



# Kierunki optymalizacji zagospodarowania ubocznych produktów spalania węgla

## Means of optimizing coal combustion product utilization

Jan J. Hycnar, dr inż. Tomasz Szczygielski, dr Norbert Lysek, dr inż. Krystyna Rajczyk

Jan J. Hycnar. ECOCOAL Consulting Center Katowice dr inż. Tomasz Szczygielski. Dyrektor Centrum inżynierii Materiałów Antropogenicznych Instytut Badań Systemowych Politechniki Warszawskiej Sp. z o. dr Norbert Lysek. ICIMB. Oddział Inżynierii Procesowej Materiałów Budowlanych w Opolu dr inż. Krystyna Rajczyk. ICIMB. Oddział Inżynierii Procesowej Materiałów Budowlanych w Opolu



### W KILKU SŁOWACH

Dotychczasowy stan wykorzystania popiołów lotnych i innych UPS należy uznać za duże osiągnięcia krajowych ośrodków badawczych i wdrożeniowych energetyki i użytkowników. Na uzyskane rezultaty duży wpływ miał i ma nowy system zagospodarowania UPS polegający na powstaniu szeregu organizacji nie tylko transportu, ale także rozwoju nowych, innowacyjnych technologii ich przetwarzania i uszlachetniania. Oprócz wymienionych czynników niewątpliwą przyczyną szerokiego wykorzystania ubocznych produktów spalania, w tym przede wszystkim popiołów lotnych, jest dogłębne poznanie ich fizykochemicznych właściwości oraz umiejętność wykorzystania specyficznych cech dla opracowania nowych wyrobów z ich udziałem.

W okresie dokonywanych optymalizacji spalania paliw węglowych, wprowadzania procesów współspalania biomasy i innych materiałów z węglem staje się koniecznym rozpoznanie wpływu wprowadzanych zmian na właściwości użytkowe popiołów lotnych oraz określenie wpływu na środowisko. Niezbędne jest również upowszechnianie uzyskiwanych wyników badań, ocen i wyników wdrożeń.

Dla zwiększenia zakresu dotychczasowych zastosowań celem jest rozważenie możliwości masowego ich zagospodarowania do produkcji kwalifikowanych, aktywowanych i hydrofobizowanych popiołów lotnych. W zakresie wytwarzania wysokiej jakości nowych produktów wskazany jest rozwinięcie prac nad wytwarzaniem mikrosfer w technologii suchej i koncentratów metali oraz mikro i nanowypełniaczy i nośników. W miarę upowszechniania zagospodarowywania zdeponowanych popiołów ze składowisk staje się możliwym uzyskiwanie dużych efektów ekonomicznych poprzez kompleksowe zagospodarowanie złoża. Tym zagadnieniom poświęcona jest prezentowana praca.



### SUMMARY

At present, the situation in utilisation of combustion by-products in Poland should be viewed as a positive outcome of efforts of research and implementation centres associated with the power sector, as well as of users on the market. This was in large extent facilitated by emerging new companies concentrating not solely on transport tasks by also on active development of new ways of utilisation.

As using pure coal fuel for power generation gives place to optimisation by co-combustion of other fuels with coal, which impacts the properties of arising fly ashes, slags and flue-gas desulphurisation products, it is necessary to further study the physico-chemical properties and toxicity behaviours of these new by-products and make public the results of both research and practical application.

It seems appropriate to consider the production of varieties of processed ash, such as quality, activated and hydrophobic ash, in order to increase the overall scope of utilisation. In terms of high-quality products it seems desirable to develop manufacturing of cenospheres in dry technologies as well as metal-concentrates, micro- and nanofillers, and carriers. Successful utilisation of deposited ashes should bring about large economic effects, also in terms of recovery of land suitable for development

## 1. Wprowadzenie

Wraz z rozwojem nowych technologii wytwarzania różnych wyrobów i energii oraz wdrażania zasad ochrony środowiska człowieka jesteśmy świadomi i kreatorami wzrostu wykorzystania ubocznych produktów spalania, jako cennych surowców i produktów mineralnych. Aktualnie ich źródłem są uboczne produkty spalania powstające z eksploatowanych obiektów energetycznych spalających wszelkiego rodzaju paliwa stałe i ze składowisk niezagospodarowanych ubocznych produktów spalania. W szeregu krajach gdzie nastąpiło ograniczenia spalania węgla, wzrasta znaczenie UPS nagromadzonych we wszelkiego rodzaju składowisk, jako źródła mas ziemnych, kruszyw, spoiw itp.

Ostatnie 20 lat są przykładem racjonalnego wykorzystania UPS oraz rozwoju nowych kierunków ich zagospodarowania. W dziale masowego i racjonalnego zagospodarowania ubocznych produktów spalania należy podkreślać duży wkład polskich naukowców, inżynierów i ekonomistów oraz menedżerów przemysłu. Na uzyskane rezultaty duży wpływ miał i ma nowy system zagospodarowania UPS polegający na powstaniu szeregu organizacji nie tylko transportu, ale także rozwoju nowych technologii i kierunków ich zagospodarowania. Nie bez znaczenia jest działalność Polskiej Unii UPS między innymi w zakresie organizowanych międzynarodowej, cyklicznej konferencji „Popioły z Energetyki” tworzącej forum międzynarodowej wymiany wyników badań i doświadczeń energetyki i użytkowników.

Tym pozytywnym działaniom zmierzających do szerokiego wykorzystania ubocznych produktów spalania węgla towarzyszą często upowszechniane opinie, niejednokrotnie niewłaściwie (pylica, radioaktywność, odpady niebezpieczne), powodujące okresowo nieprzyjazną atmosferę i zaburzenia w ich zagospodarowaniu. Aktualnie stoimy wszyscy przed rozwiązywaniem problemu zawartości amoniaku i rtęci w popiołach lotnych.

Analiza dotychczasowych kierunków i ilości wykorzystania UPS wskazują jednak, że problem zagospodarowania popiołów lotnych jest wciąż aktualny. Jednocześnie obserwuje się w kraju jak i zagranicą rozwój nowych techno-

logii oraz wzrost ilości podejmowanych badań w zakresie rozszerzenia innowacyjnego ich zastosowania, co może być źródłem zwiększenia ich racjonalnego wykorzystania oraz efektów ekologicznych i ekonomicznych.

Wśród wielu kierunków zwiększenia racjonalnego zagospodarowania UPS można wymienić badania i wdrożenia w zakresie:

- zwiększenia odzysku mikrosfer z popiołów lotnych z produkcji bieżącej i ze składowisk;
- zwiększenia produkcji i zastosowania popiołów aktywowanych;
- uruchomienia produkcji i zastosowania frakcjonowanych popiołów lotnych (popioły kwalifikowane);
- wznowienia wytwarzania hydrofobizowanych popiołów lotnych;
- odzysku koncentratów metali;
- rozeznania celowości i możliwości produkcji nanoproductów z popiołów lotnych, jako aktywnych składników spoiw i betonów oraz wypełniaczy do tworzyw sztucznych.

## 2. Właściwości fizykochemiczne popiołów lotnych

Znajomość składu chemicznego i mineralnego, właściwości fizycznych popiołów lotnych i żużli pozwala na wielokierunkowe ich zagospodarowanie. Szereg tych możliwości, dotychczas ogólnie znanych, wzbogacają niektóre publikacje w tym między innymi [1,2].

