

Popioły fluidalne – właściwości i zastosowanie

Tomasz SZCZYGIELSKI¹⁾, Barbara TORA²⁾, Andrzej KORNACKI³⁾,
Jan J. HYCNAR⁴⁾

¹⁾ Dr inż.; IBS CIMA Politechnika Warszawska, Rektorska 4, 00-614 Warszawa, Poland; email: tomasz.szczygielski@ibs.pw.edu.pl

²⁾ Prof. dr hab. inż.; Akademia Górniczo-Hutnicza, Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Poland; email: tora@agh.edu.pl

³⁾ Dr hab.; Polska Unia UPS Warszawa, Akademicka 13, 20-033 Lublin; email: andrzej.kornacki@up.lublin.pl

⁴⁾ Ecocoal Consulting Center

Streszczenie

Technologia spalania fluidalnego wytwarza popioły znacznie różniące się od powstających w kotłach konwencjonalnych. Główną cechą popiołów fluidalnych jest obecność w nich produktów odsiarczania spalin oraz niewykorzystanego sorbentu, w połączeniu ze znacznie odmiennym składem mineralogicznym glinokrzemianów wynikających ze znacznie niższej temperatury spalania. Popiół fluidalny ma wiele interesujących właściwości, z których najbardziej wybija się jego stosunkowo duża aktywność chemiczna. Podczas gdy wiele potencjalnie obiecujących obszarów zagospodarowania tych popiołów nadal czeka na rozwinięcie, wydaje się ważne, żeby – nadal składując znaczną ich ilość – pozostawiać sobie możliwości przyszłego odzysku i wykorzystania zeskładowanych popiołów, raport w końcowej części analizuje kilka takich możliwości podając wybrane przykłady. W podsumowaniu zwraca uwagę, iż dotychczasowe badania skupiały się na usuwaniu uciążliwości popiołów fluidalnych, zaś obecne i przyszłe dotyczą ich zastosowań surowcowych.

Słowa kluczowe: popioły fluidalne, glinokrzemiany, spalanie fluidalne

Charakterystyka popiołów fluidalnych

Pośród wielu rodzajów ubocznych produktów spalania węgla, popioły lotne i denne z palenisk fluidalnych wyróżniają się swoim składem fizycznym i chemicznym oraz właściwościami fizykochemicznymi.

Proces fluidalny umożliwia spalanie wszelkiego rodzaju materiałów wydzielających ciepło w reakcji z tlenem powietrza, różniących się w szerokim zakresie kalorycznością – rysunek 1. Oznacza to, że stałe produkty spalania będą się odpowiednio zmieniały, ilościowo i jakościowo. Już w niedalekiej przyszłości należy spodziewać się wzbogacenia dotychczasowych paliw, paliwami alternatywnymi.

W niniejszej analizie ograniczono się do produktów spalania węgla i odpadów węglowych oraz ich mieszanin, ewentualnie z biomasą. Należy jednak wspomnieć, że coraz częściej oprócz popiołów lotnych i dennych będziemy mieli do czynienia z gipsem z instalacji odsiarczania spalin na kotłach fluidalnych [2] oraz mieszaniną popiołów fluidalnych z gipsem [3].

Możliwość jednoczesnego spalania paliw i odsiarczania spalin, poprzez dodatek wapienia i utrzymanie reżimu temperaturowego złoża (850–950°C), w istotny sposób oddziałuje na skład fizyczny i chemiczny popiołów fluidalnych – co ilustrują dane w tabeli 1 i 2.

W popiołach fluidalnych z 2007–2008 lat stwierdzono w fazie bezpostaciowej obecność metakaolinitu w ilości średnio 79,1% (min. 71,9, max. 83,7%) powstałego z rozkładu minerałów ilastych [5].

Miarą skuteczności odsiarczania spalin i aktywności zastosowanego wapienia jest wskaźnik reaktywno-

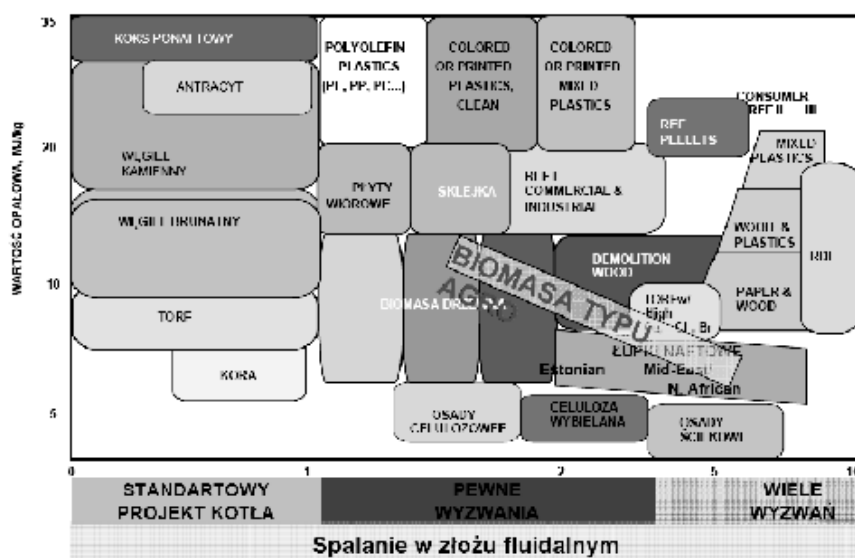
ści „RI” podający stosunek Ca do S i wskaźnik sorpcji bezwzględnej „CI” podający ilość siarki związanej przez wapień (g S/kg). Czym mniejsza chemoreaktywność wapieni, tym większa ilość związków wapnia w popiołach fluidalnych. W zależności od przebiegu reakcji wiązania SO₂, uboczne produkty znacząco się różnią zawartością i rodzajem zawartych związków wapnia – rysunek 2.

