



<https://doi.org/10.32056/KOMAG/KOMEKO2023.8>

## **Nowa technologia wytwarzania wodoru i kompozytów geopolimerowych z odpadów pogórnich**

**Piotr Matusiak** – Instytut Techniki Górniczej KOMAG

**Daniel Kowol** – Instytut Techniki Górniczej KOMAG

**Streszczenie:** W rozdziale przedstawiono założenia i strukturę projektu H2GEO finansowanego przez Fundusz Badawczy Węgla i Stali, którego liderem jest Instytut Techniki Górniczej KOMAG. Opisano dotychczasowy stan wiedzy w obszarach badawczych projektu. Przedstawione zostały główne cele projektu, które mają zostać osiągnięte w ciągu 3 lat jego trwania, w tym opracowanie systemu do rozdziału odpadów pogórnich, opracowanie technologii produkcji kompozytów geopolimerowych oraz wodoru z wydzielonych frakcji mineralnych i energetycznych. Ponadto w rozdziale opisano szczegółowo cele pakietów roboczych. Uniwersalność kompleksowej, opracowanej w ramach projektu, technologii zagospodarowania składowisk odpadów pogórnich pozwoli na jej wykorzystanie we wszystkich krajach, w których górnictwo węglowe jest wygaszane.

Słowa kluczowe: składowisko odpadów pogórnich, węgiel, skała płonna, kompozyt geopolimerowy, wodór

### **New technology for hydrogen and geopolymer composites production from post-mining waste**

**Abstract:** This chapter presents the assumptions and structure of the H2GEO project funded by the Coal and Steel Research Fund, led by the KOMAG Institute of Mining Technology. The state of the art in the research areas of the project is described. The main objectives of the project, which are to be achieved within 3 years, are presented, including the development of a system for the separation of post-mining waste, the development of technology for the production of geopolymer composites and hydrogen from separated mineral and energy fractions. In addition, the paper details the objectives of the work packages. The versatility of the comprehensive post-mining waste dump management technology developed within the project will allow it to be used in all countries where coal mining is being phased out.

Keywords: post-mining landfill, coal, gangue, geopolymer composite, hydrogen

## **1. Wprowadzenie**

W celu pozyskania środków finansowych z Funduszu Badawczego Węgla i Stali (RFCS) na opracowanie technologii wytwarzania wodoru i kompozytów geopolimerowych z odpadów pogórnich zostało zawiązane konsorcjum składające się z 7 jednostek z 3 krajów (Polska, Czechy i Słowacja):

1. Instytut Techniki Górniczej KOMAG – lider projektu.
2. Główny Instytut Górnictwa.
3. Slovak Academy of Sciences. Institute of Construction and Architecture of SAS (Słowacja).
4. Instytut Technologii Paliw i Energii (dawne IChPW).
5. VSB - Technical University of Ostrava (Czechy).
6. Politechnika Wrocławska.
7. Haldex S.A.

W ramach projektu, któremu nadano akronim H2GEO planowane jest opracowanie kompleksowej technologii zagospodarowania składowisk (hałd) odpadów wydobywczych.

Składowiska odpadów kopalnianych (rys. 1) powstałe głównie w wyniku mechanicznej przeróbki węgla kamiennego, degradują środowisko i stwarzają wiele zagrożeń, do których można zaliczyć m.in. pożary i związane z nimi wydzielanie gazów zanieczyszczających atmosferę (tlenek i dwutlenek węgla), a także zanieczyszczenia wód powierzchniowych i gruntowych, poprzez wymywanie ze składowisk chlorków i siarczanów.



Rys. 1. Centralne Składowisko Odpadów Górniczych w Knurowie

Ponadto składowiska są uciążliwe same w sobie, gdyż zajmują znaczne powierzchnie gruntu, który staje się nieużytkiem. Eliminacja ww. zagrożeń może ułatwić proces rekultywacji i zagospodarowania gruntów.