O ile popiół lotny pochodzący ze spalania węgla kamiennego w kotłach konwencjonalnych spełnia szereg wymogów i jest stosowany do produkcji cementu i spoiw, betonów i ceramiki, to wydzielane z popiołu określonych frakcji ziarnowych uwydatnia poszczególne właściwości popiołów, stwarzając nowe możliwości i obszary stosowania popiołów lotnych.

Badając zmianę właściwości fizykochemicznych popiołów lotnych w miarę wzrostu udziału najdrobniejszych frakcji można zaobserwować następujące zmiany:

- wzrost powierzchni właściwej;
- wzrost właściwości pucolanowych;
- wzrost zawartości związków metali lekkich;
- poprawa właściwości reologicznych zaczynów cementowych, zapraw mieszanek betonowych itp.;

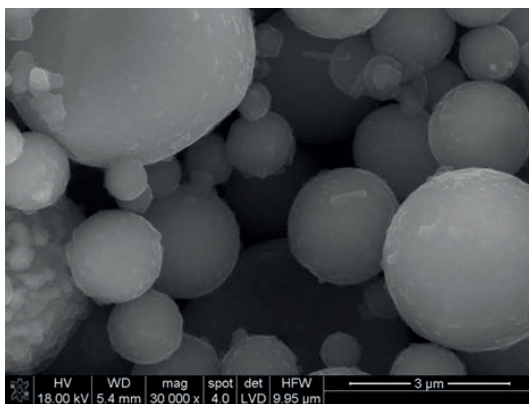
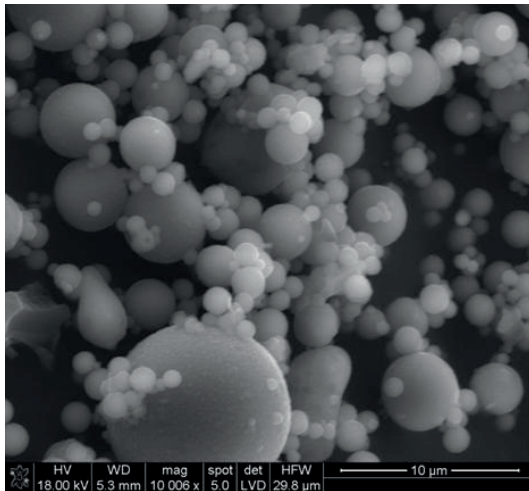




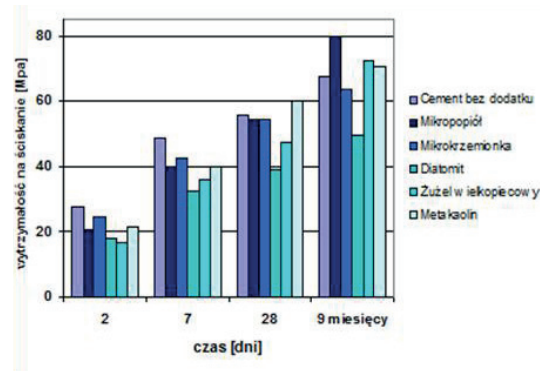
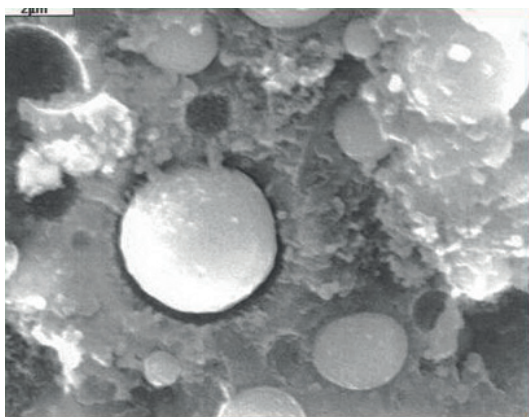
- obniżenie współczynnika filtracji mediów gazowych i ciekłych;
- okresowy wzrost zawartości składników o właściwościach magnetytowych.

Zgrubne wydzielanie frakcji ziarnowych jest realizowane niekiedy poprzez odbiór popiołów z poszczególnych sekcji elektrofiltrów. Mikropopioły otrzymane przez selektywny odbiór charakteryzują się kulistą formą ziaren oraz rozwinętą powierzchnią właściwą.

Dodatek takiego popiołu do betonu powoduje polepszenie urabialności, zwiększenie wytrzymałości i trwałości betonu [3]



Rys.1. Mikroskopowy obraz cząstek mikropopiołu [4]



Rys 2. A- SEM. Ziarna mikropopiołu w strukturze stwardniałego zaczynu cementowego. B - Wytrzymałość na ściskanie zapraw cementowych zawierających 20% mikropopiołu na tle innych dodatków mineralnych [5]

Według badań prowadzonych w Oddziale ICIMB w Opolu mikropopiół charakteryzuje się podobną, a w dalszych okresach twardnienia nawet lepszą aktywnością pucolanową w porównaniu do innych znanych dodatków takich jak metaakolin czy pyły krzemionkowe. W przeciwieństwie do pyłów krzemionkowych nie powoduje wzrostu zapotrzebowania na wodę oraz utraty urabialności [5]

Popiół pochodzący ze spalania węgla kamiennego jest wykorzystywany w przemyśle cementowym i w produkcji betonu od dawna, lecz dopiero w ostatnich latach rozpoczęto jego przetwarzanie i uszlachetnianie, aby sprostać rosnącym wymaganiom wobec właściwości użytkowych.

Stosuje się różne techniki przetwarzania dla zmodyfikowania właściwości popiołów lotnych.

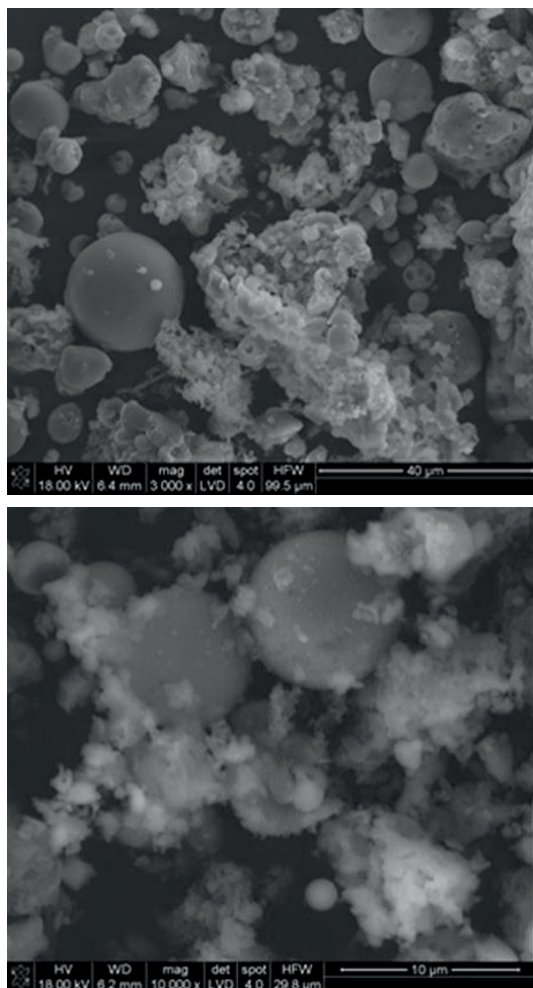
Wydzielanie ściśle określonych frakcji ziarnowych w przedziale do 30 μm zazwyczaj jest realizowane na mechanicznych sitach wibracyjnych. Masowe wydzielanie frakcji, praktycznie o dowolnym składzie ziarnowym, wykonywane jest najczęściej w separatorach pneumatycznych (powietrznych).