Utrzymanie reżimu temperaturowego również w istotny sposób wpływa na skład i zawartość poszczególnych związków wapnia. Wpływ natomiast temperatury na skład mineralogiczny najlepiej obserwować na różnicach występujących w popiołach lotnych z palenisk pyłowych i fluidalnych – tabela 2.

Generalnie przyjmuje się, że występowanie w popiołach fluidalnych siarczanów, chlorków i tlenku wapnia jest uzasadnione, natomiast ilość i występowanie pozostałych związków wapnia jest, co najmniej dyskusyjne.

W porównaniu do większości popiołów lotnych i żużli (popiołów dennych) z procesów spalania węgla w paleniskach warstwowych (rusztowych) i pyłowych, popioły fluidalne wyróżniają się zawartością:

- CaO, produkt rozkładu kalcytu (węglanu wapnia), który nie zdążył przereagować lub stanowi nadmiar względem SO₂, Cl₂ itp.;
- CaSO₄, produkt reakcji tlenku wapnia z SO₂ i O₂;
- CaSO₄•0,5H₂O, produkt reakcji tlenku wapnia z SO₂, O₂ i H₂O;
- CaCO₃, nieprzereagowany wapień.



Rys. 1. Charakterystyka paliw do spalania w paleniskach fluidalnych. Na podstawie [1]

Fig. 1 Characteristics of fuels used in Fluidized Bed Combustion [1]

Tab. 1. Charakterystyka różnic składu chemicznego popiołów lotnych z kotłów pyłowych i fluidalnych na przykładzie Elektrowni Turów [4,5]

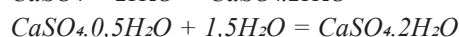
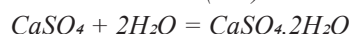
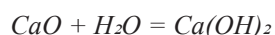
Tab. 1 Characteristic differences in chemical composition of conventional and FBC ash on example of Turów Power Plant [4,5]

Rodzaj składnika	Zawartość składników, %		
	Kotły pyłowe		Kotły fluidalne graniczne zawartości składników
	średnia zawartość składników	graniczne zawartości składników	
SiO ₂	50,0	45,0÷52,0	36,26 - 42,75
Al ₂ O ₃	32,0	30,0÷35,0	22,43 - 27,24
Fe ₂ O ₃	12,0	5,0÷18,0	2,75 - 4,46
CaO	2,0	1,5÷2,5	12,75 - 18,61
CaO wolne	-	-	2,81 - 4,72
MgO	1,5	1,0÷2,0	1,14 - 2,22
SO ₃	0,5	0,2÷1,0	4,00 - 5,16
Na ₂ O + K ₂ O	2,0	1,5÷3,0	-
Straty prażenia			1,34 - 2,68
Cl			0,008 - 0,01

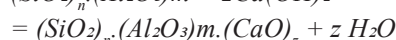
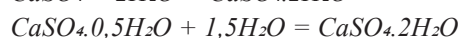
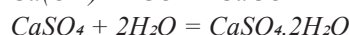
W zależności od ilościowego udziału wymienionych składników, popioły fluidalne uzyskują adekwatne właściwości fizyczne i chemiczne, interesujące z punktu widzenia ich wykorzystania/zagospodarowania.

Zawarte składniki aktywne w popiołach fluidalnych w obecności wody ulegają szeregom reakcji chemicznych, oddziaływujących natychmiast i także w dłuższym okresie czasu na zachodzenie procesów ich utwardzania/zestalenia. Przebieg procesów ich petryfikacji można w sposób uproszczony przedstawić następującymi reakcjami chemicznymi:

- Etap szybkich reakcji chemicznych z wodą (wzrost temperatury):



- Etap wolniejszych reakcji chemicznych z wodą, CO₂ i glinokrzemianami:



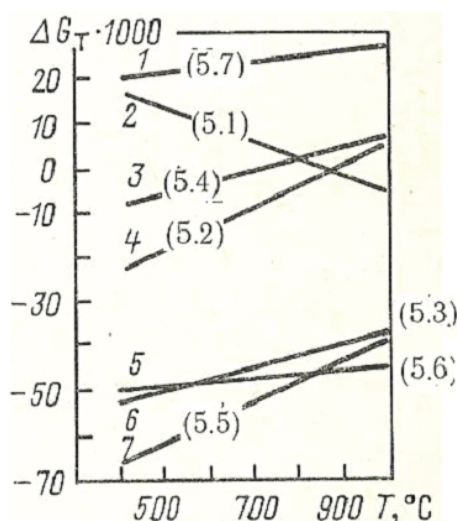
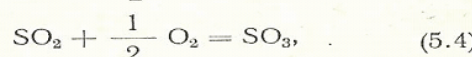
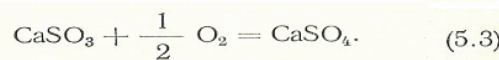
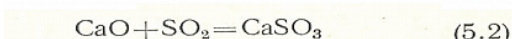
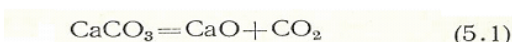
Większość tych przemian jest charakterystyczna dla przebiegu reakcji chemicznych w materiałach budow-