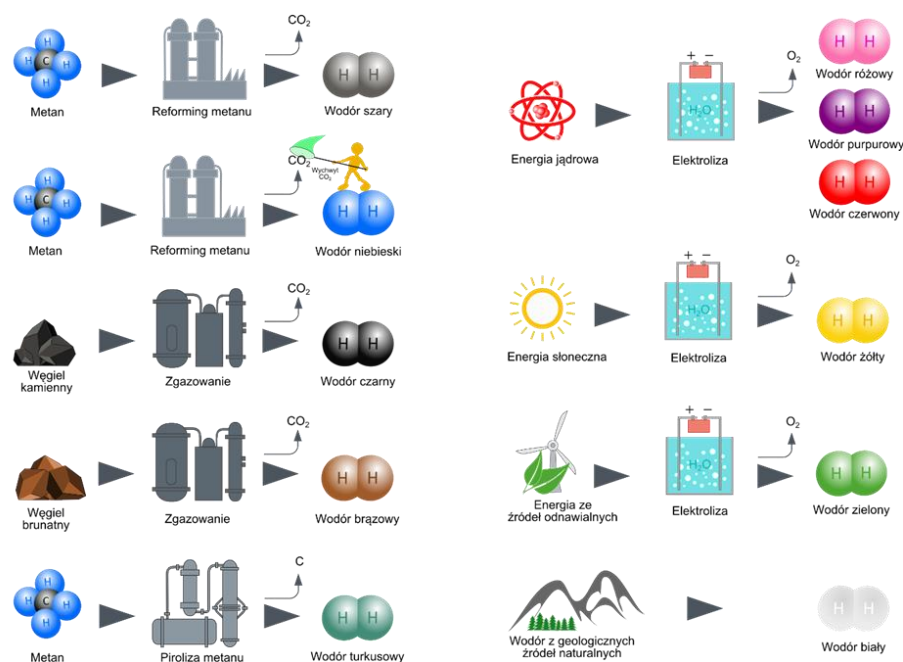
Problemy te występują w większym lub mniejszym stopniu we wszystkich krajach produkujących węgiel obecnie lub w przeszłości [1-5].

Składowiska kopalniane (hałdy) powinny być traktowane jako wtórne złoża materiałów użytecznych. Analiza literaturowa wykazała, że po odpowiedniej przeróbce mechanicznej oczyszczone odpady kopalniane można stosować jako:

- mieszanki kruszyw wzbogacanych innymi mrozoodpornymi kruszywami,
- materiały do budownictwa hydrotechnicznego (groble ziemno-nasypowe, wały przeciwpowodziowe),
- składniki do produkcji materiałów budowlanych (cement, ceramika, budowlana),
- składniki do ulepszenia podbudów zasadniczych i pomocniczych,
- materiał podsadzkowy do podsadzania wyrobisk podziemnych,
- materiał podsypkowy do zimowego utrzymania dróg oraz stabilizacji i wypełniania gruntów [6].

Wykorzystywanie odpadów zalegających składowiska jest działaniem zgodnym ze zrównoważonym rozwojem. Przyczynia się bowiem do zmniejszenia ilości składowanych odpadów i powoduje uzyskanie oszczędności w nieodnawialnych zasobach naturalnych surowców.

Uniwersalność opracowanej technologii pozwoli na jej zastosowanie w innych krajach UE, gdzie hałdy stwarzają problemy środowiskowe i społeczne. Główną ideą projektu jest opracowanie nowej technologii przetwarzania odpadów mineralnych i popiołów lotnych z wykorzystaniem (utylicacją) CO<sub>2</sub> do produkcji kompozytów geopolimerowych. Ponadto projekt określi kierunki zagospodarowania wydzielonej z odpadów frakcji energetycznej. Prowadzone będą badania mające na celu opracowanie efektywnej metody produkcji wodoru (rys. 2) z gazu syntezowego otrzymywanego ze zgazowania frakcji węglowych.



Rys. 2. Rodzaje wodoru [ITPE]

W celu uzyskania wysokiej jakości materiałów z odpadów wydobywczych do dalszego przetwarzania, na podstawie przeprowadzonych badań laboratoryjnych oraz analizy możliwości wykorzystania wybranych procesów wzbogacania, opracowana zostanie koncepcja i dokumentacja mobilnego systemu wzbogacania odpadów kopalnianych.

Opracowana jednostka mobilna zostanie wyposażona w innowacyjny system sterowania, który umożliwi bardzo efektywną separację odpadów i pozyskiwanie wysokojakościowych produktów.

