN UNION FOR EXAMPLE
THE “BEŁCHATÓW” LIGNITE DEPOSIT**

S u m m a r y

The energy coal processing is associated with the emissions into the atmosphere of many compounds having a negative impact on the environment. In order to reduce the emissions, it is necessary to conducting systematic research of coal quality. The research, in addition to the standard determination of coal physico-chemical parameters should be cover also study the contents of Cd, Pb and Hg, the elements particular nuisance to the environment.

Key words: lignite, the “Bełchatów” deposit, coal quality testing.