Tab. 2. Charakterystyka różnic składu mineralogicznego popiołów lotnych z kotłów pyłowych i fluidalnych na przykładzie Elektrowni Turów [4,5]

Tab. 2 Characteristic differences in mineralogical composition of conventional and FBC ash on example of Turów Power Plant [4,5]

Składnik	Popiół lotny z kotła fluidalnego	Popiół lotny z kotła pyłowego
Substancja szklista	0	<50
Mullit	0	~20
Amorficzna substancja glinokrzemianowa	++	+
Materiały ilaste (glina, łupek)	+	0
Wapno nieaktywne	0	+
Wapno reaktywne	++	m.
Peryklaz	m+	+
Magnetyt	+	+
Anhydryt	++	+
Kalcyt	m	m
Kwarc	++	+
Nie spalony węgiel	+	+

Oznaczenia: ++ składnik główny, + składnik drugorzędny, m+ - składnik podrzędny, m - składnik występujący w ilościach śladowych, 0 - nie występuje



Rys. 2. Schemat przebiegu reakcji chemicznych odsiarczania spalin za pomocą wapienia w zależności od temperatury procesu [6]

Fig. 2 Chemical reactions of flue gas desulfurization with limestone in function of process temperature [6]

lanych prowadzących do tworzenia zeskalonych tworzyw (kamienia betonowego), w wyniku reakcji z wodą i pozostałymi składnikami mieszanin. Popioły fluidalne z wodą i produktami ich hydrolizy oraz zachodzącymi reakcjami hydraulicznymi i pucolanowymi prowadzą do zeskalania różnych mieszanek materiałów, jak również mogą powodować samozwiązanie popiołów prowadzące do ich petryfikacji.

Alkaliczne właściwości popiołów fluidalnych są użyteczne także do neutralizacji kwaśnych cieków i ścieków oraz agresywnych odpadów przemysłowych.

Oprócz możliwości wykorzystania chemicznie aktywnych składników popiołów fluidalnych znane są i częściowo wdrożone metody ich klasyfikacji ziarnowej dla wydzielania kruszyw i kon-

centratów wapniowych oraz stosowanie ich do odwadniania i stabilizacji silnie nawodnionych, trudnych do odwodnienia mułów (szlamów) i emulsji wodno-olejowych.

Wieloletnie, wieloletnie, badania popiołów fluidalnych nie tylko potwierdziły ich specyficzny skład i właściwości, ale również przyczyniły się do uzyskania szeregu aprobat i masowego ich zastosowania w przemyśle i gospodarce, a w szczególności w robotach inżynierskich.

Stan i potencjalne możliwości zagospodarowania popiołów fluidalnych ilustruje tabela 3. W dalszej części analizy, zostały omówione tylko doświadczenia ostatnich lat i rozważania jak zabezpieczyć niezagospodarowane popioły fluidalne dla przyszłościowego ich racjonalnego wykorzystania.

Tab. 3. Kierunki badań i zagospodarowania popiołów fluidalnych [28,29]

Tab. 3 Directions of research and utilization of FBC ash [28,29]