## 2. Aktualny stan wiedzy z zakresu projektu

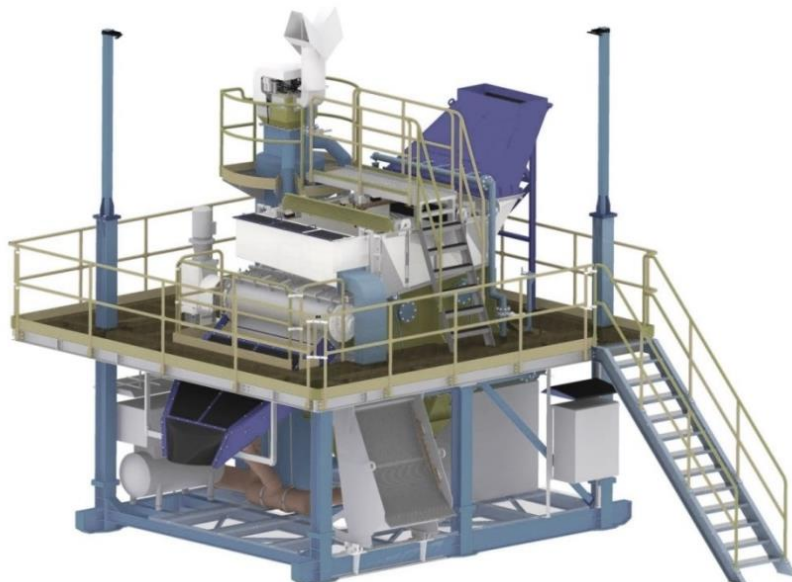
### 2.1. Technologia przeróbki odpadów

Możliwy, a nawet konieczny jest odzysk węgla ze składowisk odpadów wydobywczych [6-8]. Po pierwsze, odzysk węgla zmniejsza ryzyko samozapłonu i pożarów składowisk. Po drugie, proces odzysku materiałów użytecznych jest ekonomicznie uzasadniony. Z analizy literatury wynika, że zawartość węgla w odpadach wydobywczych w różnych krajach Europy może sięgać nawet 30%.

Technologia stosowana przy odzyskiwaniu materiałów użytecznych z materiału hałdowego jest typowa dla przeróbki węgla kamiennego i obejmuje etapy klasyfikacji, wzbogacania i odwadniania. Z uwagi na znaczną różnicę gęstości ziaren frakcji palnej (węgla) oraz skały płonnej skuteczny rozdział odpadów jest możliwy poprzez zastosowanie technologii wzbogacania grawitacyjnego.

Znane są rozwiązania pozwalające na rozdział (wzbogacanie) odpadów wydobywczych:

- w cieczy ciężkiej – cyklony c. c.,
- w ośrodku wodnym – klasyfikator (osadzarka) pulsacyjna (rys. 3), hydrosizer.



Rys. 3. Klasyfikator pulsacyjny K-102 [7]

Niezwykle istotnym elementem układu wzbogacania jest system sterowania, który umożliwia dostosowanie parametrów procesu do wymaganej jakości wyrobów określonej przez użytkownika.

## 2.2. Geopolimery

Odzyskane w wyniku procesu wzbogacania w osadzarkach frakcje mineralne i energetyczne mogą stanowić surowiec do dalszego przetwarzania z wykorzystaniem innych materiałów odpadowych.

Jednym z obiecujących kierunków jest możliwość otrzymania geopolimerów z wyżej wymienionych materiałów odpadowych [9-13].

Geopolimery (rys. 4) są stosunkowo nową klasą materiałów, które znalazły już szerokie zastosowanie w transporcie, metalurgii, materiałach filtracyjnych i utylizacji odpadów jądrowych.



Rys. 4. Przykład kostek z geopolimerów [14]



Do zalet geopolimerów należy zaliczyć m.in.:

- niską szkodliwość dla środowiska (dwukrotnie mniej energochłonny proces w stosunku do produkcji cementu portlandzkiego oraz 4–8 razy mniejsze wydzielanie dwutlenku węgla),
- doskonałe właściwości mechaniczne,
- odporność na działanie wysokich temperatur i kwasów.

Z kolei do wad należy zaliczyć:

- wyższą temperaturę utwardzania (temperatura otoczenia nie jest wystarczająca),
- w przypadku utwardzania w temperaturze otoczenia niższą wytrzymałość i twardość,
- krótki czas wiązania,
- stosunkowo wysoką cenę.

Produkty te mogą być wykorzystane na wiele sposobów np. jako materiał do zasypywania pustek poeksploatacyjnych, budowy ulic i dróg (rys. 5), jako surowiec w przemyśle cementowym i betonowym, jako surowiec do produkcji materiałów budowlanych i nawozów. Nie ustają jednak działania zmierzające do znalezienia nowych możliwych zastosowań popiołów. Najnowsze badania koncentrują się na wykorzystaniu ubocznych produktów spalania węgla.



Rys. 5. Przykładowe zastosowanie geopolimerów:  
a) poziomowanie, b) wypełnianie kawern, c) wsparcie strukturalne

### 2.3. Zgazowanie

Zgazowanie ma wiele zalet, w tym możliwość wykorzystania różnych rodzajów paliw, takich jak węgiel, biomasa czy odpady, do produkcji czystego gazu syntezowego.

Zgazowanie przepływowe (rys. 6)

Zalety:

- obecnie najnowocześniejsze reaktory do zgazowania,
- konstrukcje umożliwiają wytwarzanie bardzo czystych gazów syntezowych z niemal całkowitą konwersją.

Wady:

- trudność w utrzymaniu stałego składu chemicznego popiołu i znaczna jego ilość w przypadku surowców mineralnych zawierających duże ilości substancji mineralnych o różnych właściwościach fizykochemicznych,

- problemy z usuwaniem żużla i spadek mocy reaktora.