Domielenie popiołu lotnego powoduje nie tylko wzrost jego powierzchni właściwej, ale również wzrost aktywności hydraulicznej i spadek współczynników przepuszczalności, w tym wodoprzepuszczalności betonu zawierającego taki popiół.

W przypadku popiołów wapniowych pochodzących ze spalania węgla brunatnego rozdrabnianie powoduje rozbicie grubych frakcji i uwolnienie tkwiących w nich okrągłych, aktywnych cząstek popiołu. Ziarenka te charakteryzują się kulistym kształtem, dlatego też mimo wzrostu



powierzchni właściwej popiołu i udziału frakcji drobnych, obniża się wodożądność aktywowanego w ten sposób popiołu, zwłaszcza jeżeli do procesu uzdatniania włączy się odseparowanie grubych cząstek nie spalonego węgla (rys. 3).



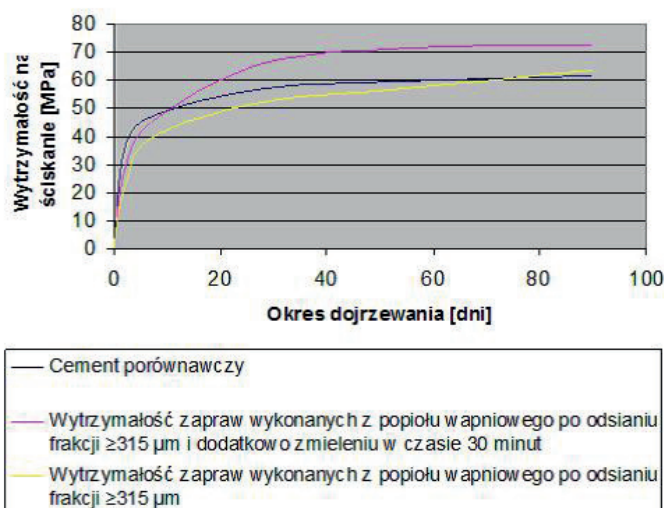
Rys.3. Wpływ rozdrabniania na strukturę ziaren popiołu wysokowapniowego ze spalania węgla brunatnego: A – przed rozdrabnianiem, B – po rozdrabnianiu. [4]

Taki proces waloryzacji może powodować znaczny wzrost aktywności badanych popiołów co znalazło potwierdzenie w wynikach przeprowadzonych badań.

Wskaźnik aktywności pucolanowej osiągnął wysoki poziom po 28 dniach hydratacji (znacznie ponad 100% w stosunku do wytrzymałości cementu wzorcowego). Dostrzega się wyraźny wpływ uszlachetnienia popiołu polegającego na dodatkowym rozdrobieniu popiołu po odseparowaniu cząstek węgla, co przejawia się wzrostem wytrzymałości w stosunku do popiołu nie poddanego procesowi mielenia. (rys.4) Warto podkreślić jest to, że osiągnięty efekt uzyskano w wyniku sto-

sunkowo prostych operacjach technologicznych [ 6 ].

Nowe właściwości popiołów lotnych odkrywane są w miarę ich przemian do proszków o uziarnieniu rzędu nanometrów, co związane jest ze zniszczeniem dotychczasowej mikrostruktury ziaren popiołowych i niejednokrotnie uwalnianiem składników w nich zawartych do formy cząsteczkowej. W nanopopiołach z tytułu ich rozdrobnienia wzrasta ilość ziaren i ich powierzchnia oraz chemiczna reaktywność. Uzyskuje się w ten sposób popioły o nowych właściwościach. Nanomateriały znalazły bardzo szerokie zastosowanie między innymi jako surowce do tworzenia nowych materiałów o wysokich wytrzymałościach itd. Dodawane do betonów także pozytywnie wpływają na ich właściwości.



Rys. 4. Wpływ zastosowanych sposobów uszlachetnienia popiołów wapiennych (odseparowanie węgla i rozdrabnianie) na właściwości wytrzymałościowe zapraw cementowych z ich udziałem [6]

Nanotechnologie stanowią przyszłościowe sposoby racjonalnego zagospodarowania popiołów lotnych i żużli. Aktualnie technologie te są bardzo energochłonne i wymagają szczegółowego rozważenia opłacalności ich stosowania.

Zmiany właściwości fizykochemicznych popiołów lotnych i ekstrakcji określonych grup związków można także uzyskiwać poprzez ich odpowiednią obróbkę, a mianowicie:

- hydrofobizację, powodującą zmianę powierzchni hydrofilnej lub słabo hydrofobowej ziaren popiołowych w powierzchnie hydrofobowe w wyniku pokrycia ich powierzchni olejami mineralnymi i syntetycznymi oraz aktywnymi związkami organicznymi (aminy, silikony). W rezultacie powierzchniowej





obróbki ziaren następuje eliminacja wodoprzepuszczalności przez złożę popiołowe; zmniejszenie różnic napięć powierzchniowych pomiędzy zestawami popiół-olej/popiół-tworzywa organiczne, co zwiększa ich zastosowanie do odolejania wód i ścieków oraz stosowania jako wypełniaczy do tworzyw sztucznych i gumy, a ponadto, jako nośnika środków ochrony roślin;

- magnetyczną obróbkę, która powoduje oddzielenie ziaren niemagnetycznych od magnetycznych. Rezultatem jest popiół lotny o mniejszej gęstości właściwej i koncentrat tlenków żelaza, stosowanych do sporządzania cieczy ciężkich w górnictwie i płuczek w wiertnictwie oraz jako składnik betonów osłonowych przed źródłami promieniotwórczymi;
- elektrostatyczną obróbkę, wykorzystującą różnice w elektryzowaniu się poszczególnych składników w polu elektrycznym. W ten sposób skutecznie wydzielane są ziarna koksiku z popiołów lotnych;
- termiczną obróbkę. W zależności od temperatury możemy prowadzić procesy suszenia mokrych mieszanek popiołowych i z nich wytwarzanych produktów, odwodnienia gipsu, spalanie koksików występujących w popiołach lotnych i żużlach oraz procesy resublimacji tlenków lekkich metali, ale przede wszystkim prowadzić procesy spiekania (lekkie kruszywa) i stapiania (wata żużlowa, leżna wysokiej odporności na ścieranie) popiołów lotnych i żużli;
- flotacyjne wzbogacanie dotyczy wykorzystania różnic zwilżalności składników popiołów lotnych i jest przydatne do usuwania ziaren koksiku przy jednoczesnym wydzielaniu mikrosfer;
- chemiczną obróbkę powierzchni ziaren popiołowych prowadzącą do usuwania zasorowanych składników (związków amonowych, rtęci itp.) oraz do wytwarzania zeolitów i koncentratów metali lekkich (german, gal). Metody te stosowane są także w chemicznej ekstrakcji związków glinu, tytanu i innych pierwiastków ze struktury glinokrzemianów występujących w popiołach lotnych.

Jednocześnie z rozwojem techniki spalania węgla oraz technologii obróbki i wykorzysty-

wania popiołów nieodzownym jest zgłębianie badań nad składem i właściwościami UPS oraz odpowiednie reagowanie na pojawiające się problemy. Zmiany właściwości powstających aktualnie popiołów lotnych są związane z nowymi wymaganiami w zakresie ochrony środowiska i podjętymi działaniami w tym zakresie, w szczególności z wprowadzanymi procesami współspalania węgla z biomasą i innymi materiałami do współspalania z węglem.