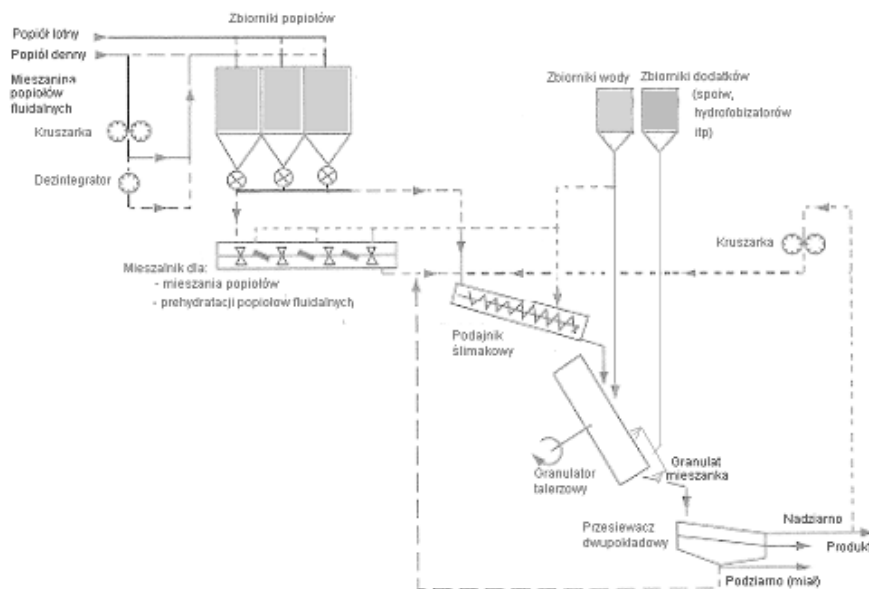
L.p.	Popioły fluidalne		
	Uwzględniana właściwość	Kierunki badań i zastosowań	Przykłady zastosowań
1. 1.1. 1.2. 1.3. 1.4. 1.5.	Popioły denne: - różnice w składzie ziarnowym - wysoka wodożądność - wysoka alkaliczność - hydrauliczne i pucolanowe - inne	Popioły denne: - kruszywa sztuczne - koncentraty związków wapnia - błoto, refuler, muły węglowe - emulsje wodno-olejowe - neutralizacja kwaśnych ścieków - deaktywacja kwaśnych odpadów - klinkier - spoiwa popiołowo-cementowe - cement hutniczo-popiołowy (40%) - spoiwa bezcementowe - melioracja i wapniowanie lekkich gleb	Popioły denne: - drogownictwo - energetyka, rolnictwo - roboty inżynierskie - rafinerie nafty itp. - kopalnie, chemia - rafinerie nafty itp. - cementownie - budownictwo, górnictwo, - cementownie - roboty inżynierskie - rolnictwo, leśnictwo, - ogrodnictwo
2. 2.1. 2.2. 2.3. 2.4. 2.5.	Popioły lotne: - różnice w składzie ziarnowym - wysoka wodożądność - wysoka alkaliczność - hydrauliczne i pucolanową - inne	Popioły lotne: - koncentraty związków wapnia - refuler, muły węglowe - emulsje wodno-olejowe - neutralizacja kwaśnych ścieków - deaktywacja kwaśnych odpadów - klinkier - cement hutniczo-popiołowy (40%) - spoiwa popiołowo-cementowe - spoiwa bezcementowe - autoklawizowany beton komórkowy - kruszywa autoklawizowane - melioracja i wapniowanie lekkich gleb	Popioły lotne: - energetyka, rolnictwo - roboty inżynierskie, - górnictwo - rafinerie nafty itp. - kopalnie, chemia - rafinerie nafty itp. - cementownie - cementownie - budownictwo, roboty - inżynierskie. - budownictwo - budownictwo - roboty inżynierskie - ogrodnictwo
3. 3.1. 3.2.	Popioły denne + lotne - jak zakres 1 i 2 - zeskalanie	- jak zakres 1 i 2 - kruszywa łamane, granulowane, brykietowane	jak zakres 1 i 2 rezerwy surowcowe, bezpieczne składowanie
4. 4.1. 4.2. 4.3.	Popioły fluidalne + gips - hydrauliczne i pucolanową - inne - zeskalanie	- klinkier - spoiwa - autoklawizowany beton komórkowy - kruszywa - melioracja i wapniowanie lekkich gleb - nawóz wapniowo-siarkowy - kruszywa łamane, granulowane, brykietowane	- cementownie - budownictwo, górnictwo - budownictwo - roboty inżynierskie - rolnictwo - rezerwy surowcowe, - bezpieczne składowanie

Przykłady masowego zagospodarowania popiołów fluidalnych

Popioły fluidalne w największych ilościach są zagospodarowywane w realizacji obiektów inżynierskich i hydrotechnicznych, jakimi są budowy autostrad i dróg; budowy i wzmocnienia obwałowań rzek, wzmocnienia konstrukcji i rekultywacji składowisk odpadów górniczych oraz wzmocnienia i uszczelniania (izolowania) wyrobisk górniczych.

Popioły fluidalne z bieżącej produkcji stosowane są w wymienionych robotach w postaci spoiw, mieszanin spoiwowo-kruszywowych oraz mieszanin o specjalnym przeznaczeniu. Zdeponowane popioły lotne na składowiskach, szczególnie „zgaszone” wodą, nadają się także jako zamiennik mas ziemnych oraz składnik do korygowania składu ziarnowego i wilgotności mieszanek na budowie inżynierskiej.

Popioły fluidalne charakteryzują się znaczną zawartością składników aktywnych oznaczanych jako



Rys. 3. Schemat technologiczny instalacji do granulowania/brykietowania popiołów fluidalnych

Fig. 3 Scheme of installation for granulating /briquetting of FBC ash

aktywna krzemionka ($\text{SiO}_{2\text{akt}}$) i tlenek glinu ($\text{Al}_2\text{O}_{3\text{akt}}$) oraz właściwościami pucolanowymi, suma tych właściwości decyduje o ich właściwościach wiążących. Większość wytwarzanych spoiw oparta jest o aktywację mechaniczną lub/i chemiczną popiołów fluidalnych [7,8,9]. Jednocześnie z opisami zalet stosowania niskiemisyjnych spoiw z udziałem popiołów fluidalnych toczy się szeroka dyskusja nie tylko w kraju, ale również zagranicą na temat powstawania ettringitu i destruktywnego jego oddziaływania na wytworzone tworzywa budowlane [10,11].

Znaczne ilości popiołów fluidalnych (w tym spoiw popiołowych) jest składnikiem mieszanek spoiwowo-kruszywowych wytwarzanych na bazie kruszyw naturalnych i sztucznych. W ostatnich latach, w ten sposób zagospodarowano duże ilości refulatów [12,13] i odpadów górniczych do budowy autostrad, dróg i obwałowań rzek [14,26].

Najnowszym rozwiązaniem jest wdrożenie do praktyki przemysłowej granulowania mułów węglowych z bieżącej produkcji z dodatkiem popiołów fluidalnych przeznaczonych dla wzmacniania i uszczelniania między innymi hałd odpadów górniczych [15].

Koncepcje zabezpieczenia popiołów fluidalnych jako przyszłościowych surowców mineralnych

Stan zagospodarowania popiołów fluidalnych zależy w dużym stopniu nie tylko od rozeznania ich właściwości, ale także od aktualnego rozwoju gospodarki i zmieniających się potrzeb surowcowych i materiałowych. Problemy racjonalnego zagospodarowania popiołów fluidalnych piętrzą się w miarę spadku budownictwa inżynierskiego, spadku wydobycia węgla itd. Opracowanie nowych i intensyfikacja niektórych

dotychczasowych kierunków wykorzystania popiołów fluidalnych staje się jednym z ważnych przedsięwzięć gospodarczych.