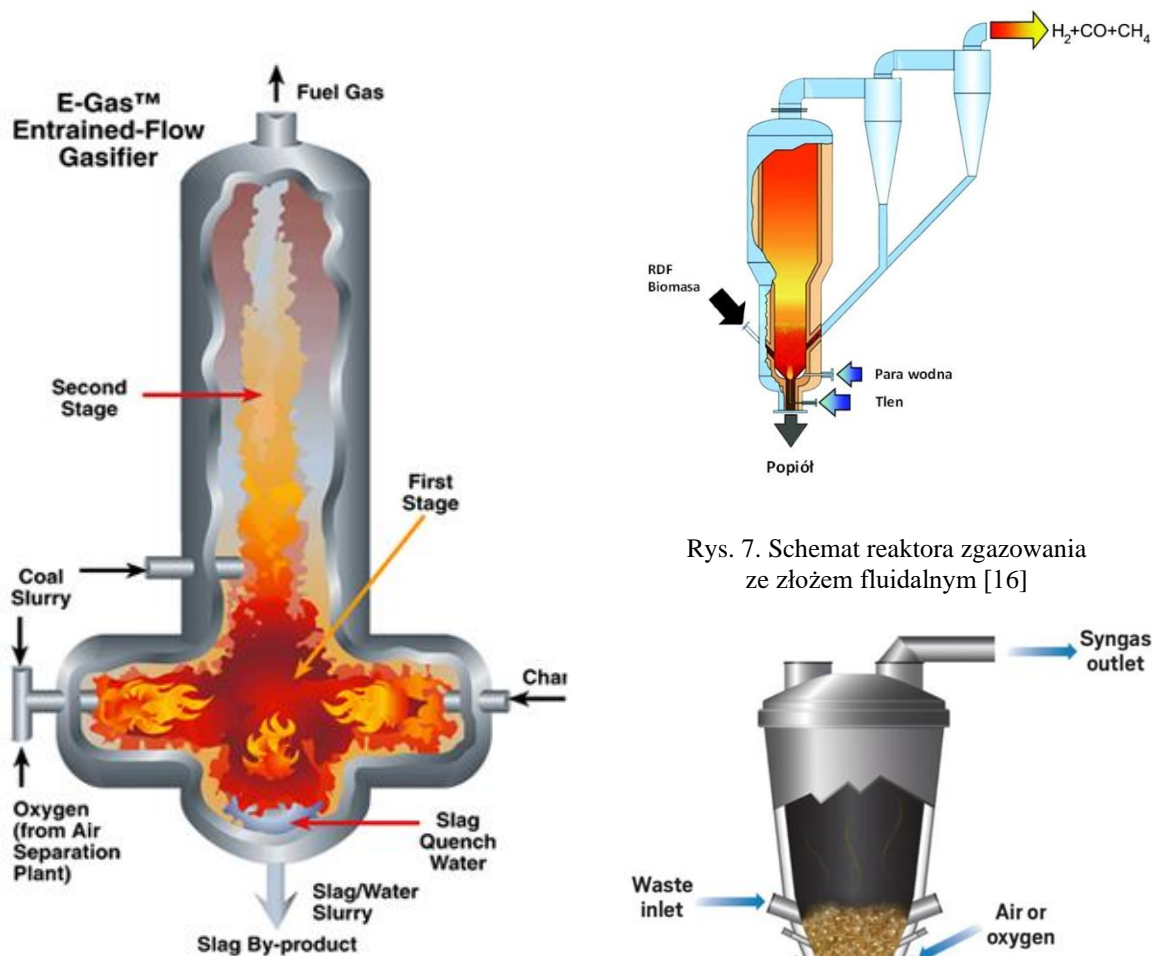
### Zgazowanie w złożu fluidalnym (rys. 7)

#### Zalety:

- dostępność na rynku rozwiązań komercyjnych,
- konwersja surowca zachodzi szybko i z dużą wydajnością,
- struktura popiołu zwiększa jego przydatność do odzyskiwania CRM.

#### Wady:

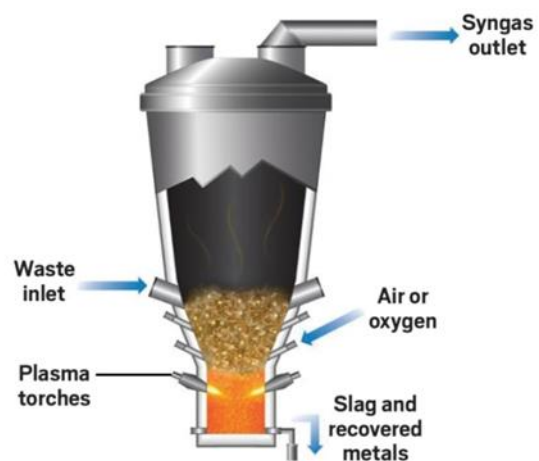
- konieczność ograniczenia temperatury konwersji poniżej temperatury topnienia popiołu wsadu,
- gaz syntezowy jest nieco bogatszy w związki organiczne i często wymaga zastosowania reaktorów do krakingu i konwersji.