Aktualnie, do najczęściej poruszanych problemów należy również występowanie amoniaku i związków rtęci w popiołach lotnych. [11,12]. Dobrym i skutecznym sposobem rozwiązywania tego typu problemów są europejskie badania w ramach REACH

### 3. Propozycje technologii zwiększających możliwości zagospodarowania popiołów lotnych

Analiza bilansów zagospodarowania ubocznych produktów spalania i zmiany potrzeb istniejącego rynku oraz konieczność obniżania emisji CO<sub>2</sub> wskazują na celowość zwiększenia produkcji określonych dotychczasowych produktów i potrzebę uruchomienia nowych produktów na bazie ubocznych produktów spalania. Do grupy pierwszej należy zwiększenie odzysku mikrosfer z popiołów lotnych, zwiększenie produkcji popiołów aktywowanych i nawozów popiołowych. W drugiej grupie, wskazanym jest rozważyć celowość uruchomienia popiołów kwalifikowanych (frakcji o określonych składach ziarnowych), popiołów hydrofobizowanych, koncentratów metali itd.

#### Wykorzystanie mikrosfery

Mikrosfery zalicza się do lekkich frakcji ziarnowych. Występują w popiołach lotnych i żużlach paleniskowych, powstałych z konwencjonalnego spalania węgla kamiennych. Charakteryzują się mniejszą gęstością oraz niższym współczynnikiem przewodności cieplnej w porównaniu do popiołów lotnych.

Mikrosfery należą do jednych z najbardziej wartościowych produktów uzyskiwanych z popiołów lotnych, na które istnieje duże zapotrzebowanie, jako materiału termoizolacyjnego, lekkiego obciążnika płuczek wiertniczych, wy-



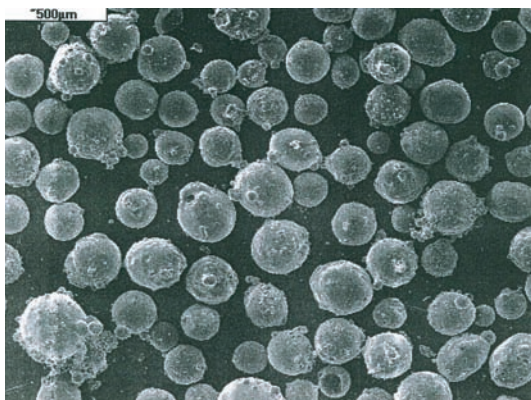


pełniaczy tworzyw sztucznych, lekkich betonów i materiałów budowlanych, materiałów ściernych, nośników katalizatorów i środków ochrony roślin. Mikrosfery ma bardzo szerokie zastosowanie w wielu branżach:

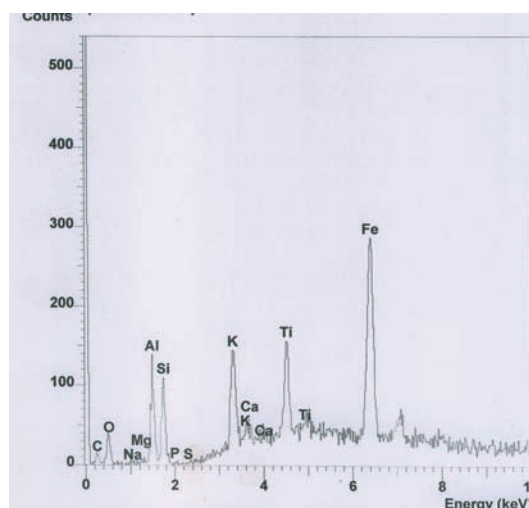
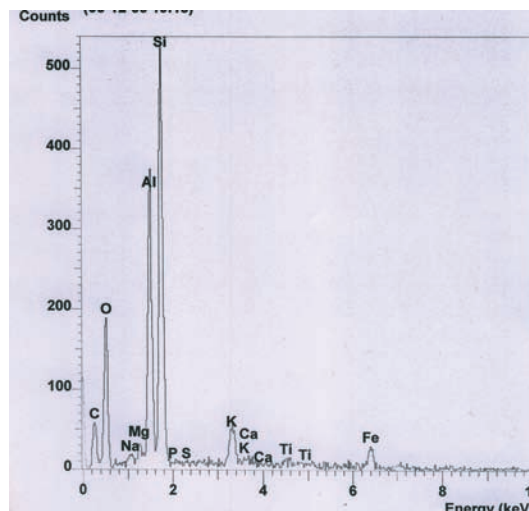
- przemyśle samochodowym (kompozyty, opony, formy odlewnicze,
- energetyce i technice (płuczki wiertnicze, ramiona śmigieł, powłoki i kompozyty statków kosmicznych,)
- branży rekreacyjnej (łódzie, deski surfingowe, kajaki) branży tworzyw sztucznych (nylon, polietylen,)
- branży ceramicznej (materiały ogniotrwałe, materiały izolacyjne)
- budownictwie (panele elewacyjne, cementy specjalne, zaprawy, zaprawy murarskie,)

Wzrost zagospodarowania suchych popiołów lotnych w poważnym stopniu zmniejszyło bazę surowcową produkcji mikrosfer z powodu ograniczenia ilości popiołów deponowanych na mokrych składowiskach, a w wielu przypadkach całkowitego wyłączenia z eksploatacji składowisk popiołu. W tej sytuacji dotychczasowe metody wydzielenia i uszlachetniania mikrosfer są niewystarczające.

Aktualnie mikrosfery produkowane są w wielu krajach, z tym, że do największych producentów należą Chiny, Rosja i Kazachstan. Przewiedzone w tych krajach badania oraz wdrożenia w dużym stopniu wzbogaciły wiedzę o mikrosferach. [17,18,19] Wraz ze wzrostem zagospodarowania suchych popiołów lotnych w poważnym stopniu zmniejszyła się baza surowcowa do produkcji mikrosfer. Ograniczona została ilość popiołów deponowanych na mokrych składowiskach, a w wielu przypadkach składowiska



Rys.5. Mikroskopowy obraz mikrosfer



Rys. 6. Analiza EDS ziarna mikrosfery z rys. .Punkt 1- glinianowo krzemianowa faza szklista na powierzchni ziarna mikrosfery . punkt 2- wypełnienie mikrosfery

popiołów zostały całkowicie wyłączone z eksploatacji.

W kraju, w zakresie wydzielenia i wzbogacania mikrosfer z popiołów lotnych w ostatnich latach nie zarejestrowano zasadniczych zmian od okresu ich uruchomienia, dlatego warto podjąć prace w tym kierunku .Na rys.5 i 6 przedstawio-







no strukturę ziaren mikrosfery oraz wyniki badań składu szkliska na powierzchni mikrosfery (punkt 1) oraz wewnątrz ziarna (punkt 2). [20]

Analiza właściwości fizykochemicznych popiołów lotnych i mikrosfer (zawartość, uziarnienie, gęstość, właściwości aerodynamiczne) wykazuje ich zasadnicze różnice, które w sposób stosunkowo łatwy można wykorzystać do wydzielania, uszlachetniania i wytwarzania kilku gatunków mikrosfer z suchych popiołów lotnych [21]. Ponadto, wskazanym jest także przeanalizować odzysk mikrosfer ze złóż wyłączonych z eksploatacji składowisk.

### Aktywacja popiołów lotnych

Metody prowadzące do zwiększania aktywności chemicznej i hydraulicznej popiołów lotnych są znana od wielu lat i częściowo stosowane w naszym kraju (22,23,26). Prekursorem tej technologii był Prof. A. Paprocki, ale wówczas spotkał się z wielkim sprzeciwem krajowych specjalistów, przy bardzo dużym uznaniu zagranicą (24). W tym zakresie można rozróżnić dwie metody aktywacji:

- powierzchniową, polegającą na odsłanianiu powierzchni ziaren glinokrzemianów i rozbijaniu większych aglomeratów ziaren, praktycznie nieniszczących kulistej struktury ziaren popiołowych;
- objętościową, polegającą na rozbijaniu struktury ziaren popiołowych na mniejsze ziarna.