Niezagospodarowane popioły fluidalne mogą ujemnie oddziaływać na środowisko, gdyż łatwo ulegają erozji powietrznej i wodnej zanieczyszczając atmosferę, wody i gleby.

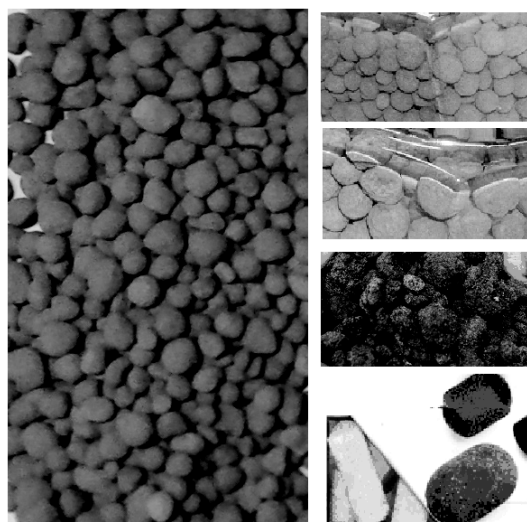
Rozwiązaniem tych sprzecznych sytuacji może być zmiana struktury pyłastej i drobnoziarnistej popiołów fluidalnych w struktury scalone, zeskalone. Technologia od wielu lat znana, częściowo zweryfikowana w skali przemysłowej na przykładzie popiołów rodzaju wapniowego (El. Pątnów – granulata dla rolnictwa; El. Bełchatów – aglomerowanie popiołów dla przeciwdziałaniu pyleniu) i popiołów fluidalnych (technologia kruszywa naporzanego „Stargran” w ZF Polpharm).

Dotychczasowe doświadczenia krajowe i zagraniczne, w zakresie zeskalania popiołów fluidalnych, wskazują na możliwości praktycznego zastosowania następujących technologii:

- selektywnego wydzielania frakcji kruszywowych z popiołów dennych;
- dokruszania zdeponowanych suspensji (zawiesin) popiołowo-wodnych i klasyfikacji ziarnowej otrzymanego rumoszu;
- granulowania pyłastych i drobnoziarnistych popiołów fluidalnych;
- brykietowania pyłastych i drobnoziarnistych popiołów fluidalnych.

Wybór technologii zeskalania popiołów fluidalnych zależy od wielu czynników, w tym od:

- składu chemicznego i fizycznego oraz właściwości materiałów podlegających zeskalaniu;



Rys. 4. Wygląd zeskalonych pylastych i drobnoziarnistych popiołów fluidalnych i rea-gipsu (źródło: T. Józefiak; N.M. Jackson; własne)

Fig. 4 View of solidified fine FBC ash and FGD gypsum grains

- rozwiązania układu transportu i magazynowania popiołów fluidalnych;
- określenia celu zeskalania popiołów fluidalnych (kruszywa; bezpieczne składowanie);
- sposobu zagospodarowania zeskalonych popiołów fluidalnych;
- wielkości produkcji i zagospodarowania popiołów fluidalnych.

Dotychczasowe badania i wdrożenia zeskalania popiołów fluidalnych przeznaczone były/są do ograniczenia/wyeliminowania ich pylenia (erozja wietrzna) i wymywania składników rozpuszczalnych w wodzie (erozja wodna) oraz nadania im nowych/dodatkowych właściwości, umożliwiających ich zastosowanie, jako kruszywa sztucznego lub/i naparzanego.

Selektywne wydzielenie frakcji kruszywowej z popiołów dennych

Badania popiołów dennych wykazują, że w zależności od uziarnienia poszczególne frakcje ziarnowe bardzo różnią się składem chemicznym i fizycznym. Zazwyczaj frakcje ziarnowe poniżej 2 lub 4 mm stanowią mączkę związków wapiennych [27,30]. Z tego względu, w niektórych konstrukcjach kotłów fluidalnych odbierany popiół denny jest przesiewany, a wydzielona mączka zawracana jest do paleniska fluidalnego.

Nadziarno zazwyczaj stanowi spiek glinokrzemianowy, spełniający wymagania na kruszywa spiekane o właściwościach kruszyw lekkich lub średnich [16,17]. Ilość wydzielanego kruszywa stanowi zazwyczaj 15 do 30% ilości popiołów fluidalnych.

Rozwiązanie takie jest również bardzo korzystne dla elektrowni, nie tylko z tytułu odzysku odpadu,

ale również z wyeliminowania kłopotliwych popiołów dennych w transporcie pneumatycznym.

Dokruszanie zdeponowanych suspensji popiołowo-wodnych

Technologia wytwarzania, transportu i składowania popiołów w postaci silnie zagęszczonej pulpy, niewydzielającej wody nadmiarowej, pozwala na szybkie jej zeskalenie [27]. Zdeponowana pulpa z popiołów fluidalnych, zawierająca zhydratyzowane związki wapnia, zazwyczaj już po 24 godzinach jest konsystencji stałej, ulegającej dalszemu zeskaleniu (głównie karbonizacji).