Rys. 7. Schemat reaktora zgazowania ze złożem fluidalnym [16]

Rys. 6. Reaktor do zgazowywania przepływowego [15]

Rys. 8. Schemat reaktora do zgazowania plazmowego [17]



### Zgazowanie plazmowe (rys. 8)

#### Zalety:

- uzyskuje się gaz syntezowy o bardzo wysokiej czystości i minimalnej zawartości węglowodorów,
- frakcja mineralna odzyskiwana jest w zeszkłonej formie, która może być łatwo wykorzystana w inżynierii lądowej.

#### Wady:

- forma (struktura) popiołu może uniemożliwić ewentualny odzysk CRM,
- palniki indukcyjne i laserowe (lub inne typy palników plazmowych) są nadal w fazie rozwoju lub są używane tylko w instalacjach pilotażowych.

## 2.4. Produkcja wodoru

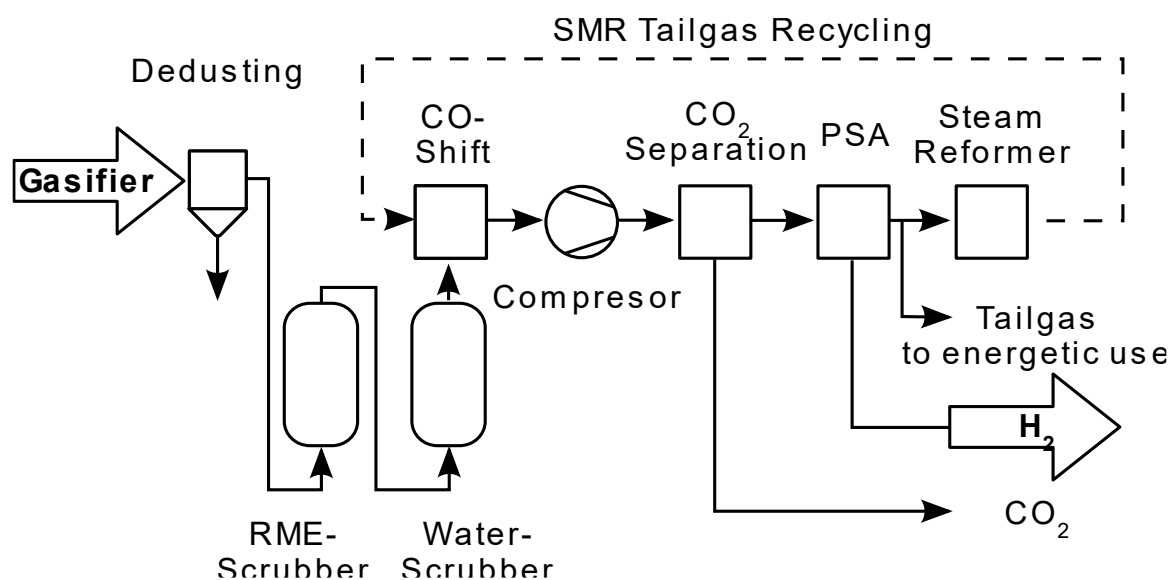
Obecnie najpowszechniejszą metodą produkcji wodoru jest reforming parowy gazu ziemnego lub SMR (reforming parowy metanowy – rys. 9) [18-20].

Ta metoda produkcji opiera się na reformerze parowym, reaktorze CO-shift i adsorpcji zmiennociśnieniowej.

W swej istocie proces składa się z następujących etapów:

- reformingu parowego/konwersji gazu ziemnego na gaz syntezowy,
- reformingu nieprzereagowanych związków i oddzielenia  $H_2$  od gazu syntezowego.

Korzystną metodą produkcji czystego wodoru jest adsorpcja zmiennociśnieniowa, która umożliwia produkcję wodoru o wysokiej czystości ( $H_2 > 99,9 \text{ vol.}\%$ ).