Niezależnie od zastosowanej metody, popioły aktywowane charakteryzują się większą miąższością, zwiększoną powierzchnią właściwą, wzrostem reaktywności chemicznej w tym właściwościami hydraulicznymi i wzrostem oporów przepływu mediów płynnych. Natomiast popioły aktywowane powierzchniowo wykazują lepsze właściwości reologiczne

Zastosowanie popiołów aktywowanych w betonach pozwala zmniejszyć zużycie cementu i uzyskiwanie betonów o wyższej jakości (szczelność, odporność na chlorki i siarczany), zastosowane natomiast do produkcji spoiw zapewniają dodatkowy wzrost właściwości wiążących spoiw, a w przypadku zastosowania ich do chemicznej neutralizacji ścieków/odpadów i/lub odolejania środowiska znaczące zmniejszenie ich ilości dla uzyskania wymaganego efektu.

Duże możliwości upowszechnienia produkcji

popiołów aktywowanych stwarza zastosowanie między innymi młynów udarowych, różniących się małymi gabarytami i niskim zużyciem energii elektrycznej w porównaniu do stosowanych młynów bębnowo-kulowych – rys. 7.



Rys. 7. Młyny udarowo-palcowe do aktywacji mechanicznej popiołów lotnych

Aktywacja w tych warunkach polega nie tylko na mechanicznym rozbijaniu mikrostruktury ziaren, ale także na obróbce termicznej, gdyż zachodzącemu procesowi towarzyszy wydzielanie ciepła i poważny wzrost temperatury na poziomie rozbijanego ziarna. W tym zakresie interesujące wyniki uzyskano w Rosji, aktywując w młynie udarowym przeterminowany cement i żużel hutniczy (25). Metoda aktywacji za pomocą młynów udarowych jest przydatna nie tylko dla popiołów lotnych, ale także do ich mieszania z żużlem, z bieżącej produkcji i ze składowisk.

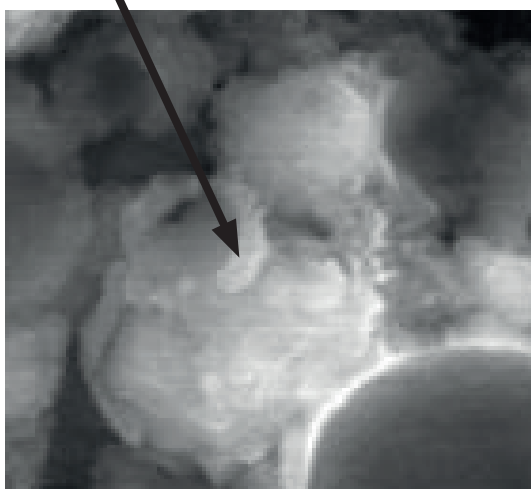
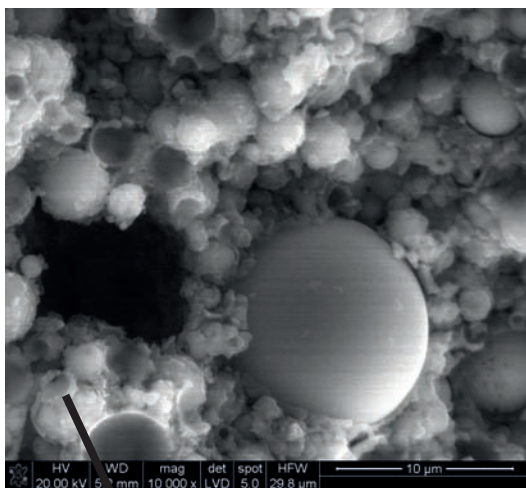
### Alkaliczna aktywacja popiołów lotnych

Alkaliczna aktywacja popiołów lotnych jest procesem chemicznym, który prowadzi do przekształcenia amorficznej, szklistej fazy glinokrzemianowej popiołów w geopolimerową strukturę. Utworzone podczas syntezy zeolitów związki wykazują charakter zarówno krystaliczny, półkrystaliczny jak i amorficzny dlatego są trudne do identyfikacji. [28,29]

Badania prowadzone w ICIMB wykazały że właściwości spoiwa geopolimerowego otrzymanego przez alkaliczną aktywację popiołów zależą przede wszystkim od rodzaju i ilości aktywatora, temperatury i czasu reakcji oraz rodzaju popiołów i dodatków. Stosując jako aktywator 8



molowy roztwór NaOH w warunkach niskoprężnego naparzenia, otrzymano z popiołów lotnych spoiwo o strukturze zeolitowej, charakteryzujące się wysokimi wytrzymałościami. Badaniami objęte zostały popioły lotne konwencjonalne ze spalania węgla kamiennego i brunatnego, popioły lotne z procesów współspalania biomasy i popioły fluidalne [30,31]. Mikroskopowy obraz stwardniałego spoiwa przedstawiono na rys. 8. Spoiwo to uzyskane przez alkaliczną aktywację popiołu lotnego krzemionkowego, charakteryzowało się wytrzymałością na ściskanie (50 MPa) po 24 godzinach naparzenia (rys.9)

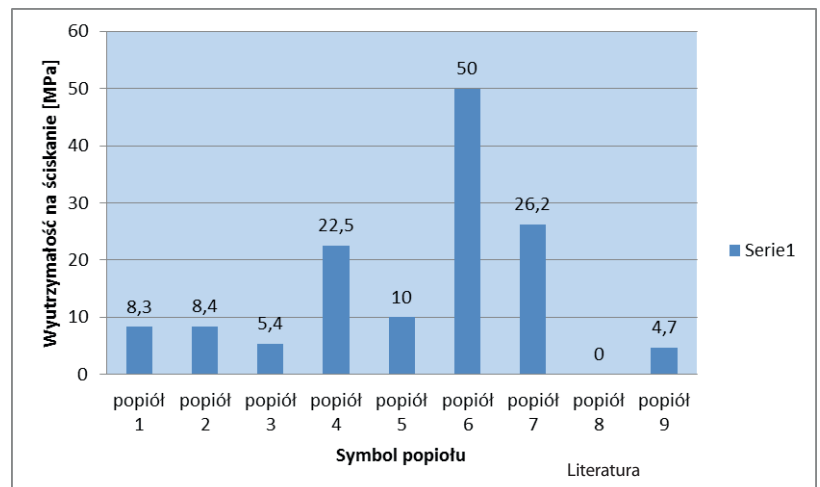


Rys.8.Mikroskopowy obraz stwardniałego spoiwa geopolimerowego utworzonego w wyniku aktywacji 8 mol roztworem NaOH popiołu lotnego krzemionkowego. W powiększeniu wyodrębnionego obszaru widoczna jest utworzona wokół ziarna popiołu geopolimerowa struktura

Według różnych szacunków, synteza geopolimerów pochłania 2-3 razy mniej energii, niż cementu portlandzkiego oraz powoduje wydzielanie 4-8 razy mniejszej ilości dwutlenku węgla.

Spoivo otrzymane z popiołów lotnych w wyniku alkalicznej aktywacji spoiwo wykazuje

duże skłonności do immobilizacji metali ciężkich co jest związane z właściwościami struktury geopolimerowej i zeolitowej.