Wymieniona technologia została zastosowana w elektrowni na Florydzie do składowania popiołów fluidalnych i wytwarzania kruszywa drogowego [18,19].

Znany jest również patent na wytwarzanie materiału podsadzkowego poprzez sporządzanie pulpy popiołowo-wodnej, ewentualnie z dodatkiem z cementu, rozlewanej na płaskie powierzchnie i po utwardzeniu podlegającej rozkruszaniu oraz klasyfikacji ziarnowej, zgodnie z wymogami zastosowania.

Granulowanie pylastych i drobnoziarnistych popiołów fluidalnych

W procesie odśrodkowego zwilżania pyłów dochodzi do zjawiska upakowania ziaren i tworzenia rozrastających się aglomeratów, prowadzących do tworzenia granul (granulatów) o zróżnicowanych średnicach i najczęściej zbliżonych swoim kształtem do kul. Środek zwilżający (w przypadku popiołów woda) stanowi źródło sił adhezyjnych i tworzenia otoczek wokół ziaren oraz ich sklejanie. Właściwy stosunek środka nawilżającego do materiału aglomerowanego i występowanie składników chemicznie aktywnych (CaO, Ca-

SO₄·0,5H₂O) prowadzi nie tylko do zachodzenia aglomeracji, ale jednocześnie do utrwalania (zeskalania) powstałych granul [20].

Zachodzące reakcje uwodnienia działają w pierwszej kolejności jako lepiszcze dla ziaren popiołów, a następnie jako spoiwo procesów scalania. Natomiast, powstały wodorotlenek wapnia „po spełnieniu roli spoiwa” ulegając reakcji karbonizacji z dwutlenkiem węgla tworzy kalcyt, utrwalając wewnętrzną strukturę scalanych ziaren. Z tych to względów ważnym jest proces ich sezonowania powodujący wzrost wytrzymałości mechanicznej tworzyw. Dłuższe sezonowanie może prowadzić także do zachodzenia reakcji pucolanowych z glinokrzemianami zawartymi w popiołach, dodatkowo utwardzającej tworzywa popiołowe. Właściwości fizykochemiczne i mechaniczne granulatów mogą być dodatkowo regulowane poprzez dozowanie spoiw (cement, wapno palone itp.) do wsadu lub na powierzchnię otrzymywanych granul (pudrowanie).

Schemat technologiczny instalacji granulowania pylastych i drobnoziarnistych popiołów ilustruje rysunek 3. Proces granulowania popiołów lotnych najczęściej jest prowadzony w granulacjach talerzowych, w mniejszym stopniu w granulacjach bębnowych. W ostatnich latach coraz częściej do granulowania stosowane są mieszalniki intensywnego działania. Stosowanie mieszalników intensywnego mieszania podyktowane jest dużą ich wydajnością (nawet 10-ciokrotną w przeliczeniu na jednostkę mocy lub masę granulatorów talerzowych), ale niestety najczęściej otrzymywany granul charakteryzuje się mniejszą wytrzymałością mechaniczną i dość nieregularnym kształtem – rysunek 4.

Zdobyte doświadczenia przy granulowaniu, wskazują na celowość ujednoczenia ich składu ziarnowego popiołów fluidalnych, z tendencją tworzenia stosu ziarnowego. Przy takim założeniu, popiół denny i w zależności od udziału i uziarnienia popiołu odbieranego z ciągu konwencyjnego (przed elektrofiltrami) nieodzowne jest ich domielanie. W przypadkach, kiedy do dyspozycji posiadamy mieszaniny popiołu dennego z popiołem lotnym, cała mieszanina musi podlegać domielaniu, co najczęściej jest również korzystnym dla wytrzymałości mechanicznej granulatu [20]. Wykonane badania potwierdzają możliwość samowiązania się popiołów fluidalnych, co oznacza, że przy odpowiedniej obróbce popiołów fluidalnych i dodawaniu wody będą zachodziły procesy ich aglomeracji, prowadzące do tworzenia granulatu z popiołów fluidalnych.

W oparciu o dokonywane badania nad granulowaniem popiołów lotnych opracowano również technologię granulowania mieszanin produktów odsiarczenia spalin z popiołami lotnymi [21] oraz granulowania odpadów górniczych z popiołami fluidalnymi [22], jako materiałów bezpiecznych do składowania w środowi-

sku i ew. przyszłościowego wykorzystania jako odpowiedników mas ziemnych i kruszyw naturalnych. Jak już wcześniej wspomniano, do wytwarzania kruszywa budowlanego (Stargran), zastosowano proces granulowania popiołów fluidalnych i ich naparzenie [23].

Brykietowanie pylastych i drobnoziarnistych popiołów fluidalnych

Do zestalania/zeskalania pylastych popiołów fluidalnych i wytwarzania z nich kruszyw z powodzeniem można stosować proces brykietowania [24,25]. Praktycznie został zastosowany w niemieckiej energetyce dla zagospodarowania niezagospodarowanego reagentu [29].

Z pośród zalet stosowania brykieciarek należy wymienić duże ich wydajności jednostkowe oraz możliwości regulowania kształtów brykietów i łatwe przystosowanie ich do wymogów użytkowników – rysunek 4. Procesy brykietowania należą do stosunkowo drogiej technologii zeskalania materiałów pylastych i drobnoziarnistych. Zazwyczaj wybór technologii brykietowania podyktowany jest wysokimi wymogami na produkt brykietowania. Prezentowane wyniki badań brykietów z popiołów lotnych wykazały wysoką ich wytrzymałość na ściskanie i potencjalną przydatność jako kruszywa budowlane [25]. Instalacje do brykietowania są podobne do instalacji granulowania z tym, że granulatory zastępowane są brykieciarkami – rysunek 3, większych natomiast zmian wymaga technologia przygotowania wsadu.