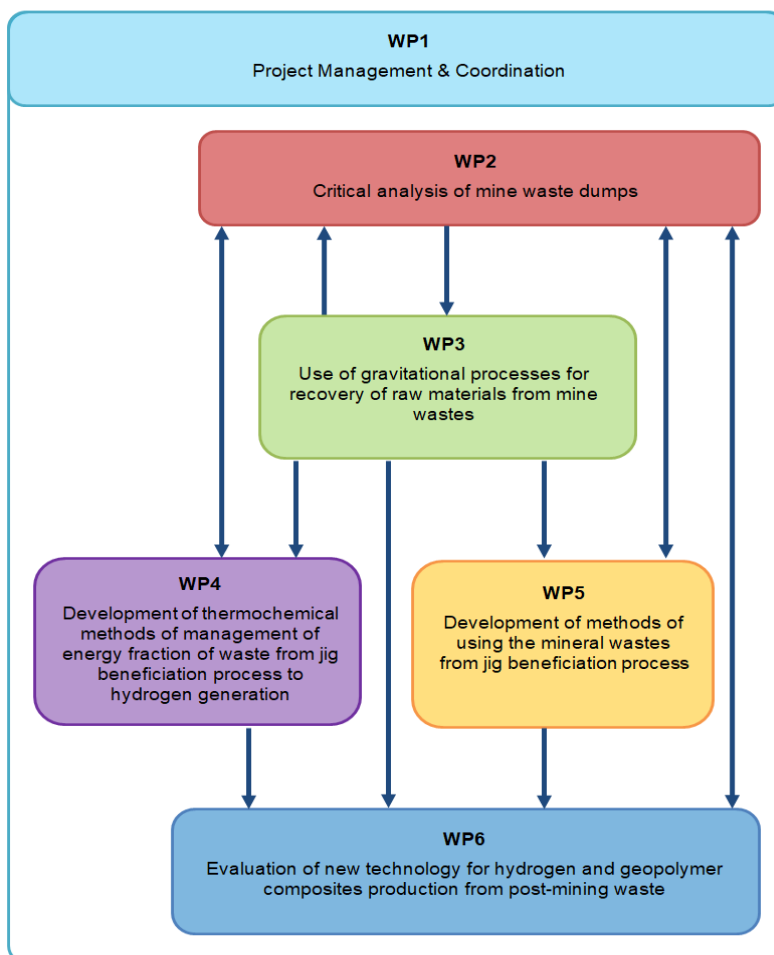


Rys. 9. Koncepcja produkcji wodoru z gazu syntezowego [ITPE]

### 3. Opis projektu

#### 3.1. Struktura projektu

Partnerzy Projektu H2GEO będą realizować swoje zadania w ramach sześciu pakietów roboczych (rys. 10), gdzie WP1 pełni rolę koordynującą. KOMAG jako koordynator będzie aktywny zarówno w zakresie koordynacji w ramach WP1, jak i we wszystkich aspektach technicznych projektu.



Rys. 10. Schemat powiązań pakietów roboczych w projekcie

#### 3.2. Pakiety robocze

##### WP1 Zarządzenie i koordynacja

Cele pakietu roboczego:

- koordynacja i zarządzanie projektami,
- koordynacja spotkań projektowych,
- przygotowanie Umowy Konsorcjum,
- przygotowywanie i składanie wszelkich raportów technicznych i finansowych,
- upowszechnianie rezultatów projektu,
- rozwój i utrzymanie strony internetowej projektu H2GEO.





## **WP2 Krytyczna analiza składowisk odpadów kopalnianych**

Cele pakietu roboczego:

- inwentaryzacja czynnych i rekultywowanych składowisk odpadów kopalnianych w wybranych krajach Europy,
- badania właściwości fizykochemicznych i mechanicznych odpadów wydobywczych,
- opracowanie bazy danych wyników projektu.

## **WP3 Wykorzystanie procesów grawitacyjnych do odzysku surowców z odpadów kopalnianych**

Cele pakietu roboczego:

- określenie możliwości wykorzystania wzbogacania grawitacyjnego w pulsującym ośrodku wodnym do wzbogacania odpadów kopalnianych na stanowisku osadzarki laboratoryjnej,
- badanie właściwości fizyko-chemicznych i mechanicznych produktów z laboratoryjnych badań wzbogacania grawitacyjnego,
- opracowanie prototypu mobilnego systemu separacji węgla i surowców z odpadów kopalnianych.

## **WP4 Rozwój termochemicznych metod zagospodarowania frakcji energetycznej odpadów osadzarkowego procesu wzbogacania do wytwarzania wodoru.**

Cele pakietu roboczego:

- przeprowadzenie badań zgazowania frakcji węglowonośnej (CBF) w zgazowarce plazmowej oraz optymalizacja parametrów procesu,
- określenie składu produktu zgazowania plazmowego,
- wyznaczenie parametrów kinetycznych zgazowania parą wodną CBF i ich optymalizacja poprzez mieszanie z innymi paliwami,
- przeszukiwanie stanu procesu zgazowania FB CBF w skali laboratoryjnej,
- zademonstrowanie procesu produkcji H<sub>2</sub> w skali PDU,
- definiowanie projektu procesu dla procesów na skalę komercyjną,
- wyznaczanie bilansów masowych i energetycznych zgazowania,
- opracowanie modelu skalowania, ocen ekonomicznych i środowiskowych.