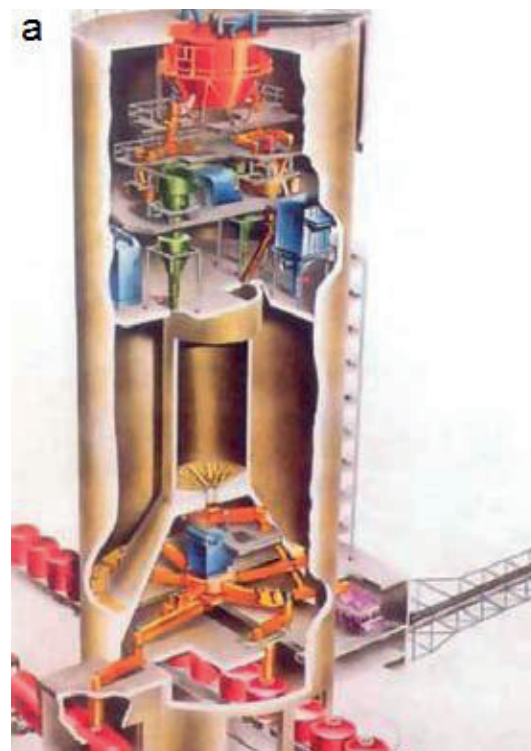


Rys. 9. Wyniki badań wytrzymałościowych badanych zapraw wykonanych z różnego rodzaju popiołów lotnych aktywowanych 8% roztworem NaOH w warunkach niskoprężnego naparzenia w temperaturze 80°C.

### Popioły kwalifikowane.

Pod tą nazwą kryją się frakcje popiołów lotnych o określonych granicach uziarnienia. Konceptje klasyfikacji popiołów lotnych były przedmiotem badań w wielu krajach już w latach 70-tych, natomiast w skali przemysłowej produkcję popiołów kwalifikowanych zrealizowano w Republice Południowej Afryki (34).

W ostatnich latach roczna produkcja popio-



[1] Michalikova F., Florecova L., Benkova M.: Vlasnosti enretickeho odpadu – popola. Technika Univerzita v Kosicach. Kosice 2003  
 [2] Zyrjanow W.W., Zyrjanow D.W.: Zola unosa – technogiennoje syrjo. OOO IPC „Maska”. Moskwa 2009  
 [3] Kruger R.A. Ultra drobny popiół lotny(UFFA) w zastosowaniach związanych z betonem i cementem. Międzynarodowa Konferencja Popioły z Energetyki. Warszawa, 23-25 października 2013  
 [4] [5] Rajczyk K. Popioły lotne z kotłów fluidalnych i możliwości ich uszlachetnienia. Monografia. Wydawnictwo Instytut Śląski. Opole 2012.  
 [5] Rajczyk K. Mikropopioły jako nowy, aktywny dodatek mineralny.VI Międzynarodowa Konferencja Popioły z Energetyki. Licheń Stary k/ Konina 13,14,15 października 1999  
 [6] Rajczyk K., M.Szota M., Szynkowski S., „Aspekty naukowo-praktyczne uszlachetniania popiołów wapiennych” Popioły z Energetyki. , październik 2012, wydawca Ekotech, pod redakcją T. Szczygielskiego  
 [7] Bittner J.D., Gasiorowski S.A.: Separacja popiołów lotnych i usuwanie amoniaku w Tampa Electric Big Bend. Międzynarodowa Konferencja EuroCoalAsh. Warszawa, 6-8 października 2008  
 [8] Bojakowska I., Sokołowska G.: Rteć w kopalniach wydobywanych w Polsce jako potencjalne źródło zanieczyszczeń środowiska, Biul. Państw. Inst. Geol., 2001, 394  
 [9] Szczygielski T.: Coal Combustion Products in road construction. II konferencja







Rys. 10. Instalacje klasyfikacji popiołów lotnych i produkcji popiołów kwalifikowanych. a – typowy projekt firmy Batemann instalacji klasyfikacji popiołów lotnych wkomponowanych w stacje ich składowania, zrealizowany w elektrowni w Hong Kongu; b – Ulula Ash plant at Kreil power station, South Africa

EuroCoalAsh, Kopenhaga 2010  
 [10] Bojarska K.: Concentration of mercury in Polish hard coals. MEC3 Third International Expert's workshop, Katowice, 5-7.06.2006  
 [11] Wojnar K., Wisz J., 2006, Rtęć w polskiej energetyce, Energetyka, 59 (2006), 4,  
 [12] BAT Reference Document for the Large Combustion Plants. E.C. TL/MC/AP/ RIPPCCP \_Draf 1. June 2013  
 [13] Hycnar J.: Metody wydzielenia koncentratów metali z popiołów elektrownianych. Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii 1987, str 243-257  
 [14] Paul K.T., Satpathy S.K., Manna I., Chakraborty K.K., Nando G.B.: Preparation and Characterization of nano structured materials from fly ash. Nanoscale Research Letters 2007,  
 [15] Peng F., Liang K., Hu A.: Nano-krystal glass-ceramics obtained from high alumina coal fly ash. Fuel 2005, March  
 [16] Bai G., Teng W., Wang X., Zhang H., Xu P.: Processing and kinetics studies on the alumina enrichment of coal fly ash by fractinating soilicon dioxide as nano particles. Fuel processing Technology 2010, February  
 [17] Hycnar J.: Mikrosfery – ich występowanie, własności i zastosowanie. Energetyka 1979, nr 9  
 [18] Danilin Ł.D., Drożżin W.S., Kuwajew M.D., Maksimowa N.W., Pukolin I.W., Redjusze-wa S.A., Szpirt M.Ja.: Połyje mikrosfery iz zoł nosa elektrostancij. Trudy II Konferencji „Ekologia w Energietikie – 2005”. 19-21 oktabrija 2005  
 [19] 16 Putiłow W.Ja, Jeriemini

łów kwalifikowanych w RPA przekroczyła 3,5 mln ton, tylko w jednej elektrowni Kendal Power Station w Mpumalanga produkowane są popioły kwalifikowane w ilości 1,2 mln ton/rok. Popioły kwalifikowane wytwarzane są w ciągu transportu i składowania mieszaniny popiołów lotnych w elektrowniach poprzez zainstalowanie separatorów powietrznych – rysunek 10 (35,36).

Duże zainteresowanie popiołami kwalifikowanymi wynika ze znajomości pozytywnego wpływu miąższości popiołów na właściwości betonów, między innymi na: wytrzymałość mechaniczną, zmniejszenie ilości wody zarobowej, zwiększenie odporności na korozję chlorkową i siarczanową, na wzrost rozlewności, poprawę właściwości reologicznych itd. Te cenne właściwości popiołów kwalifikowanych umożliwiają wytwarzanie betonów samozagęszczalnych (SCC) i betonów wysokowartościowych, w tym betonów o korzystnych właściwościach reologicznych wykorzystywanych na budowach drapaczy chmur – [38,39]. Jeszcze bardziej interesujące wyniki rejestrowane są na budowie Freedom Tower w Nowym Yorku

Na rysunku 11 podano przykład zastosowania popiołów kwalifikowanych na budowie najwyższego wieżowca świata (828 m) Burj Khalifa



Rys. 11. Zdjęcie najwyższego drapacza chmur świata w czasie budowy gdzie stosowano popioły kwalifikowane

Tower w Dubaju (39).