Podsumowanie

W porównaniu do większości popiołów lotnych i żużli (popiołów dennych) z procesów spalania węgla w paleniskach warstwowych (rusztowych) i pyłowych, popioły fluidalne wyróżniają się zawartością: CaO, CaSO₄, CaSO₄·0,5H₂O i CaCO₃. W zależności od ilościowego udziału składników, popioły fluidalne uzyskują adekwatne właściwości fizyczne i chemiczne, interesujące z punktu widzenia ich wykorzystania/zagospodarowania.

Popioły fluidalne z wodą i produktami ich hydrolizy oraz zachodzącymi reakcjami hydraulicznymi i pucolanowymi prowadzą do zeskalania różnych mieszanek materiałów, jak również mogą powodować samozwiązanie popiołów prowadzące do ich petryfikacji.

Oprócz możliwości wykorzystania chemicznie aktywnych składników popiołów fluidalnych znane są i częściowo wdrożone metody ich klasyfikacji ziarnowej dla wydzielania kruszyw i koncentratów wapniowych oraz stosowanie ich do odwadniania i stabilizacji silnie nawodnionych, trudnych do odwodnienia mułów (szlamów) i emulsji wodno-olejowych.

Badania popiołów fluidalnych nie tylko potwierdziły ich specyficzny skład i właściwości, ale również

przyczyniły się do uzyskania szeregu aprobat i masowego ich zastosowania w realizacji budowy autostrad i dróg; budowy i wzmocnienia obwałowań rzek, wzmocnienia konstrukcji i rekultywacji składowisk odpadów górniczych oraz wzmocnienia i uszczelniania (izolowania) wyrobisk górniczych.

Popioły fluidalne z bieżącej produkcji stosowane są w postaci spoiw, mieszanin spoiwowo-kruszywowych oraz mieszanin o specjalnym przeznaczeniu. Zdeponowane popioły lotne na składowiskach, nadają się także, jako zamiennik mas ziemnych oraz jako składnik do korygowania składu ziarnowego i wilgotności mieszanek.

Stan zagospodarowania popiołów fluidalnych zależy w dużym stopniu od aktualnego rozwoju gospodarki i zmieniających się potrzeb surowcowych i materiałowych. Problemy racjonalnego zagospodarowania popiołów fluidalnych się piętrzą w miarę spadku budownictwa inżynierskiego, spadku wydobycia węgla itd. Opracowanie nowych i intensyfikacja niektórych dotychczasowych kierunków wykorzystania popiołów fluidalnych staje się jednym z ważnych przedsięwzięć gospodarczych.

Niezagospodarowane popioły fluidalne mogą ujemnie oddziaływać na środowisko, gdyż łatwo ulegają

erozji powietrznej i wodnej zanieczyszczając atmosferę, wody i gleby.

Rozwiązaniem tych sprzecznych sytuacji może być zmiana struktury pylastej i drobnoziarnistej popiołów fluidalnych w struktury scalone, zeskalone. Doświadczenia krajowe i zagraniczne, wskazują na możliwości praktycznego zastosowania następujących technologii:

- selektywnego wydzielania frakcji kruszywowych z popiołów dennych;
- dokruszania zdeponowanych suspensji (zawiesin) popiołowo-wodnych i klasyfikacji ziarnowej otrzymanego rumoszu;
- granulowania pylastych i drobnoziarnistych popiołów fluidalnych;
- brykietowania pylastych i drobnoziarnistych popiołów fluidalnych.

Dotychczasowe badania i wdrożenia zeskalania popiołów fluidalnych przeznaczone były/są do ograniczenia/wyeliminowania ich pylenia (erozja wietrzna) i wymywania składników rozpuszczalnych w wodzie (erozja wodna). Aktualne prace zmierzają do nadania im nowych/dodatkových właściwości, umożliwiających ich zastosowanie jako kruszywa sztucznego oraz tworzenia magazynów przyszłościowych surowców.