## **WP5 Opracowanie metod wykorzystania odpadów mineralnych z osadzarkowego procesu wzbogacania**

Cele pakietu roboczego:

- wykorzystanie odpadów mineralnych do otrzymywania kompozytów geopolimerowych z wykorzystaniem CO<sub>2</sub> i popiołów lotnych,
- opracowanie optymalnych warunków procesu dla zaawansowanej obróbki termicznej odpadów mineralnych jako surowca do geopolimeryzacji,
- zastosowanie odpadów mineralnych w materiałach budowlanych i drogowych, inżynierii środowiska, górnictwie,
- wykorzystanie odpadów mineralnych w rolnictwie i rekultywacji gruntów,



- wykorzystanie odpadów mineralnych w procesie odzysku minerałów.

### **WP6 Ocena nowej technologii wytwarzania wodoru i kompozytów geopolimerowych z odpadów pogórnich**

Cele pakietu roboczego:

- opracowanie koncepcji technologicznej zagospodarowania hałd w celu uzyskania produktów: wodoru i geopolimerów,
- ocena opłacalności opracowanej technologii produkcji wodoru i geopolimerów z odzyskanych składników użytkowych hałd,
- analiza aspektów środowiskowych i społecznych opracowanego systemu,
- analiza i porównanie dwóch technologii zgazowania do produkcji wodoru pod kątem ekonomicznym i ekologicznym.

### **3.3. Zaplanowane efekty projektu**

Planowane efekty realizacji projektu można podzielić na:

Środowiskowe:

- lepsza efektywność wykorzystania zasobów i mniejszy wpływ na środowisko,
- zmniejszenie ilości odpadów zalegających na hałdach kopalnianych zmniejszy obciążenie środowiskowe regionu i zwiększy jego atrakcyjność dla przyszłych inwestorów i mieszkańców.

Ekonomiczne:

- pozyskanie inwestycji, innowacje i miejsca pracy do regionów „węglowych” w okresie ich transformacji poprzez zwiększenie zainteresowania ponownym wykorzystaniem składowisk odpadów pokopalnianych,
- odzysk i recykling materiałów z odpadów kopalnianych stanowi istotną korzyść ekonomiczną związaną z ponownym wykorzystaniem materiałów do produktów o wysokiej jakości.

Społeczne:

- opracowany model przekształcania terenów pogórnich, ze szczególnym uwzględnieniem dobrobytu lokalnej ludności w zakresie nowych, kreatywnych miejsc pracy,
- wzrost zaufania społecznego do projektów górniczych.

Techniczne/technologiczne:

- wprowadzenie nowych produktów i usług.

Naukowe:

- wyniki projektu H2GEO pomogą wzmocnić Europejską Przestrzeń Badawczą i promować europejskie przywództwo w dziedzinie innowacji środowiskowych.



#### 4. Podsumowanie

H2GEO wprowadzi nowe praktyki w zakresie przetwarzania odpadów górniczych ze składowisk. Ich celem będzie zarówno zmniejszenie ilości odpadów, jak i ponowne ich wykorzystanie jako nowych surowców w procesach przemysłowych [21].

Konsorcjum projektu osiągnie ten plan poprzez:

- stworzenie bazy danych zwałowisk odpadów górniczych w wybranych krajach europejskich na podstawie klasyfikacji zwałowiska na czynne i zrekultywowane oraz z uwzględnieniem charakterystyki zdeponowanych odpadów i możliwości ich wykorzystania w procesie wzbogacania,
- określenie charakterystyki zdeponowanych odpadów i możliwości zastosowania procesu wzbogacania do ich przetwarzania,
- opracowanie systemu wzbogacania odpadów kopalnianych w celu uzyskania produktów wysokiej jakości do dalszego przetwarzania,
- opracowanie i optymalizacja metody, która pozwoli na produkcję wysokowartościowego wodoru z frakcji węglonośnych (CBF) uzyskanych w procesie wzbogacania odpadów górniczych,
- określenie możliwości wykorzystania odpadów mineralnych do produkcji kompozytów geopolimerowych z CO<sub>2</sub> i popiołów lotnych,
- opracowanie kompleksowej technologii zagospodarowania zwałowisk odpadów kopalnianych do produkcji wodoru i kompozytów geopolimerowych,
- wykonanie analiz ekonomicznych, środowiskowych, społecznych i prawnych dla opracowanego systemu.