Zastosowanie kwalifikowanego popiołu lotnego umożliwiło bezpośrednie pompowanie betonu na wysokości ok. 450 m



Przeprowadzone rozeznania problemu i wstępne badania wskazują na możliwość uruchomienia w kraju, w skali przemysłowej, produkcji popiołów kwalifikowanych (41). Obecnie dysponujemy surowcem o odpowiednim składzie ziarnowym z małą zawartością niespalonych części i dużą aktywnością pucolanową oraz ośrodkami badawczo-wdrożeniowymi mogącymi ustalić warunków i korzyści stosowania popiołów kwalifikowanych w budownictwie i wyrobach wymagających stosowania wypełniaczy.

W najbliższym okresie czasu należy się spodziewać masowego wykorzystania kwalifikowanych popiołów lotnych do szczelinowania odwiertów gazu łupkowego. Aktualnie stawiane wymagania na proppanty ceramiczne [45] są zbieżnymi z właściwościami kwalifikowanych popiołów ze spalania węgla kamiennego.

#### Hydrofobizowane popioły lotne.

W latach 60-80 ubiegłego stulecia prowadzono prace badawcze i wdrożeniowe oraz produkowano w małym zakresie popioły lotne hydrofobizowane. Hydrofobowość popiołów uzyskiwano poprzez ich powierzchniowe nasycenie w podwyższonej temperaturze olejami mineralnymi, mazutem lub silikonami (42).

Hydrofobizowane popioły lotne nie przyjmują wody, nie ulegają zmieszaniu z wodą, „odpychają” wodę natomiast łatwo mieszają się z olejami itp.. Takie popioły miały i mogą mieć zastosowanie między innymi do: izolowania fundamentów budowli, wykonywania pasów i warstw hydroizolacyjnych w budowlach hydrotechnicznych i inżynierskich, zabezpieczania rurociągów ciepłowniczych przed korozją i utratą ciepła, pokrywania dachów tak zwane „pływające dachy” itd. Jedną z zalet tego kierunku zastosowania popiołów jest prosta technologia ich hydrofobizacji oraz po opanowaniu rynku duże ilościowo dostawy.

#### Koncentraty metali.

Dotychczasowe pozytywne doświadczenia polskiej energetyki w zakresie wytwarzania koncentratów metali ( $Fe_2O_3$ ,  $GeO_2$  i  $Al_2O_3$ ) wymagają weryfikacji i opracowania nowych narzędzi ich odzysku, a należy pamiętać że mamy do czynienia

z bogatymi złożami popiołowymi z bieżącej produkcji i zdeponowanych źródeł (42).

Aktualny poziom elektroniki i technologii wytwarzania bardzo wielu elementów i urządzeń wymaga stosowania mało dostępnych i w małych ilościach szeregu metali i ich związków. Niestety, dla wielu z nich brak jest bazy surowcowej. Można sądzić że poprzez wysegregowanie spalanych węgla i popiołów można by poszerzyć źródła ich pozyskiwania Dlatego warto prowadzić badania naukowe w tym kierunku.

Proces spalania paliw i oczyszczania spalin z punktu widzenia procesów chemicznych, termicznych i mechanicznych jest procesem wzbogacania i zubożania zawartości poszczególnych składników (związków chemicznych), co potwierdzamy poborem próbek produktów spalania w poszczególnych miejscach ciągu spalinowego.

#### Nawozy wapniowo-siarkowe.

Popioły lotne ze spalania węgla brunatnego z rejonu konińskiego i bełchatowskiego, od bardzo wielu lat były i są oceniane, jako bardzo użyteczne nawozy wapniowe i wapniowo-magnezowe (32,33). Jednak dotychczasowe wykorzystanie popiołów wapniowych dla potrzeb rolnictwa należy uznać za niewystarczające.

Dysponując popiołami wapiennymi i popiołami z palenisk fluidalnych zachodzą warunki dla wytwarzania popiołowych nawozów wapniowo-siarkowych, na które zapotrzebowanie w ostatnim czasie bardzo wzrosło. Uwzględniając tendencje w rolnictwie, z popiołów lotnych prosto jest wytwarzać granulowane nawozy popiołowe.

W ostatnich latach na rynku pojawiły się i znajdują popyt nawozy na bazie gipsu syntetycznego wzbogacone domieszkami magnezu. W wielu ośrodkach naukowych podejmowane są badania nad nawozami, w skład których wejdą także popioły ze spalania biomasy oraz związki amonowe pochodzące ze źródeł antropogenicznych. Wyzwaniem pozostają tanie technologie ich granulowanie oraz zapewnienie regularności dostaw. W rozwoju tego kierunku poważną przeszkodą mogą być różnice w poglądach świata nauki co do stosowania gipsu w poprawie jakości gleb i ich nawożeniu.

- K.W.: Perspektywy proiwodstwa wysokokacześciwienych żołoszłaków i mikroosfer na osnowie nanotechnologii iz zoł energetycznych uglej c wysokim sodierzaniem poter pri prokaliwaniu. III Seminar „Żołoszłaki TES”. 22-23 aprila 2009 Moskwa
- [20] Rajczyk.K., Giergiczny E., Badania mikroosfer z żużła pod kątem wykorzystania w budownictwie. Popioły z energetyki. Materiały Konferencyjne. 12-14 października, Sopot 2005, s.
- [21] Hycnar J.J.: Mikroosfery. Analiza stanu produkcji i zbytu. Ecocoal CC. Katowice IX. 2010
- [22] Szymanek A.: Wykorzystanie popiołów lotnych do produkcji sorbentów. XI Międzynarodowa Konferencja „Popioły z Energetyki”. Zakopane, 13-16 października 2004
- [23] Lersch K., Zygdlewicz J.: Suprucolana. XIX Międzynarodowa Konferencja „Popioły z Energetyki”. Sopot, 24-26 października 2012
- [24] Paprocki A.: Zastosowanie popiołów lotnych w budownictwie i przemyśle materiałów budowlanych, ITB 1976
- [25] Gutkow A.N.: Tonkomołotyje granulirovannyje szłaki w proiwodstwie strojmaterialow. MP „Tiechpribor”. Szczekino Rosja 2005
- [26] Zapotoczna-Sytek G., Balkovic S.: Autoklawizowany beton komórkowy. Wyd. PWN. Warszawa 2012
- [27] Temuujin J., Williams R.P., van Riessen A.: Effect of mechanical activation of fly ash on the properties of geopolymer cured at ambient temperature. Journal of Materials Processing Technology, Vol. 209, 1 July 2009
- [28] Panias D., Giannopolou J.P., Perraki T.: Effect of synthesis parameters on the mechanical properties of fly ash-based geopolymers. Colloids and Surface A: Physico-chemical and Engineereeng Aspects Vol. 301, 5 July 2007
- [29] Swanepoel J.C., Strydom C.A.: Utilisation of fly ash in a geopolymeric material. Appl. Geochem. 2002
- [30] Li X., Ma X., Zhan S., Zhen E.: Mechanical properties and microstructure of class C fly ash-based geopolymer paste and mortar. Materials 2013, nr 6
- [31] Rajczyk.K., Giergiczny E., Szota M.: „Aktywacja popiołów lotnych odpadami wysokoalkalicznymi” Praca ICIMB o symbolu 4N009S113. 2013







[32] Hycnar J., Szczygielski T., Jarema Suchorowska S., Składowiska popiołów ze spalania węgla źródłem surowców mineralnych. XVII konferencja Popioły z energetyki, Warszawa 2010

[33] Szczygielski T., Myszkowska A., Świdarska-Ostapiak M., Ocena i wytyczne wykorzystania popiołów ze współspalania w budownictwie i rolnictwie. Instytut Energetyki, Warszawa 2010;

[34] Kruger R.A., Kruger J.E.: Historical development of coal ash utilization in South Africa. WOCA Lexington April 11-15, 2005

[35] Sephaku ash. Affordable Housing SA June/July 2010

[36] Ash handling equipment for Medupi. Bateman Globe 79, 1 Quarter 2010

[37] Fly ash products. Ash Resources South Africa's leader in fly ash technology. Ash Resources Pty

[38] Mir M.A.: Evolution of concrete skyscrapers. eJSE 2001, nr 1

[39] Dhir R.K., McCarthy M.J.: Developing fly ash for use in concrete – Overview of US University Research.