Literatura – References

1. Ćwiela J.: Kotły Foster Wheeler'a do spalania biomasy – aktualny stan i perspektywy rozwojowe. Forum Technologii w Energetyce – Spalanie Biomasy. Bełchatów, 27–28.10.2011
2. Elektrownia Turów – będzie mniej emisji tlenków siarki. PGE GiEK SA. EiP on line. Aktualności, lipiec 10.2014
3. Yabing Jiang, Muh-Cheng M. Wu, Qingfa Su, Maoyuan Liu, Chiqian Lin: Dry CFB-FGD by-product utilization – International Prospectives. 2011 World of Coal Ash (WOCA) Conference – May 9–12 in Denver, Co. USA
4. Kabała J., Listkiewicz J.: Aktywowane i nieprzetworzone popioły lotne z kotłów fluidalnych Elektrowni Turów SA w drogownictwie. Sem. Tech. „Popioły w Drogownictwie. Licheń Stary 10–12 grudnia 2003
5. Giergiczny A.: Rola popiołów lotnych wapniowych i krzemionkowych w kształtowaniu właściwości spoiw budowlanych i tworzyw cementowych. Politechnika Krakowska. Kraków 2006
6. Borodula W.A., Winogradow Ł.M.: Sziganie twiordowo topliwa w pseudoożiżenoi słoje. Nauka i Tiechnika. Mińsk 1980
7. Glinicki M.A.: Zastosowanie aktywowanego popiołu lotnego z kotłów o spalaniu fluidalnym Flubet® jako dodatku do betonów. <http://www.lubanta.com.pl>
8. Szczygielski T., Hycnar J.J., Becker Z.: Popioły fluidalne. PU UPS. Warszawa 2011
9. Szczygielski T.: Przyczyunki do zielonej geotechniki. Gdańsk 14.06.2011
10. Bulewicz E.,M., Dudek K., Góra D.: Własności popiołów z palenisk fluidalnych – wpływ prehydratacji. Ochrona Powietrza i Problemy Odpadów 1999, nr 4
11. Rajczyk K.: Popioły lotne z kotłów fluidalnych możliwość ich uszlachetniania. Opole 2012
12. Nasypy dróg dojazdowych do Mostu Północnego w Warszawie. Ekotech-Centrum. Warszaw 2010
13. Popioły fluidalne w praktyce gospodarczej firmy Ekotech-Centrum. Warszawa 15.09. 2011
14. Wróbel J., Fraś A., Przysaś R., Hycnar J.J., Tora B.: Uboczne produkty wzbogacania węgla źródłem paliw i kruszyw. Karbo 2013, nr 3
15. Sposób otrzymywania stałej mieszanki paliwowe. Patent 217074; 2009.10.26
16. Gawęda A., Walkowicz J., Teper E.: Cechy petrograficzno-geochemiczne popiołów dennych z palenisk fluidalnych oraz możliwości ich wykorzystania. Międzynarodowa Konferencja „Popioły z Energetyki”. Sopot 24-26 października 2012
17. Gawęda A., Walkowicz J., Szopa K., Szwajda P., Krzykowski T.: Zastosowanie praktyczne popiołów dennych z kotła fluidalnego elektrowni „Łagisza” – spojrzenie z dystansu. Międzynarodowa Konferencja „Popioły z Energetyki”. Warszawa, 23–25 października 2013
18. Jackson N.M., Mack R., Schulz S., Malek M.: Pavement subgrade stabilization and construction using bed and fly ash. 2007 World of Coal Ash (WOCA), May 7-10, Northern Kentucky, USA
19. Jackson N.M., Schultz, S., and Schopp, L., "Blended CFB Ash and Limestone Base Course," 2009 World of Coal Ash (WOCA), May 4-7, Lexington, Ky, USA
20. Hycnar J.J.: Czynniki wpływające na właściwości fizykochemiczne i użytkowe stałych produktów spalania paliw w paleniskach fluidalnych. Wyd. Górnicze. Katowice 2006
21. Hycnar J.: Storage and utilization of solid flue gas desulphurization byproduct. Seminar on Impact of Atmospheric Protection Measures on Thermal Power Stations. ON. Essen, 1988 September 19-21

22. Hycnar J.J., Fraś A., Przysaś R., Józefiak T., Baic I.: Zastosowanie popiołów fluidalnych do granulowania mułów węglowych. P&B 2012, nr 2
23. Jarema-Suchorowska S.: Wyniki prac Energopomiaru nad granulacją talerzową odpadów przemysłowych. Energetyka 2001, nr 10
24. Borowski G.: Wykorzystanie brykietowania do zagospodarowania odpadów. Lublin 2011
25. Hycnar J.J.: Stan i perspektywy zagospodarowania produktów poreakcyjnych z odsiarczania spalin za pomocą związków wapnia. Energetyka 1991, nr 6
26. Wróbel J., Fraś A., Przysaś R., Hycnar J.J., Tora B. 2013. By-products of enrichment of coal as a source of fuels and aggregates. In: XVII International Coal Preparation Congress, 1–6 October 2013, Istanbul, Turkey.
27. Hycnar J.J.: Własności fizykochemiczne suspensji popiołowo-wodnych. Energetyka 1995, nr 1
28. Tora B.: Niekonwencjonalne metody wykorzystania odpadów przemysłowych. Wyd. AGH. Kraków 2013
29. Hycnar J.J., Szczygielski T., Kornacki A.: Popioły fluidalne jako składnik mieszanin inżynierskich. Międzynarodowa Konferencja „Popioły z Energetyki” Zakopane 22-24 października 2014
30. Smółka-Danielowska D., Gawęda A., Walkowicz J., Gwóźdź T.: Możliwości wykorzystania wybranych frakcji popiołu fluidalnego na przykładzie Elektrowni „Łagisza” w Będzinie. Międzynarodowa Konferencja „Popioły z Energetyki” Zakopane 22-24 października 2014

Fluidal ashes – properties and application

Technology of fluidal combustion creates ashes which differ significantly on ones created in conventional boilers. The main feature of fluidal ashes is presence of products of exhaust desulfurization and of not used sorbent in addition to significantly different mineralogical composition of aluminosilicates occurring from significantly lower combustion heat. The fluidal ash has many interesting properties from which its relatively big chemical activity is the most significant. While many potentially promising areas of applying these ashes still wait for development it seems important, still storing its significant amount, to keep possibilities of future recovery and application of stored ashes. The final report analyzes several such possibilities with chosen examples. Summing up, the investigations conducted so far were concentrated main

Key words: fluidal ashes, aluminosilicates, fluidal combustion