#### Literatura

1. Gawor Ł., 2014: Coal mining waste dumps as secondary deposits – examples from the Upper Silesian Coal Basin and the Lublin Coal Basin, *Geology, Geophysics & Environment*, vol. 40 (3), 285-289
2. Kryl V., Sixta J., & Fröhlich E., (2002): Removing mining activities and reclamation. VSB-Technical University of Ostrava, Faculty of Mining and Geology, 79
3. Kuna-Gwoździewicz P., 2013: Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons from the exhalation zones of thermally active mine waste dumps. *Journal of Sustainable Mining*, 12, 1, 7–12
4. Schulz D.: 2004: Recultivation of mining waste dumps in the Ruhr area, Germany. [In:] *Water, Air & Soil Pollution*, Springer Netherlands, p. 89-98
5. Zástěrová P., Marschalko M., Niemiec D., Durďák J., Bulko R., Vlček J.: Analysis of Possibilities of Reclamation Waste Dumps after Coal Mining, *Procedia Earth and Planetary Science*, Volume 15, 2015, Pages 656-662
6. Galos K., Szlugaj J.: Wastes from mining industry and from hard coal processing as materials for production of mineral aggregates (Odpady z górnictwa i przeróbki węgla kamiennego, jako materiały do produkcji kruszyw mineralnych). *Cuprum* No. 4 (65), 2012, pp. 79-93
7. Matusiak P., Kowol D.: Use of jig beneficiation for recovery of raw material from mine waste dump (Zastosowanie osadzarkowego procesu wzbogacania do odzysku surowca ze składowiska odpadów górniczych). *Min. Sci., Miner. Aggreg.* 2016 No. 1 pp. 115-125, ISSN 2300-9586



8. Róžański Z., Suponik T., Matusiak P., Kowol D., Szpyrka J., Mazurek M., Wrona P.: Coal recovery from a coal waste dump. MEC 2016, Mineral Engineering Conference, E3S Web of Conferences 8, 01052 (2016)
9. Kumar S., Mucsi G., Kristály F., Pekker P.: Mechanical activation of fly ash and its influence on micro and nano-structural behaviour of resulting geopolymers, In *Advanced Powder Technology*, Volume 28, Issue 3, 2017, Pages 805-813
10. Mabrouma S., Moukannaa S., El Machi A., Taha Y., Benzaazoua M., Hakkou R.: Mine wastes based geopolymers: A critical review, *Cleaner Engineering and Technology*. Vol. 1, 2020, 100014
11. Mehta A., Siddique R.: An overview of geopolymers derived from industrial by-products, In *Construction and Building Materials*, Volume 127, 2016, Pages 183-198
12. Živica V., Palou M. T., Kuzielová E., Žemlička M.: Super high strength metabentonite based geopolymer. In *Procedia Engineering*, 2016, vol. 151, p. 133-140. ISSN 1877-7058. DOI: 10.1016/j.proeng.2016.07.354 WOS
13. Živica V., Palou M. T.: Influence of heat treatment on the pore structure of some clays - precursors for geopolymer synthesis. In *Procedia Engineering*, 2016, vol. 151, p. 141-148. ISSN 1877-7058. DOI: 10.1016/j.proeng.2016.07.401 WOS 5
14. <https://technologyinarchitecture.wordpress.com/2018/06/19/mr-geopolymer-concrete-alternative/> [dostęp 09 marca 2023]
15. Lutyński M., Lutyński A.: Coal waste slurries as a fuel for integrated gasification combined cycle plants. *E3S Web of Conferences* 8, 01056 (2016)
16. <https://www.nucoal.pl/> [dostęp 09 marca 2023]
17. <https://cen.acs.org/articles/94/i15/Air-Products-retreats-wasteenergy.html> [dostęp 09.05.2023]
18. Balas M., Lisy M., Kubicek J., Pospisil J.: Syngas cleaning by wet scrubber. *WSEAS Transactions on Heat and Mass Transfer*. 9. 2014. Pp. 195-204
19. Faheem H., Tanveer H., Abbas S., Maqbool F.: Comparative study of conventional steam-methane-reforming (SMR) and auto-thermal-reforming (ATR) with their hybrid sorption enhanced (SE-SMR & SE-ATR) and environmentally benign process models for the hydrogen production, *Fuel*, Volume 297, 2021
20. Oreggioni G. D., Brandani S., Luberti M., Baykan Y., Friedrich D., Ahn H.: CO<sub>2</sub> capture from syngas by an adsorption process at a biomass gasification CHP plant: Its comparison with amine-based CO<sub>2</sub> capture, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, Volume 35, 2015, pp. 71-81
21. Midor K., Biały W., Rogala-Rojek J., Matusiak P.: The Process of Designing the Post-Mining Land Reclamation Investment Using Process Maps. Case Study. *Energies* 2021, nr 14(17), 5429, s. 1-10. DOI: 3390/en14175429, ISSN 1996-1073