[40] Sheath J.: Fly ash used in the construction of the world's tallest building. Civil Engineering August 2010

[41] Hycnar J.: Projekt produkcji i stosowania kwalifikowanych popiołów lotnych na potrzeby betonów specjalnych. Ecocoal CC. Katowice 2011

[42] Krynicki N.: Popioły hydrofobizowane. ITB Warszawa 1978

[43] Hycnar J.J., Kochański B., Tora B.: Manufacture and properties of magnetite dust from by-products of carbon combustion. Ashes from TPPS – removal, transport, processing, landfilling. Moscow April 22-23, 2012

[44] J.Hycnara. "Ubooczne produkty spalania źródłem efektów ekonomicznych podmiotów gospodarczych", Popioły z Energetyki. Sopot, październik 2012

[45] Woźniak P., Janus D.: Gaz z łupków, szczelinowanie i ceramiczne proppanty. Wiadomości Naftowe i Gazownicze 2(190)/2014

#### 4. Podsumowanie

Spalanie węgla jest nie tylko źródłem energii cieplnej i elektrycznej, ale również produktów/ odpadów gazowych i stałych. Prowadzone badania i dokonywane wdrożenia spowodowały, że stałe odpady paleniskowe zamieniły się na cenne surowce i produkty powszechnego użytku. Motywacją tych działań były względy ekonomiczne i ekologiczne.

Zróżnicowane technologie powstawania popiołów lotnych i zróżnicowana gospodarka popiołami i innymi UPS utrudnia wyliczenie kosztów ich zagospodarowania i osiągniętych zysków z ich sprzedaży. Dostrzega się brak ujednoliconych metod w tym zakresie. Trzeba też mieć na uwadze że koszt wytwarzania popiołów łączy się z procesem wytwarzania energii. Dlatego powinno się uwzględnić pomniejszenie kosztów o koszty składowania co jest elementem opłacalności dla dwóch stron. Ocena efektów ekonomicznych z zastosowania popiołów leży w sprzedaży produktów z ich udziałem,

Ukształtowane w energetyce koszty zagospodarowania popiołów lotnych zmieniają się wraz z ograniczeniami emisji gazów szkodliwych oraz ograniczeniami zużycia surowców, paliw i energii. Tendencje te wpływają na zwiększenie korzyści oraz efektów ekonomicznych i ekologicznych wynikających ze stosowania popiołów .

Przewidywane korzyści ekonomiczne wynikające z podjętych działań dla ich uszlachetnienia polegają na nadaniu popiołom nowej jakości a w ślad za tym nowej wartości rynkowej. Ponieważ wartość rynkowa popiołów lotnych uzależniona jest od wielu czynników, w tym od ich jakości i uwarunkowań prawnych, wymagań normowych i odpowiednich dopuszczeń do ich stosowania, wszelkie działania dla poprawy ich właściwości, wytyczne wynikające z wiedzy na temat bezpiecznego stosowania zwiększają ich wartość rynkową.

Aby móc ocenić wartość rynkową popiołów lotnych, wobec braku dostępnych krajowych przykładów warto przytoczyć dane opracowane przez amerykańskie stowarzyszenie ACAA, udostępnione w publikacji [44] których wartość rynkowa \ w zależności od kierunków zastosowania wynosiła;

- popiół lotny do produkcji cementu – 40/60

USD/Mg

- popiół lotny do stabilizacji gruntów – 3/8 USD/Mg
- popiół lotny jako wypełniacz w robotach rekonstrukcyjnych itp. – 1 USD/Mg

Z przytoczonych danych wynika że warto podjąć działania zmierzające do uszlachetnienia popiołów lotnych i innych UPS aby uczynić je przydatnymi do wykorzystania w produkcji cementu i betonu, gdyż w takich zastosowaniach leży ich wysoka wartość rynkowa. Jednocześnie konieczne jest posiadanie wiedzy o istniejących zagrożeniach, możliwości i sposobów ich eliminacji przekazanie tej wiedzy producentom popiołów, podmiotom gospodarczym zajmującym się gospodarką popiołami i potencjalnym odbiorcom .

W ostatnim okresie czasu doszedł nowy argument, że stosowanie ubocznych produktów spalania w wielu przypadkach wpływa na zmniejszenie emisji dwutlenku węgla do atmosfery, między innymi poprzez zmniejszanie stosowania i produkcji materiałów generujących emisję CO<sub>2</sub>.

Prowadzone analizy, badania i wdrożenia w kraju i zagranicą wskazują na duże możliwości wzbogacenia dotychczasowych kierunków zagospodarowania ubocznych produktów spalania. Rozszerzenie dotychczasowych kierunków zagospodarowania wymaga stworzenia warunków ekonomicznego zainteresowania potencjalnych producentów w oparciu o właściwe ukierunkowanie środków finansowych uzyskiwanych z opłat i kar za korzystanie ze środowiska oraz ułatwanie dostępu do różnych środków celowych.

Doświadczenia wielu krajów, w tym Polski jednoznacznie wskazują, że popioły lotne z zawodowej energetyki mogą znaleźć zastosowanie w budownictwie jako składnik wielu materiałów i produktów. Efekty zagospodarowania tego rodzaju odpadów są ekonomiczne i produktowe.

W miarę rozwoju w kraju gospodarki rynkowej powstawało szereg podmiotów gospodarczych które zajmują się wykorzystaniem UPS. Aktualnie istnieje szereg specjalistycznych jednostek które zajmują się nie tylko unieszkodliwianiem produktów odpadowych ze spalania węgla lecz również ich zagospodarowaniem oraz przekazaniem do odbiorców. ICiMB współ-







pracuje z szeregiem takich firm których działalność oparta jest na rozwiązaniach własnych jak i opracowanych w jednostkach naukowych, między innymi w ICI MB w wyniku zleconych prac badawczych. dla przykładu można wymienić firmę EPO w Opolu, Renevis we Wrocławiu, Utex, Grinbet i inne. Firmy te są właścicielami zakładów odzysku i produkcji wartościowych, innowacyjnych materiałów opartych na wykorzystaniu UPS i są głównymi aktorami na rynku popiołowym. Ich działalność świadczy o tym że wykorzystanie popiołów lotnych i innych UPS

jest opłacalne mimo szeregu istniejących barier.

Ukształtowane w energetyce koszty zagospodarowania popiołów lotnych zmieniają się wraz z ograniczeniami emisji gazów szkodliwych oraz ograniczeniami zużycia surowców, paliw i energii. Tendencje te wpływają na zwiększenie korzyści i efektów ekonomicznych i ekologicznych wynikających ze stosowania popiołów.

Aspekt ekonomiczny to tylko jeden z aspektów korzyści wykorzystania UPS, gdyż niewykorzystane będą generowane straty związane z ich składowaniem.

## 20 lat doświadczenia w fotografii przemysłowej



zapraszamy do współpracy  
fotografia artystyczna i reklamowa

**Piotr Komander**

tel. +48 601 438 404

[www.komander.com.pl](http://www.komander.com.pl)